

เอพอกซิเดชันของแอลคีนที่เร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์คาลิกซ์[4]ไพร์โรล



นางสาวยุพา ตั้งสากด

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

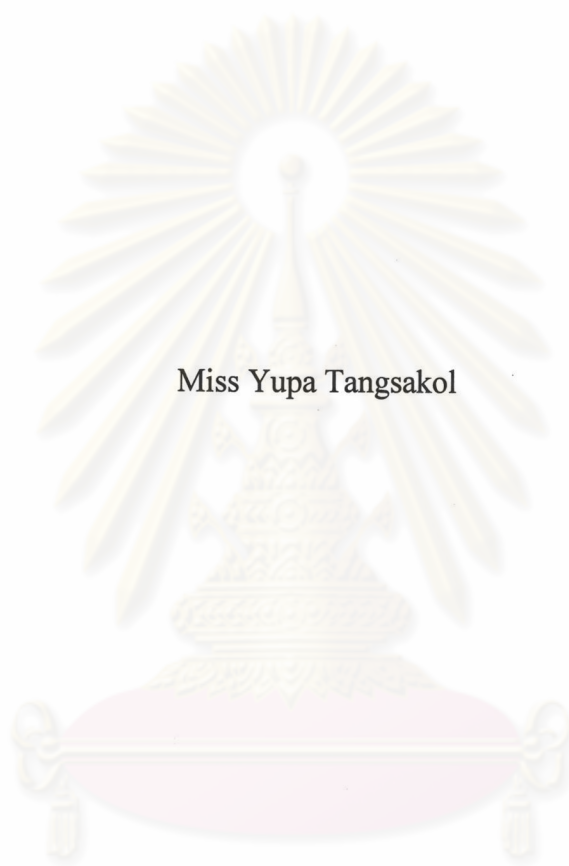
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2885-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EPOXIDATION OF ALKENES CATALYZED BY COBALT CALIX[4]PYRROLE
COMPLEXES



Miss Yupa Tangsakol

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 974-17-2885-9

ยูพา ตั้งสากล: เอพอกซิเดชันของแอลคีนที่เร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์
 คาลิกซ์[4]ไพร์โรล (EPOXIDATION OF ALKENES CATALYZED BY COBALT
 CALIX[4] PYRROLE COMPLEXES) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. วรินทร์ ชวศิริ; 85 หน้า.
 ISBN 974-17-2885-9.

งานวิจัยนี้ศึกษาระบบเอพอกซิเดชันใหม่ที่ได้พัฒนาขึ้นโดยใช้โคบอลต์คาลิกซ์[4]ไพร์โรล
 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีแอลดีไฮด์/ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ เลือกใช้ไซโคลเฮกซีนเป็นสาร
 ดันแบบในการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสม ได้สังเคราะห์ลิแกนด์คาลิกซ์[4]ไพร์โรล 6 ชนิด ได้นำ
 ลิแกนด์ที่ได้วิเคราะห์โครงสร้างอย่างดีมาเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนกับเกลือโคบอลต์(II) จาก
 การศึกษาพบว่าสารประกอบโลหะเชิงซ้อน มีโซ-เททระคิส (4-เมทอกซีเฟนิล)- เททระเมทิลคาลิกซ์
 [4]ไพร์โรลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพดีที่สุด โดยให้ผลิตภัณฑ์เอพอกไซด์มากกว่า 80
 เปอร์เซ็นต์ภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง ได้ศึกษาผลของชนิดและปริมาณของตัวทำละลาย ชนิดตัว
 ออกซิไดซ์ ปริมาณของตัวทำละลายและปริมาณของแอลดีไฮด์ต่อปฏิกิริยาเอพอกซิเดชัน นอกจากนี้
 ได้พัฒนาระบบเอพอกซิเดชันสำหรับแอลคีนกลุ่มอื่น เช่น แอลิฟาติกแอลคีน ได้แก่ 1-โคเคซิน,
 แทรนส์-2-เฮกซีน-1-ออล, แอโรมาติกที่มีพันธะคู่ เช่น สไตรีน แอลฟาเมทิลสไตรีน และโมโนเทอร์
 ฟีน เช่น แอลฟาเทอไพนีน, แกมมาเทอไพนีน, R-(+)- และ S-(-)-ลิโมนีน ได้ศึกษาปฏิกิริยา
 เอพอกซิเดชันของ 4-ไวนิลไซโคลเฮกซีนในแง่ regioselectivity ของระบบ กลไกการเกิดปฏิกิริยา
 เอพอกซิเดชันของแอลคีนได้รับการยืนยันว่าเกิดผ่านอนุมูลอิสระและให้กรด 2-เอทิลบิวทาโนอิก
 เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร...ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่อนิติ.....
 สาขาวิชา...ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ปีการศึกษา ..2545.....

