เอพอกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะของแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์

นายพงศ์ชาติ บูรณะประเสริฐสุข

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2792-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SELECTIVE EPOXIDATION OF ALKENES CATALYZED BY COBALT COMPLEXES

Mr. Pongchart Buranaprasertsuk

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2002

ISBN 974-17-2792-5

Thesis Title	Selective Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Cobalt Complexes
By	Mr. Pongchart Buranaprasertsuk
Field of Study	Chemistry
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
(Professor Udom Kokpol, Ph.D.)

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

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

..... Member
(Assistant Professor Preecha Lertpratchya, Ph.D.)

.....Member
(Oravan Sanguaruang, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พงศ์ชาติ บูรณะประเสริฐสุข : เอพอกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะของแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ (SELECTIVE EPOXIDATION OF ALKENES CATALYZED BY COBALT COMPLEXES) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร.วรินทร ชวศิริ, 61 หน้า. ISBN 974-17-2792-5.

ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะของแอลคีนเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ที่มี 2-ethylbutyraldehyde/O_2 อยู่ด้วยโดยใช้ไซโคลเฮกซีนเป็นสารต้นแบบ ได้ไซโคลเฮกซีนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลักในปริมาณสูงและมีความเลือกจำเพาะที่ดีมาก ตัวแปรหลักที่มีผลต่อปฏิกิริยาคือ ชนิดของลิแกนด์และตัวทำละลาย การใช้สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ของ calix[4]pyrrole **10** และ thiophen-*o*-phen **12** พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับเอพอกซิเดชันของแอลคีน นอกจากนี้ได้ศึกษา stereoselectivity และ regioselectivity ของระบบโดยใช้ *cis*- และ *trans*-stilbene และ 4-vinylcyclohexene เป็นสารต้นแบบ การแยกกรด 2-ethylbutanoic เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยาให้ข้อมูลที่มีประโยชน์สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยานี้ว่าเกิดผ่านกรดเปอร์ออกซีและกระบวนการฟรีแรดิคัล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....พงศ์ชาติ บูรณะประเสริฐสุข.....

สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....วรินทร ชวศิริ.....

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

4472335623 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: EPOXIDATION COBALT COMPLEX / CALIX[4]PYRROLE / SCHIFF BASE

PONGCHART BURANAPRASERTSUK: SELECTIVE EPOXIDATION OF ALKENES CATALYZED BY COBALT COMPLEXES THESIS ADVISOR: ASSIST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI, Ph.D., 61 pp. ISBN 974-17-2792-5.

The selective epoxidation of alkenes catalyzed by cobalt complexes in the presence of 2-ethylbutyraldehyde/O_2 was examined. Cyclohexene was utilized as a chemical model and cyclohexene oxide was acquired as a major product with high yield and excellent selectivity. The parameters that had a major influence on the reaction included type of ligands and solvent. The utilization of cobalt(II) complexes of calix[4]pyrrole **10** and thiophen-*o*-phen **12** was disclosed to be appropriate catalysts for alkene epoxidation. In addition, the stereoselectivity and regioselectivity studies of the system using *cis*- and *trans*-stilbenes and 4-vinylcyclohexene, respectively as chemical probes were thoroughly investigated. The isolation of 2-ethylbutanoic acid as a by-product of the reaction was clearly provided informative clue for the mechanism of this reaction to take place *via* peroxy acid and free radical process.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemistry..... Student's signature Pongchart Buranaprasertsuk

Field of study...Chemistry..... Advisor's signature Warinthorn Chavasiri

Academic year....2002..... Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express his deep gratitude to his advisor Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, for his very kind assistance, generous guidance and encouragement throughout the course of this research. Sincere thanks are extended to Natural Products Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the support of chemical and laboratory facilities.

The greatest thanks are also extended to Professor Dr. Udom Kokpol, Professor Dr. Padet Sidisunthorn, Assistant Professor Dr. Preecha Lertpratchya and Dr. Oravan Sanguaruang for their comment, correcting and helps as thesis examiners. Moreover, thanks are extended to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the financial support.

A deep affectionate gratitude is acknowledged to his parents and family members for their love, understanding, encouragement and support throughout the entire course of study. Thanks to his friends for friendship and helps throughout the entire course of study. Without them, the author would never have been able to achieve this goal.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

CONTENTS (CONTINUED)

Pages

CONTENTS (CONTINUED)

Pages

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figures **Pages**

LIST OF TABLES

LIST OF SCHEMES

Schemes **Pages**

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

H_2DPP	2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-dodecaphenylporphyrin
br	broad (IR)
BuLi	butyllitium
δ	chemical shift
FeTPPCl	(chloro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)iron(III)
FeTTPCl	(chloro-5,10,15,20-tetra-*o*-tolyporphyrinato)iron(III)
J	coupling constant (NMR)
°C	degree celsius
$CDCl_3$	deuterated chloroform
DMD	dimethyldioxirane
DMSO	dimethylsulfoxide
d	doublet (NMR)
e	equation
GC	gas chromatography
g	gram(s)
Hz	hertz
hr	hour(s)
IR	infrared
MS	mass spectrometry
m/z	mass to change ratio
m	medium (IR)
m.p.	melting point
TMOPP	*meso*-tetrakis(2,4,6-trimethylphenyl)porphyrin
TDCPP	*meso*-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin
m-CPBA	*meta*-chloroperbenzoic acid
mL	milliliter(s)
mmol	millimole

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS (CONTINUED)

mg	milligram(s)
min	minute(s)
m	multiplet (NMR)
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	part per million
PTC	phase transfer catalyst
q	quartet (NMR)
R_f	retardation factor
s	singlet (NMR)
s	strong (IR)
TPP	tetraphenylporphyrin
TLC	thin layer chromatography
TS	titanium silicate
t	triplet (NMR)
w	weak (IR)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย