

การออกซีไดซ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวโดยเร่งปฏิกิริยาด้วย
สารประกอบเชิงซ้อนโลหะพอร์ไฟริน



นางสาว ธัญชิสา อินพรวิจิตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1311-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 2034952 X

**OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS CATALYZED BY
METAL PORPHYRIN COMPLEXES**

Miss Tanshisa Inpornvichitr

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 2001

ISBN 974-03-1311-6

Thesis Title Oxidation of Saturated Hydrocarbons Catalyzed by Metal
Porphyrin Complexes


By Miss Tanshisa Inpornvichitr

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.

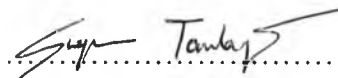
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

Deputy Dean for Administrative Affairs


 Acting Dean, of Faculty of Science

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)


Thesis Committee

 Chairman


(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

 Thesis Advisor

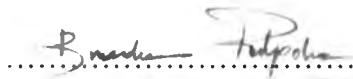
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

 Member

(Professor Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

 Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

 Member

(Assistant Professor Buncha Pulpoka, Ph.D.)

ัญชิสา อินพรวิจิตร : การออกซิไดซ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวโดยเร่งปฏิกิริยา
ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโลหะพอร์ไฟริน (OXIDATION OF SATURATED
HYDROCARBONS CATALYZED BY METAL PORPHYRIN COMPLEXES)

อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. วรินทร์ ขวศิริ: 70 หน้า; ISBN 974-03-1311-6

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่ได้พัฒนาขึ้นมาสามารถเกิด
ได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนโลหะพอร์ไฟรินเป็นตัวเร่ง-
ปฏิกิริยา ในระบบตัวทำละลายไพรีดีนและกรดแอกซิดิกได้ผลิตภัณฑ์เป็นคีโตนอย่างเลือกจำเพาะ
จากการคัดเลือกหาโลหะพอร์ไฟรินที่เหมาะสมพบว่า สารประกอบเชิงซ้อนเหล็กพอร์ไฟรินให้ผล
การทดลองที่ดีที่สุด การแปรเปลี่ยนหมู่แทนที่บนวงเฟนิลพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก-เตตระ-
3, 4, 5-ไทรมทอกซีเฟนิลพอร์ไฟรินสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีในระบบที่พัฒนาขึ้นนี้ จากการ
ศึกษาการเลือกจำเพาะทางเคมีพบว่าสารเติมแต่งมีผลต่ออัตราส่วนของคีโตนกับแอลกอฮอล์และ
ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จากหลักฐานทางเคมีพบว่าแอลคิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นหนึ่งในสาร
ตัวกลางที่เป็นไปได้ในปฏิกิริยาและเชื่อว่าจะไม่เกิดผ่านอนุมูลอิสระ นอกจากนี้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน
ของเทอร์เทียรีบิวทิลไฮโดรเจนและนอร์มัลเพนเทนยังแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้
สภาวะนี้สามารถเกิดขึ้นได้อย่างเลือกจำเพาะกว่าเมื่อใช้เทอร์เทียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็น
ออกซิแดนซ์

หลักสูตร...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...
สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...
ปีการศึกษา.....2544.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ัญชิสา อินพรวิจิตร.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อ.วรินทร์ ขวศิริ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4272431023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: OXIDATION/ PORPHYRIN/ CYCLOHEXANE

TANSHISA INPORNVICHITR: OXIDATION OF SATURATED
HYDROCARBONS CATALYZED BY METAL PORPHYRIN
COMPLEXES.

THESIS ADVISOR: ASST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI, Ph.D.;
70 pp. ISBN 974-03-1311-6

The present developed oxidation of saturated hydrocarbons could be performed at room temperature and atmospheric pressure using metal porphyrin complex as a catalyst, zinc grit/air as an oxidant in a pyridine-acetic acid media. Ketone was obtained as a major product selectively. From the screening for appropriate metalloporphyrin, Fe (II)-porphyrin complex provided the best result. The variation of the substituent on a phenyl ring revealed that tetra(3,4,5-trimethoxyphenyl)-porphyrin iron (II) complex was the promising catalyst in this developed system. Chemoselectivity study disclosed that additives in this system affected ketone/alcohol ratio and the amount of the desired products. From chemical evidence, possibly alkyl hydroperoxide was an intermediate of the reaction and believed not to take place *via* radical pathway. In addition, regioselectivity study on the oxidation of *tert*-butylcyclohexane and *n*-pentane exhibited that the oxidation reaction under this particular condition occurred more selectively compared with that using TBHP as an oxidant .

Program ...Petrochemistry and Polymer Science.....

Student's signature...T. Inpornvichitr

Field of study..Petrochemistry and Polymer Science...

Advisor's signature...W. Chavasiri

Academic year2001.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS



The author would like to express her deep gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for his very kind assistance, generous guidance and encouragement throughout the course of this research. She is grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Professor Dr. Padet Sidisunthorn, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Assistant Professor Dr. Buncha Pulpoka, serving as the chairman and members of her thesis committee, respectively, for their valuable comments and suggestions.

Appreciation is also expressed to the Faculty of Science, Chulalongkorn University for granting a teaching assistant fellowship during 1999 and to the Graduate School for financial support of part of this research work. The special thanks for permitting to use some equipments are acknowledged, especially to the Natural Products Research Laboratory.

Finally, the author would like to express her deep gratitude to her parents, family members and her best friends for their love, understanding, encouragement and social support throughout her entire education. Without them, the author would have never been able to achieve this goal.

CONTENTS

	Pages
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF TABLES	xii
LIST OF SCHEMES	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS	xv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Literature review on the activation of saturated C-H bonds.....	8
1.1.1 Industrial process for the homogeneous, metal-catalyzed oxidation of saturated hydrocarbons.....	8
1.1.2 Literature review on the oxidation of saturated hydrocarbons.....	12
1.1.3 Literature review on the functionalization of hydrocarbon catalyzed by metal porphyrin complexes.....	13
1.2 The goal of this research.....	16
CHAPTER II EXPERIMENTAL SECTION	17
2.1 General procedureS.....	17
2.2 Instrumentation.....	17

CONTENTS (CONT.)

	Pages
2.3 Chemicals.....	17
2.4 Syntheses.....	18
2.4.1 Syntheses of porphyrin ligands.....	18
2.4.2 Syntheses of metalloporphyrins.....	22
2.4.3 Syntheses of authentic specimen.....	24
2.5 Oxidation of saturated hydrocarbons catalyzed by metal porphyrin complexes.....	25
2.6 Effect of metal porphyrin complexes on cyclohexane oxidation..	26
2.6.1 Effect of metal porphyrin complexes.....	26
2.6.2 Effect of porphyrin ligands.....	26
2.7 Optimum conditions study for saturated hydrocarbon oxidation..	27
2.7.1 Effect of reaction media.....	27
2.7.1.1 Oxidation of cyclohexane using pyridine and acetonitrile as solvent.....	27
2.7.1.2 Oxidation of cyclohexane using various solvents....	27
2.7.2 Effect of the oxidants.....	27
2.7.3 Effect of the additives.....	27
2.8 Kinetic study on the reaction rate of cyclohexane oxidation.....	27
2.9 Comparative study on relative reactivity of cycloalkane in oxidation reaction.....	28
2.10 Regioselectivity study on the oxidation reaction of other saturated hydrocarbons.....	28

CONTENTS (CONT.)

	Pages
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	29
3.1 Syntheses and characterization of porphyrin ligands and their complexes.....	
3.2 The optimum conditions for cyclohexane oxidation.....	30
3.2.1 Effect of metals.....	30
3.2.2 Effect of porphyrin ligands.....	33
3.2.3 Effect of solvents.....	36
3.2.4 Effect of the oxidants.....	39
3.3 Kinetic study on the reaction rate of cyclohexane oxidation.....	41
3.4 Chemoselectivity study.....	42
3.4.1 Effect of ascorbic acid.....	42
3.4.2 Effect of imidazole.....	44
3.4.3 Effect of triphenylphosphine.....	46
3.4.4 Effect of carbon tetrachloride.....	48
3.5 Regioselectivity study.....	49
3.5.1 Oxidation of <i>tert</i> -butylcyclohexane using iron (II) porphyrin complex 25 as catalyst.....	49
3.5.2 Oxidation of <i>n</i> -pentane using iron (II) complex 25 as catalyst.....	51
3.6 Oxidation of cyclohexane in the absence of organic solvent.....	53
3.7 Comparative study on relative reactivity of cycloalkanes in oxidation reaction.....	55

CONTENTS (CONT.)

	Pages
3.8 The proposed mechanistic pathway for Fe (II) porphyrin-catalyzed oxidation of cycloalkane.....	57
3.8.1 Proposed mechanism of cyclohexane oxidation using zinc grit/air as an oxidant.....	57
3.8.2 Mechanism of cyclohexane oxidation using <i>tert</i> -butyl hydroperoxide as an oxidant.....	60
CHAPTER IV CONCLUSION	62
REFERENCES.....	64
VITAE.....	70

LIST OF FIGURES

Figures		Pages
1.1	Petrochemical process from benzene to nylon.....	9
3.1	The oxidation of cyclohexane catalyzed by various metal porphyrin catalysts.....	32
3.2	The effect of iron (II) porphyrin complexes on cyclohexane oxidation.....	35
3.3	Effect of oxidants in cyclohexane oxidation reaction.....	40
3.4	Kinetic study on cyclohexane oxidation catalyzed by selected iron catalysts.....	41
3.5	Effect of ascorbic acid in cyclohexane oxidation.....	43
3.6	Effect of imidazole in cyclohexane oxidation.....	45
3.7	Effect of triphenylphosphine.....	47
3.8	Variation of the amount of pyridine in cyclohexane oxidation.....	54

LIST OF TABLES

Tables		Pages
1.1	Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts	4
1.2	Uses of cyclohexane.....	10
1.3	Uses of adipic acid.....	11
3.1	The oxidation of cyclohexane catalyzed by various metal porphyrin catalysts.....	31
3.2	The effect of iron (II) porphyrin complexes on cyclohexane oxidation.....	34
3.3	The effect of solvents in the oxidation reaction.....	37
3.4	The effect of the amount of pyridine and acetonitrile in cyclohexane oxidation.....	38
3.5	Effect of oxidants in cyclohexane oxidation.....	39
3.6	Effect of ascorbic acid in cyclohexane oxidation.....	43
3.7	Effect of imidazole on cyclohexane oxidation.....	45
3.8	Effect of triphenylphosphine on cyclohexane oxidation....	46
3.9	Effect of carbon tetrachloride in cyclohexane oxidation....	48
3.10	The oxidation of <i>tert</i> -butylcyclohexane catalyzed by iron (II) porphyrin complex 25	50
3.11	The oxidation of <i>n</i> -pentane catalyzed by iron (II) porphyrin complex 25	52
3.12	The effect of the amount of pyridine in cyclohexane oxidation.....	53

LIST OF TABLES (CONT.)

Tables		Pages
3.13	Comparison of reactivity order per hydrogen for a series of cyclic saturated hydrocarbons.....	56

LIST OF SCHEMES

Scheme		Pages
3.1	The proposed mechanism of the iron (II)-catalyzed oxidation of cyclohexane using zinc grit/air as an oxidant	59
3.2	The proposed mechanism of the iron (II) porphyrin-catalyzed oxidation of cyclohexane using <i>tert</i> -butyl hydroperoxide as an oxidant	61

LIST OF ABBREVIATIONS

Fig	figure
°C	degree celsius
atm	atmosphere
mmol	millimole
NMR	nuclear magnetic resonance
IR	Infrared
g	gram (s)
mL	milliliter (s)
min	minute (s)
hr	hour (s)
cm ⁻¹	unit of wavenumber
ppm	part per million
<i>J</i>	coupling constant
m	multiplet (NMR)
dd	doublet of doublet (NMR)
d	doublet (NMR)
s	singlet (NMR)
t	triplet (NMR)
m.p.	melting point
dec	decomposed
lit	literature
R _f	retardation factor

LIST OF ABBREVIATIONS (CONT.)

-one	cyclohexanone
-ol	cyclohexanol
TPP	<i>meso</i> -tetraphenylporphyrin
H ₂ O ₂	hydrogen peroxide
TBHP	<i>tert</i> -butylhydroperoxide