4372376223 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: EPOXIDATION / ALKENE / CALIX[4]PYRROLE

YUPA TANGSAKOL : EPOXIDATION OF ALKENES CATALYZED BY COBALT CALIX[4]PYRROLE COMPLEXES. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI, Ph.D., 85 pp. ISBN 974-17-2885-9.

This work described the new developed epoxidation system utilizing of cobalt(II) calix[4]pyrrole as a catalyst in the presence of aldehyde/oxygen as an oxidant. Cyclohexene as a model was employed for condition optimization. Six calix[4]pyrroles ligands were synthesized. The well characterized ligands were complexed with Co(II) salts. It was found that *meso*-tetrakis (4-methoxyphenyl)-tetramethyl calix[4]pyrrole provided the best performance to provide the corresponding epoxide in high yields (>80% yield) under mild conditions. The parameters affected the epoxidation including type of solvents, type of oxidant, amount of solvent and amount of aldehyde. In addition, this epoxidation system was developed for other alkenes. For example, aliphatic alkenes such as 1-dodecene, *trans*-2-hexen-1-ol, aromatics containing double bond such as styrene, α -methylstyrene, monoterpenes: α -terpinene, γ -terpinene, *R*-(+)-limonene and *S*-(-)-limonene were used as chemical models. The epoxidation of 4-vinylcyclohexene was cautiously examined for regioselectivity of the system. The mechanism of the alkene epoxidation was confirmed to occur *via* free radical and produced 2-ethylbutanoic acid as byproduct.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Program...Petrochemistry and Polymer Science..... Student's signature...Y. Tangsakol...

Field of study..Petrochemistry and Polymer Science.. Advisor's signature...W. Chavasiri

Academic year ...2002...

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for providing valuable advice and encouragement throughout the course of this research. In addition, the author also wishes to express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tanayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Assistant Professor Dr. Thawatchai Tuntulani, and Assistant Professor Dr. Buncha Pulpoka for serving as the chairman and members of her thesis committee and 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 provision of experimental facilities. The special thanks to Natural Products Research Unit for permitting to use some equipments.

Further acknowledgement is extended to her friends for their helps and encouragement during her graduate studies. Finally, the author is very appreciated to her family and her good friends whose names are not mentioned here for their love, assistance and encouragement throughout her entire education. Without them, the author would have never been able to achieve this goal.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF TABLES	xiii
LIST OF SCHEMES	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS	xv
CHEPTEr I INTRODUCTION AND BACKGROUND	1
1.1 Problem definition	1
1.2 Literature review on the epoxidation of alkenes	2
1.2.1 Literature review on the epoxidation of alkenes with peroxy acids.....	2
1.2.2 Literature review on the epoxidation of alkenes with Peroxides	6
1.2.3 Literature review on the epoxidation of alkenes catalyzed by metal complexes	8
1.3 The goal of this research	16
CHEPTEr II EXPERIMENTAL SECTION	17
2.1 General procedures.....	17
2.2 Instrumentation.....	17
2.3 Chemicals	17
2.4 Syntheses	18

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
2.4.1 Syntheses of calix[4]pyrrole ligands (<i>meso</i> -octaalkylporphyrinogen)	18
2.4.2 Syntheses of tetrapolyanions.....	20
2.4.3 Syntheses of cobalt calix[4]pyrrole	21
2.4.4 Syntheses of authentic specimen	23
2.5 General procedure for the epoxidation for alkenes	24
2.6 Effect of cobalt calix[4]pyrrole complex, CoCl ₂ and Co(acac) ₂ on reactivity of cyclohexene epoxidation.....	25
2.7 Study on the optimum conditions for the epoxidation of cyclohexene and other alkenes.....	25
2.7.1 Effect of ligands of cobalt calix[4]pyrrole complexes	25
2.7.2 Effect of solvents	25
2.7.3 Effect of the amount of solvent	25
2.7.4 Effect of the oxidants.....	25
2.7.5 Effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on the epoxidation reaction of cyclohexene	25
2.8 Application of developed epoxidation reaction for other alkenes.....	26
2.8.1 Regioselectivity study of 4-vinylcyclohexene	26
2.9 Effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on the variation of Alkenes.....	26
2.10 Comparative kinetic study of epoxidation of cyclohexene and 1-dodecene.....	26
2.11 Competitive studies on the oxidation of alkenes and saturated hydrocarbon.....	26
2.12 Effect of radical inhibitor in the epoxidation of alkene.....	27

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
CHEPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	28
3.1 Effect of cobalt calix[4]pyrrole complex, CoCl_2 and $\text{Co}(\text{acac})_2$ on reactivity of cyclohexene epoxidation	28
3.2 Study on the optimum conditions for the epoxidation of cyclohexene	31
3.2.1 Effect of ligands of cobalt calix[4]pyrrole complexes	31
3.2.2 Effect of the solvents	33
3.2.3 Effect of the amount of solvent on cyclohexene epoxidation	35
3.2.4 Effect of the oxidants.....	36
3.2.5 Effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on cyclohexene epoxidation	38
3.3 Application of developed epoxidation reaction to other alkenes	40
3.3.1 Regioselectivity study of 4-vinylcyclohexene	44
3.4 Effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on the epoxidation of alkenes.....	45
3.5 Comparative kinetic study of the epoxidation of cyclohexene and 1-dodecene.....	48
3.5.1 Comparative kinetic study on the epoxidation of cyclohexene and 1-dodecene catalyzed by $\text{Co}(\text{II})$ calix[4]pyrrole complex in acetonitrile and toluene.....	49
3.6 Comparative studies on the oxidation of cyclohexene, cyclohexane, cyclohexanol, 1-dodecene, α -methyl styrene and styrene.....	52
3.7 Effect of the radical inhibitor added in the epoxidation of alkene	55
3.8 Separation of 2-ethylbutanoic acid	56
3.9 Proposed mechanism for cobalt-catalyzed epoxidation of alkene utilizing 2-ethylbutyraldehyde/ O_2 system	58

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
CHEPTEr IV CONCLUSION	60
REFERENCES	62
APPENDICES	70
APPENDIX A	71
APPENDIX B.....	72
VITA	85



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figures	Page
3.1	The effect of dilithium-tetrakis(tetrahydrofuran)- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -octaethyl-calix[4]pyrrole cobalt(II) complex 14 , CoCl_2 and $\text{Co}(\text{acac})_2$ on cyclohexene epoxidation30
3.2	The effects of various cobalt calix[4]pyrroles on cyclohexene epoxidation32
3.3	The effect of solvents on the cyclohexene epoxidation.....34
3.4	The effect of the amount acetonitrile on the cyclohexene epoxidation.....36
3.5	The effect of the oxidants on cyclohexene epoxidation37
3.6	The effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on cyclohexene epoxidation39
3.7	The effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on the variation of alkenes47
3.8	Kinetic study on cyclohexene epoxidation catalyzed by cobalt calix[4]pyrrole complexe 1649
3.9	Comparative kinetic study on epoxidation of cyclohexene and 1-dodecene catalyzed by cobalt calix[4]pyrrole complexe 1650
3.10	Kinetic study on 1-dodecene epoxidation catalyzed by cobalt calix[4]pyrrole complexe 1652
3.11	Chromatogram of 2-ethyl butanoic acid56
3.12	Mass spectrum of 2-ethyl butanoic acid56
3.13	IR spectrum of 2-ethyl butanoic acid57
3.14	^1H NMR spectrum of 2-ethyl butanoic acid57
1	^1H NMR spectrum of <i>meso</i> -octamethyl calix[4]pyrrole.....73
2	^{13}C NMR spectrum of <i>meso</i> -octamethyl calix[4]pyrrole74
3	^1H NMR spectrum of <i>meso</i> -octaethyl-calix[4]pyrrole75
4	^{13}C NMR spectrum of <i>meso</i> -octaethyl calix[4]pyrrole.....76
5	^1H NMR spectrum of tetraspirohexyl-calix[4]pyrrole77

