

เบนซิติลออกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะเร่งปฏิกิริยาค้ำด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโครเมียมคาร์บอกซิเลต



นางสาว สิริวรรณ อัสวะวิสิทธิ์ชัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2705-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SELECTIVE BENZYLIC OXIDATION CATALYZED BY CHROMIUM
CARBOXYLATE COMPLEXES



Miss Siriwan Asavavisitchai

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

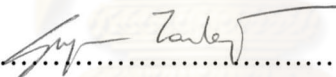
ISBN 974-17-2705-4

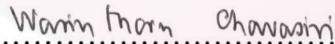
Thesis Title Selective Benzylic Oxidation Catalyzed by Chromium
Carboxylate Complexes
By Miss Siriwan Asavavisitchai
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph. D.


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.)

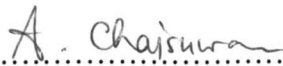
Thesis Committee


..... 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 : เบนซิลิกออกซิเดชันอย่างเลือกจำเพาะเร่งปฏิกิริยาด้วย
 สารประกอบเชิงซ้อนโครเมียมคาร์บอกซิเลต (SELECTIVE BENZYLIC OXIDATION
 CATALYZED BY CHROMIUM CARBOXYLATE COMPLEXES) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร.
 วรินทร์ ขวศิริ 70 หน้า. ISBN 974-17-2705-4

จากการทดสอบสารประกอบเชิงซ้อนโครเมียมคาร์บอกซิเลตเบื้องต้น พบว่า โครเมียม
 สเตียเรทสามารถเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปเอทิลเบนซีนเป็นแอซิโทฟีโนนได้ในปริมาณสูงและมีความ
 เลือกจำเพาะดีมาก ได้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบเบนซิลิก
 เมทิลีน ได้แก่ ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย ตัวออกซิเดนต์ สารเติมแต่ง เวลา
 และอุณหภูมิ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม สารประกอบเบนซิลิกเมทิลีนที่เลือกมาศึกษา เช่น นอร์มัล
 พรอพิลเบนซีน นอร์มัลบิวทิลเบนซีน นอร์มัลเพนทิลเบนซีน เบนซิลแอลกอฮอล์ เบนซิลดีไฮด์
 เทตระลิน แซนทีน แอเซแนฟทีน ไดเบนซิลอีเทอร์ เบนซิลเฮกซิลอีเทอร์ เบนซิลเอซีเทต เอทิล 4-
 เอทิลเบนโซเอต เอทิลเฟนิลเอซีเทต 1-โบโร โม-2-เอทิลเบนซีน 1-เอทิล-2-ไนโตรเบนซีน และ กรด
 4-เอทิลเบนโซอิก สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบคาร์บอนิลที่สอดคล้องกันได้ในปริมาณสูง
 ตัวอย่างที่เด่นชัดคือการเปลี่ยนรูปของ 1,2,3,4-เทตระไฮโดรควิโนลินในรูปเอไมด์ของกรดพิวาลิก
 และเอทิล เฟนิลเอซีเทต ไปเป็นสารประกอบคีโตนที่สอดคล้องกัน ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ได้
 พัฒนาค้นขึ้นนี้เชื่อว่าเกิดผ่านกระบวนการฟรีแรดิคัล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร...ปี โตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...
 สาขาวิชา...ปี โตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...
 ปีการศึกษา2545.....

ลายมือชื่อนิสิต...สิริวรรณ อัสวะวิสิทธิ์ชัย
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...
 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...

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

Academic year.....2002.....

Student's signature. Sirivan

Advisor's signature. W. Chavasiri

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 throughout her entire education. Without them, the author would never achieve this goal.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF SCHEMES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Homogeneous <i>VS</i> heterogeneous catalyst.....	3
1.1.1 Catalyst composition and nature of the active site.....	3
1.1.2 Determination of the reaction mechanism.....	4
1.1.3 Catalyst : Ease of modification, selectivity, thermal stability and reaction conditions.....	4
1.1.4 Ease of separation from reaction products.....	5
1.2 The chemistry of chromium(III).....	5
1.3 Oxidation of methyl-substitued aromatics.....	5
1.4 Chromium-based reagents for organic transformation.....	9
1.5 The goal of this research.....	12
CHAPTER II EXPERIMENTAL SECTION.....	13
2.1 General procedure.....	13
2.2 Chemicals.....	13
2.3 Syntheses.....	14
2.3.1 Metal stearate complexes.....	14
2.3.2 Chromium(III) carboxylate complexes.....	14

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
2.4 Study on the optimum conditions for the oxidation of benzylic methylene compounds.....	15
2.4.1 General procedure.....	15
2.4.2 Effect of metal stearate.....	16
2.4.3 Effect of chromium carboxylate.....	16
2.4.4 Effect of the amount of catalyst.....	16
2.4.5 Effect of solvents.....	16
2.4.6 Effect of the amount of solvent.....	16
2.4.7 Effect of type of oxidants.....	16
2.4.8 Effect of the amount of oxidants.....	17
2.5 Comparative kinetic study of the oxidation of ethylbenzene with chromium(III) stearate.....	17
2.6 Oxidation of various benzylic methylene compounds.....	17
2.7 Competitive studies of the oxidation of ethylbenzene, 1-bromo-2-ethylbenzene, 1-ethyl-2-nitrobenzene and ethyl-4-ethylbenzoate.....	21
2.8 Oxidation of ethylbenzene catalyzed by bicatalyst and tricatalyst.....	21
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	22
3.1 Syntheses and identification of metal carboxylate complexes.....	22
3.2 Study on the optimum conditions for selective oxidation of ethylbenzene.....	23
3.2.1 Effect of metal stearate complexes.....	23
3.2.2 Effect of carboxylate ligands.....	25
3.2.3 Effect of solvents.....	29
3.2.4 Effect of oxidants.....	33

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
3.2.5 Kinetic study on the oxidation of ethylbenzene catalyzed by Cr(III)stearate.....	36
3.3 Oxidation of various benzylic methylene compounds.....	38
3.3.1 Oxidation of alkylbenzene.....	38
3.3.2 Oxidation of tetralin, 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and xanthene..	40
3.3.3 Oxidation of toluene, benzyl alcohol and benzaldehyde.....	48
3.3.4 Oxidation of acenaphthene.....	49
3.3.5 Oxidation of ethers and esters.....	50
3.3.6 Oxidation of substituted ethylbenzene and its competitive study	56
3.4 Proposed mechanism for the oxidation of benzylic methylene compounds catalyzed by chromium(III) stearate.....	58
3.5 Preliminary study on the use of bi- and tricatalysts in benzylic oxidation of ethylbenzene.....	60
3.5.1 Effect of bicatalyst	60
3.5.2 Effect of tricatalyst.....	61
CHAPTER IV CONCLUSION.....	63
REFERENCES	65
VITA.....	70

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 1.1 Reaction coordinates for a catalyzed and uncatalyzed chemical reactions.....	2
Figure 3.1 The effect of metal stearate catalysts on the oxidation of ethylbenzene.....	24
Figure 3.2 The effect of chromium(III) carboxylate catalysts on ethylbenzene oxidation.....	26
Figure 3.3 Comparative kinetic study on the oxidation of ethylbenzene catalyzed by Cr(III) stearate in various solvents	31
Figure 3.4 The effects of solvent on the selectivity of ethylbenzene oxidation for 24 h.....	31
Figure 3.5 The effect of oxidants in ethylbenzene oxidation.....	34
Figure 3.6 Effect of the amount of TBHP on ethylbenzene oxidation.....	36
Figure 3.7 The kinetic study of ethylbenzene oxidation catalyzed by Cr(III) stearate.....	37
Figure 3.8 The effect of the amount of TBHP in tetralin oxidation.....	42
Figure 3.9 The kinetic study of tetralin oxidation catalyzed by Cr(III) stearate.....	43
Figure 3.10 The IR spectrum of 2,3-dihydro-1H-quinolin-4-one	47
Figure 3.11 The ¹ H NMR spectrum of 2,3-dihydro-1H-quinolin-4-one.....	47
Figure 3.12 The IR spectrum of ethyl oxophenylacetate.....	55
Figure 3.13 The ¹ H-NMR spectrum of ethyl oxophenylacetate	56

LIST OF TABLES

	Page
Table 1.1	Major differences between homogeneous and heterogeneous catalysts 3
Table 3.1	The effect of various metal stearate complexes on the oxidation of ethylbenzene 23
Table 3.2	The effect of chromium(III) carboxylate catalysts on ethylbenzene oxidation 26
Table 3.3	Comparative study on the oxidation of ethylbenzene catalyzed by chromium complexes from this developed system and those reported in the literature..... 27
Table 3.4	The effect of chromium(III) catalysts on ethylbenzene oxidation in terms of efficiency of TBHP 28
Table 3.5	The effect of the amount of catalyst in ethylbenzene oxidation..... 29
Table 3.6	The effect of solvents on the oxidation of ethylbenzene catalyzed by chromium(III) stearate..... 30
Table 3.7	The effect of the amount of isooctane in ethylbenzene oxidation..... 32
Table 3.8	The effect of oxidant in ethylbenzene oxidation..... 34
Table 3.9	The effect of the amount of TBHP in ethylbenzene oxidation..... 35
Table 3.10	The kinetic study on the oxidation of ethylbenzene catalyzed by chromium(III) stearate 37
Table 3.11	The oxidation of selected alkylbenzenes catalyzed by chromium(III) stearate..... 39
Table 3.12	The oxidation of tetralin, 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and xanthene catalyzed by chromium(III) stearate..... 41
Table 3.13	The oxidation of toluene, benzyl alcohol and benzaldehyde in the presence of chromium(III) stearate..... 49
Table 3.14	The oxidation of selected ether in the presence of chromium(III) stearate..... 51

LIST OF TABLES (CONTINUED)

	Page
Table 3.15 The oxidation of selected ester with TBHP in the presence of chromium(III) stearate.....	54
Table 3.16 The oxidation of substituted ethylbenzene in the presence of chromium(III)stearate.....	56
Table 3.17 Competitive studies on the oxidation of 1-bromo-2-ethylbenzene, 1-ethyl-2-nitrobenzene, ethyl-4-ethylbenzoate with ethylbenzene.....	57
Table 3.18 The relative reactivity of various substituents towards the oxidation of substituted ethylbenzene	58
Table 3.19 The effect of bicatalyst	60
Table 3.20 The effect of tricatalyst.....	62

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

	Page
Scheme 3.1 The formation of intermediate and end products derived from tetralin oxidation	44
Scheme 3.2 The synthesis of 2,3-dihydro-1H-quinolin-4-one employing this developed methodology	46
Scheme 3.3 Proposed mechanism for the ethyl benzene oxidation to acetophenone in the presence of Cr(st) ₃	59



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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
<i>J</i>	=	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



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย