เบนซิลิกออกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโครเมียมคาร์บอกซิเลต

นางสาว สิริวรรณ อัสวะวิสิทธิ์ชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2705-4

SELECTIVE BENZYLIC OXIDATION CATALYZED BY CHROMIUM CARBOXYLATE COMPLEXES

Miss Siriwan Asavavisitchai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2002

ISBN 974-17-2705-4

Thesis Title	Selective Benzylic Oxidation Catalyzed by Chromium Carboxylate Complexes
By	Miss Siriwan Asavavisitchai
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph. D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member
(Professor Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Member
(Aticha Chaisuwan, Ph. D.)

สิริวรรณ อัสวะวิสิทธิ์ชัย : เบนซิลิกออกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโครเมียมคาร์บอกซิเลต (SELECTIVE BENZYLIC OXIDATION CATALYZED BY CHROMIUM CARBOXYLATE COMPLEXES) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. วรินทร ชวศิริ 70 หน้า. ISBN 974-17-2705-4

จากการทดสอบสารประกอบเชิงซ้อนโครเมียมคาร์บอกซิเลตเบื้องต้น พบว่า โครเมียมสเตียเรทสามารถเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเอทิลเบนซีนเป็นแอซิโทฟีโนนได้ในปริมาณสูงและมีความเลือกจำเพาะดีมาก ได้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบเบนซิลิกเมทิลีน ได้แก่ ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย ตัวออกซิแดนท์ สารเติมแต่ง เวลา และอุณหภูมิ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม สารประกอบเบนซิลิกเมทิลีนที่เลือกมาศึกษา เช่น นอร์มัลพรอพิลเบนซีน นอร์มัลบิวทิลเบนซีน นอร์มัลเพนทิลเบนซีน เบนซิลแอลกอฮอล์ เบนซาลดีไฮด์ เททระลิน แซนทีน แอเซแนฟทีน ไดเบนซิลอีเทอร์ เบนซิลเฮกซิลอีเทอร์ เบนซิลแอซีเทต เอทิล 4-เอทิลเบนโซเอต เอทิลเฟนิลแอซีเทต 1-โบรโม-2-เอทิลเบนซีน 1-เอทิล-2-ไนโทรเบนซีน และ กรด 4-เอทิลเบนโซอิก สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบคาร์บอนิลที่สอดคล้องกันได้ในปริมาณสูง ตัวอย่างที่เด่นชัดคือการเปลี่ยนรูปของ 1,2,3,4-เททระไฮโดรควิโนลินในรูปเอไมด์ของกรดพิวาลิกและเอทิล เฟนิลแอซีเทต ไปเป็นสารประกอบคีโทนที่สอดคล้องกัน ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ได้พัฒนาขึ้นนี้เชื่อว่าเกิดผ่านกระบวนการฟรีแรดิคัล

หลักสูตร...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา .....2545..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4472448923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: CHROMIUM CATALYST / OXIDATION / BENZYLIC METHYLENE COMPOUNDS
SIRIWAN ASAVAVISITCHAI : SELECTIVE BENZYLIC OXIDATION CATALYZED BY CHROMIUM CARBOXYLATE COMPLEXES. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI, Ph.D.; 70 pp. ISBN 974-17-2705-4

Screening for chromium carboxylate complexes disclosed that chromium(III) stearate coupled with TBHP could catalyze the transformation of ethylbenzene to acetophenone in high yield with excellent selectivity. The optimum conditions for the oxidation of benzylic methylene compounds including amount and type of catalyst, solvents, oxidants, additive, reaction time and reaction temperature were conducted. Under optimum conditions, selected benzylic methylene compounds: *n*-propylbenzene, *n*-butylbenzene, *n*-pentylbenzene, benzyl alcohol, benzaldehyde, tetralin, xanthene, acenaphthene, dibenzyl ether, benzyl hexyl ether, benzyl acetate, ethyl 4-ethylbenzoate, ethyl phenylacetate, 1-bromo-2-ethylbenzene, 1-ethyl-2-nitrobenzene and 4-ethylbenzoic acid could be converted to the corresponding carbonyl compounds in high yield. Particularly, the transformation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (as amide of pivalic acid) and ethyl phenylacetate to the corresponding keto compounds were among prominent instances. This developed oxidation reaction was believed to undergo *via* free radical process.

Program...Petrochemistry and Polymer Science... Student's signature...Siriwan.....
Field of study...Petrochemistry and Polymer Science... Advisor's signature...W. Chavasiri.....
Academic year.....2002..... Co-advisor's signature...

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for providing valuable advice, encouragement and assistance throughout the course of this research. In addition, the author also wishes to express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Professor Dr. Padet Sidisunthorn, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Dr. Aticha Chaisuwan, serving as the chairman and members of her thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments.

Appreciation is also extended to the Department of Chemistry and Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for granting financial support to fulfill this study and providing experimental facilities. Especially, Natural Products Research Unit and Materials Chemistry and Catalysis Research Unit are acknowledged for permitting to use some equipments.

Further acknowledgement is extended to her friends for their help and encouragement during her graduate studies. Finally, the author is very appreciate to her family members and her best friends whose names are not mentioned for their love, assistance, understanding, encouragement and social support throughtout her entire education. Without them, the author would never achieve this goal.

CONTENTS

Page

CONTENTS (CONTINUED)

Page

CONTENTS (CONTINUED)

Page

LIST OF FIGURES

Page

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES (CONTINUED)

Page

LIST OF SCHEMES

Page

LIST OF ABBREVIATIONS

b.p.	=	Boiling point
°C	=	Degree Celsius
cm^{-1}	=	Unit of wave number
^{13}C NMR	=	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
$Cr(acac)_3$	=	Chromium(III) acetylacetonate
$Cr(b)_3$	=	Chromium(III) behenate
$Cr(n)_3$	=	Chromium(III) naphthenate
$Cr(p)_3$	=	Chromium(III) palmitate
$Cr(st)_3$	=	Chromium(III) stearate
d	=	Doublet (NMR)
dd	=	Doublets of doublet (NMR)
dt	=	Doublets of triplet (NMR)
g	=	Gram (s)
^{1}H NMR	=	Proton Nuclear Magnetic Resonance
hr	=	Hour (s)
Hz	=	Hertz (NMR)
IR	=	Infrared
J	=	Coupling constant
Kg	=	Kilogram (s)
lit	=	Literature
m	=	Multiplet (NMR)
min	=	Minute(s)
mL	=	Milliliter (s)
mmol	=	Millimole
m.p.	=	Melting point
MW	=	Molecular weight
ND	=	Non determined
No.	=	Number
ppm	=	Part per million

LIST OF ABBREVIATIONS (CONTINUED)

q	=	Quartet (NMR)
qin	=	Quintet (NMR)
R_f	=	Retarding factor in chromatography
s	=	Singlet (NMR)
S	=	Strong (IR)
t	=	Triplet (NMR)
TLC	=	Thin Layer Chromatography
w	=	Weak (IR)
δ	=	Chemical shift