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figures		Page
6	^{13}C NMR spectrum of tetraspirohexyl-calix[4]pyrrole.....	78
7	^1H NMR spectrum of <i>meso</i> -tetrakis(4-methoxyphenyl)-tetramethyl-calix[4] pyrrole	79
8	^{13}C NMR spectrum of <i>meso</i> -tetrakis(4-methoxyphenyl)-tetramethyl-calix[4] pyrrole	80
9	^1H NMR spectrum of <i>meso</i> -tetramethyl-tetraphenyl-calix[4]pyrrole.....	81
10	^{13}C NMR spectrum of <i>meso</i> -tetramethyl-tetraphenyl-calix[4]pyrrole	82
11	^1H NMR spectrum of <i>meso</i> -octaphenyl-calix[4]pyrrole	83
12	^{13}C NMR spectrum of <i>meso</i> -octaphenyl-calix[4]pyrrole	84



ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Tables	Page
3.1 The effect of dilithium-tetrakis(tetrahydrofuran)- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -octaethyl-calix[4]pyrrole cobalt(II) complex 14 , CoCl_2 and $\text{Co}(\text{acac})_2$ on cyclohexene epoxidation	30
3.2 The epoxidation of cyclohexene catalyzed by various cobalt calix[4]pyrrole complexes	32
3.3 The effect of solvents on cyclohexene epoxidation	35
3.4 The effect of the amount of acetonitrile on cyclohexene epoxidation	35
3.5 The effect of various oxidants on cyclohexene epoxidation	37
3.6 The effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on cyclohexene epoxidation	38
3.7 Epoxidation of selected alkenes by developed epoxidation system	40
3.8 Regioselectivity study 4-vinylcyclohexene	44
3.9 The effect of the amount of 2-ethylbutyraldehyde on the various selected alkenes	46
3.10 Kinetic study on cyclohexene epoxidation catalyzed by cobalt(II) calix[4]pyrrole complex 16	48
3.11 Comparative kinetic study on the epoxidation of cyclohexene and 1-dodecene catalyzed by cobalt(II) calix[4]pyrrole complex 16	50
3.12 Kinetic study on 1-dodecene epoxidation catalyzed using cobalt(II) calix[4]pyrrole complex 16	51
3.13 Competitive studies of the reactivity for the oxidation of saturated hydrocarbon and selected alkenes	53
3.14 Effect of pyridine on the epoxidation of cyclohexene	55

LIST OF SCHEME**Page**

Scheme 3.1	The proposed mechanism for the cobalt-calix[4]pyrrole complex catalyzed epoxidation of alkenes using 2-ethylbutyraldehyde/ O ₂ system.....	58
-------------------	---	----



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

R _f	retardation factor	mL	milliliter (s)
°C	degree Celsius	m.p.	melting point
cm ⁻¹	unit of wavenumber	NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	part per million	d	doublet (NMR)
DMSO	dimethylsulfoxide	dd	doublets of doublet (NMR)
lit	literature	q	quartet (NMR)
hr	hour (s)	m	multiplet (NMR)
Hz	hertz	s	singlet (NMR)
mg	milligram (s)	bs	broad singlet (NMR)
δ	chemical shift	br	broad (NMR)
g	gram (s)	t	triplet (NMR)
Fig.	Figure	<i>J</i>	coupling constant
min	minute (s)	MW	molecular weight
%	percent	IR	infrared
RT	room temperature	m	medium (IR)
mmol	millimole	s	strong (IR)
str.	stretching	w	weak (IR)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย