Thesis Title

Oxidation Reaction of Primary Alcohols Employing Hydrogen

Peroxide Solution

Author

Miss Anongnuch Tianwiboon

M.S.

Chemistry

Examining Committee Dr. Aphiwat Teerawutgulrag

Chairman

Dr. Damrat Supyen

Member

Dr. Pakawan Nongkunsarn

Member

ABSTRACT

Nineteen primary benzylic alcohols and aliphatic alcohol were employed as substrates in oxidation reaction. Hydrogen peroxide was used as an oxidizing agent. Under this one-pot oxidation condition, the mechanism of the reaction was predicted to go through peracetic acid and acetyl hypobromite, which were generated and regenerated in the reaction.

Oxidation of benzylic alcohols with halogen substituent (fluorine, chlorine, bromine and iodine) gave fair to high yields of aldehydes (53-98 %). In the case of nitrobenzyl alcohol, ortho-isomer showed some steric effect which caused the fall of percentage yield (6 %), while meta- and para-isomers still gave high yields of aldehydes (>60 %). Methylbenzyl alcohol was used as a representative of benzylic alcohols with electron-donating group. It was found that meta-methylbenzyl alcohol gave very low yields of aldehyde (6 %), while ortho- and para-methylbenzyl alcohol gave fair to high yields of aldehyde (63-97 %). The reason behind these results could

be explained in term of electronic effect. Aliphatic alcohol was also studied employing 1-octanol as a representative. Under this one-pot oxidation condition, primary alcohol gave ester *i.e.* octyl octanoate and octyl acetate as a product *via* oxidation and esterification, respectively.

It should be noted that this one-pot oxidation reaction was performed at room temperature and produced waste of low toxicity.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิโดยใช้สารละลาย

ใชโครเจนเปอร์ออกไซด์

ชื่อผู้เขียน

นางสาวอนงนุช เทียนวิบูลย์

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

อ.คร. อภิวัฒน์ ธีรวุฒิกูลรักษ์

ประชานกรรมการ

อ.คร. คำรัส ทรัพย์เย็น

กรรมการ

อ.คร. ภควรรณ หนองขุ่นสาร

กรรมการ

บทคัดย่อ

เบนซิลแอลกอฮอล์ 19ชนิด และอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ 1ชนิคได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษา ปฏิกิริยาออกซิเคชันแบบขั้นตอนเคียว ตัวออกซิไคซ์ คือสารละลายไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ โดยที่ ปฏิกิริยาออกซิเคชันจะเกิดผ่านกรคเปอร์อะซิติกและอะซิติลไฮโปโบรไมต์ซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้น ในปฏิกิริยาขณะเกิดปฏิกิริยาออกซิเคชันและสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ภายในปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาออกซิเคชันของอนุพันธ์ของเบนซิลแอลกอฮอล์ที่มีฮาโลเจนอะตอม ได้แก่ ฟลูออรีน, คลอรีน,โบรมีน และไอโอคีนเป็นหมู่แทนที่ ให้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลคีไฮค์อยู่ในช่วง ปานกลางถึงคีมาก (53-98 %)

กรณีของในโตรเบนซิลแอลกอฮอล์ ออโช-ไอโซเมอร์แสดงให้เห็นถึงผลจากความเกะกะ ของหมู่แทนที่ที่ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณต่ำ (6%) ขณะที่เมตา-และพารา-ไอโซเมอร์ยังคง ให้แอลดีไฮด์ในปริมาณสูง (>60%)

เมทธิลเบนซิลแอลกอฮอล์ถูกใช้เป็นตัวแทนของอะ โรมาติกแอลกอฮอล์ที่มีหมู่แทนที่ที่ ให้อิเล็กตรอน จากการทคลองพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมตา-เมทธิลเบนซิลแอลกอฮอล์ให้ แอลดีไฮค์เพียงเล็กน้อย (6 %) ในขณะที่ออโธ-และพารา-เมทธิลเบนซิลแอลกอฮอล์ให้แอลดีไฮค์ อยู่ในช่วงปานกลางถึงดีมาก (63-97 %) ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยผลของการรับและให้อิเล็กตรอน

1-ออกทานอลเป็นตัวแทนของอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ที่ถูกนำมาศึกษา พบว่าปฏิกิริยา ออกซิเคชันของ1-ออกทานอลให้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอสเทอร์คือออกทิลออกทาโนเอทและออกทิล อะซิเตทแทนที่จะได้แอลดีไฮด์โดยปฏิกิริยาเกิดผ่านปฏิกิริยาออกซิเคชันและเอสเทอริฟิเคชันตาม ลำคับ

ปฏิกิริยาออกซิเคชันแบบขั้นตอนเคียวนี้สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้องและให้สารผลิต ภัณฑ์ร่วมที่มีความเป็นพิษต่ำ