

ความเลือกจำเพาะของออกซิเดชันของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว
ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะสเทียเรต

นางสาวจุฬาลักษณ์ พันธุ์น้อย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-2002-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SELECTIVITY OF THE OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS
CATALYZED BY METAL STEARATES



Miss Julaluk Phunnoi

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2004
ISBN 974-53-2002-1

จุฬาลักษณ์ พันธุ์น้อย : ความเลือกจำเพาะของออกซิเดชันของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่เร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะสเตียเรต (SELECTIVITY OF THE OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS CATALYZED BY METAL STEARATES)

อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.วรินทร์ ชวศิริ, จำนวนหน้า 52 หน้า ISBN 947-53-2002-1

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว โดยใช้โลหะสเตียเรตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง ปัจจัยที่มีผลต่อการเลือกจำเพาะของปฏิกิริยา ได้แก่ ชนิดของโลหะสเตียเรต ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิด ความเคาะ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและ TBHP จากการศึกษาพบว่า โครเมียม(III) สเตียเรตสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและให้ความเลือกจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาสูง เมื่อใช้ไซโคลเฮกเซนเป็นสารตั้งแบบจะได้ไซโคลเฮกซาโนนเป็นผลิตภัณฑ์หลักในปริมาณสูงและมีความเลือกจำเพาะที่ดีเยี่ยม ออกซิเดชันของเทอร์เทียริบิวทิลไซโคลเฮกเซนและเมทิลไซโคลเฮกเซนแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า หมู่แทนที่บนวงไซโคลเฮกเซนเป็นตัวกำหนดตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาชอบเกิดที่ตำแหน่งที่ 3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของนอ้มัลเฮกเซนให้ผลิตภัณฑ์หลักในตำแหน่งที่ 2 และ 3 โดยไม่พบผลิตภัณฑ์ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 สำหรับแอดาเมนเทนเกิดปฏิกิริยาอย่างเลือกจำเพาะไปเป็น 1-แอดาเมนทานอล การศึกษาผลของตัวจับปฏิกิริยา (คาร์บอน เทตระคลอไรด์และโบรโมไทรคลอโรมีเทน) และตัวรีดิวซ์ (ไทรเฟนิลฟอสฟิน) เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของระบบเชื่อว่ากลไกของการเกิดปฏิกิริยาเกิดผ่านฟรีเรดิคัล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....

ปีการศึกษา.....2547.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4572261923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
 KEY WORD: SELECTIVITY/ OXIDATION/ METAL STEARATES

JULALUK PHUNNOI: SELECTIVITY OF THE OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS CATALYZED BY METAL STEARATES. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI, Ph.D.; 52 pp. ISBN 947-53-2002-1

This work focuses on the study of the selective oxidation of saturated hydrocarbons using metal stearates as catalysts under mild conditions. The parameters that had an influence on the selectivity of reaction included types of metal stearates, bicatalyst, tricatalyst, steric hindrance and amount of catalyst and TBHP. Cr(III) stearate was found to be the most effective catalyst, giving high selectivity. Cyclohexane was utilized a chemical model providing cyclohexanone as major product with high yield and excellent selectivity. The oxidation of *tert*-butylcyclohexane and methylcyclohexane manifestly displayed that the size of substituent on cyclohexane ring stipulated the position for the reaction. The reaction preferentially took place at 3-position. The oxidation of *n*-hexane gave the main product taken place at 2-position and 3-position without any sign of products occurred at primary carbons. For adamantane, the oxidation was selectively transformed to 1-adamantanol. The study on the effect of trapping agents (carbon tetrachloride and bromotrichloromethane) and reducing agent (triphenylphosphine) led to the postulation of the mechanistic pathway of the studied system, which the mechanism for this system was believed to undergo *via* a free radical pathway.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature...Julaluk..

Academic year....2004.....

Advisor's signature.....W.Chawasiri

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express sincere thanks to her advisor, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for his encouraging guidance, supervision and helpful suggestions throughout this research. In addition, the author also wishes to express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tanayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Associate Professor Dr. Thawatchai Tuntulani and Assistant Professor Dr. Polkit Sangvanich serving as the chairman and members of her thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments.

The author is also thankful for financial supports to fulfill this study and provision of experimental facilities from the Department of Chemistry and the Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of science, Chulalongkorn University. The Natural Product Research Unit is acknowledged for permission to use some equipment.

Finally, the author would like to express her gratitude to her family members for their inspiration, understanding, great support and encouragement throughout the entire study.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF FIGURES	x
LIST OF TABLES	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Classification of catalysts.....	1
1.1.1 Comparison of homogeneous and heterogenous catalysts	2
1.1.2 The oxidation of alkanes in the presence of metal compounds.....	4
1.1.3 Participation of transition metal ion and complexes in the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen	4
1.2 Chain mechanisms of oxidation of alkanes.....	5
1.3 Cyclohexane oxidation.....	6
1.4 Product selectivity	10
1.5 Literature review on the oxidation of saturated hydrocarbon	10
1.6 The goal of this research	13
CHAPTER II EXPERIMENTAL	14
2.1 General procedure	14
2.2 Instrumentation.....	14
2.3 Chemicals.....	14
2.4 Syntheses.....	15

2.4.2.1 Syntheses of 3- <i>tert</i> -butylcyclohexanone.....	15
2.4.2.2 Syntheses of 2-, 3- and 4- <i>tert</i> -butylcyclohexanol	16
2.4.2.3 Syntheses of 2- and 3-hexanol	16
2.4.2.4 Syntheses of cyclohexyl acetate.....	17
2.5 The general procedure for the oxidation of hydrocarbons	17
2.6 Chemoselectivity study for cyclohexane oxidation	17
2.6.1 Effect of metal stearate complexes.....	17
2.6.2 Effect of bi- and tri- catalysts	18
2.7 Kinetic study on the reaction rate on cyclohexane oxidation.....	18
2.8 The effect of amount of Co(II)stearate oxidation of cyclohexane	18
2.9 The oxidation reaction of other selected organic substrates.....	18
2.10 Effect of additives.....	18
2.11 Regioselectivity study	19
2.12 The effect of amount of <i>tert</i> -butylhydroperoxide on the Cr(III)stearate oxidation of <i>n</i> -hexane.....	19
2.13 The study of adamantane oxidation catalyzed by co-catalyst of metal stearate complexes.....	19
2.14 The oxidation of cyclohexane catalyzed by Cr(III)stearate in the large scale.....	19
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	20
3.1 Syntheses and identification of metal stearate complexes.....	20
3.2 Chemoselectivity study on cyclohexane oxidation	21
3.2.1 Effect of metal stearate complexes.....	21
3.2.2 Effect of bi- and tri- catalysts.....	23
3.2.2.1 Effect of the ratio of bicatalysts.....	23
3.2.2.2 Effect of type of bicatalysts.....	24
3.2.2.3 Effect of tricatalysts.....	26

3.3 Kinetic study on the reaction rate of cyclohexane oxidation.....	27
3.4 The effect of amount of Co(II)stearate on the oxidation of cyclohexane	28
3.5 The oxidation reaction of other selected organic substrates	29
3.6 Effect of additives	30
3.6.1 Effect of CCl ₄	30
3.6.2 Effect of BrCCl ₃	32
3.7 Regioselectivity study	34
3.7.1 The oxidation of <i>tert</i> -butylcyclohexane.....	34
3.7.2 The oxidation of methylcyclohexane.....	35
3.7.3 The oxidation of <i>n</i> -hexane.....	36
3.7.3.1 The effect of the amount of TBHP on Cr(III) stearate oxidation of <i>n</i> -hexane.....	38
3.7.4 The oxidation of adamantane.....	38
3.7.4.1 The study of adamantane oxidation catalyzed by bicatalysts of metal stearate complexes.....	40
3.8 The oxidation of cyclohexane catalyzed by Cr(III)stearate in the large scale.....	41
3.9 The kinetic study on cyclohexane oxidation catalyzed by Cr(III) stearate in the presence of triphenylphosphine.....	41
3.10 The proposed mechanistic pathway for Cr(III) stearate catalyzed on cyclohexane oxidation.....	43
CHAPTER IV CONCLUSION.....	45
REFERENCES	47
VITA.....	52

LIST OF FIGURES

Figures	Page
3.1 The IR spectrum of Cr(III) stearate	21
3.2 The effect of metal stearate on cyclohexane oxidation	22
3.3 The effect of bicatalysts on cyclohexane oxidation	25
3.4 The effect of tricatalysts on cyclohexane oxidation	26
3.5 Kinetic analysis of cyclohexane catalyzed by Cr(III) and Co(II) stearate and Cr:Co (3:1) system.....	27
3.6 The oxidation of cyclohexane catalyzed by Co(II) stearate.....	29
3.7 The effect of CCl ₄ on the oxidation of cyclohexane.....	31
3.8 The effect of BrCCl ₃ on the oxidation of cyclohexane.....	33



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Tables	Page
1.1 Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts.....	3
3.1 The effect of metal stearates on cyclohexane oxidation	22
3.2 The effect of the ratio of bicatalyst on cyclohexane oxidation	23
3.3 The effect of bicatalysts on cyclohexane oxidation	24
3.4 The effect of tricatalysts on cyclohexane oxidation	26
3.5 The oxidation of cyclohexane catalyzed by Co(II) stearate	28
3.6 Chromium(III) stearate-catalyzed oxidation reaction of cyclohexanone cyclohexyl acetate and cyclohexanol	30
3.7 Effect of CCl ₄ on the oxidation of cyclohexane	31
3.8 Effect of BrCCl ₃ on the oxidation of cyclohexane	33
3.9 The oxidation of <i>tert</i> -butylcyclohexane catalyzed by Cr(III) stearate	35
3.10 The oxidation of methylcyclohexane catalyzed by Cr(III) stearate	36
3.11 The oxidation of <i>n</i> -hexane catalyzed by various metal stearates	37
3.12 The effect of the amount of TBHP in <i>n</i> -hexane oxidation	38
3.13 The oxidation of adamantane catalyzed by various metal stearates	39
3.14 The oxidation of adamantane catalyzed by bicatalysts	40
3.15 The oxidation of cyclohexane in the large scale	41
3.16 The kinetic study of the effect of PPh ₃ on cyclohexane oxidation.....	42

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Schemes	Page
1.1 Classification of catalysts.....	2
3.1 The proposed conceptual mechanism on cyclohexane oxidation upon the addition of CCl_4	32
3.2 The proposed conceptual mechanism on cyclohexane oxidation upon the addition of PPh_3	42
3.3 The proposed mechanism on the oxidation cyclohexane catalyzed by Cr(III) stearate using TBHP as oxidant.....	44



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

Fig	figure
°C	degree Celsius
mmol	millimole
mL	milliliter (s)
GC	gas chromatography
NMR	nuclear magnetic resonance
IR	infrared
g	gram (s)
min	minute (s)
hr	hour (s)
cm ⁻¹	unit of wavenumber
<i>J</i>	coupling constant
m	multiplet (NMR)
d	doublet (NMR)
s	singlet (NMR)
t	triplet (NMR)
m.p.	melting point
lit	literature
-one	cyclohexanone
-ol	cyclohexanol
-Br	bromocyclohexane
-Cl	chlorocyclohexane
TBHP	tert-butylhydroperoxide

%	percentage
atm	atmosphere
b	broad
s	sharp
bpy	2,2'-bipyridine
dmpa	<i>N,N</i> -dimethylpicolylamine
dmgly	<i>N,N</i> -dimethylglycinate



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย