

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ออกซิเดชันของเบนซิลลิกแอลกอฮอล์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโบรไมด์ไอออน

ผู้เขียน นางสาวรัชณีภรณ์ อินคำ

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต(เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อ.ดร. อภิวัฒน์ ธีระวุฒิภักดิ์

บทคัดย่อ

ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบขั้นตอนเดียวของเบนซิลลิกแอลกอฮอล์ 19 ชนิดโดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์และมีโบรไมด์ไอออนร่วมในปฏิกิริยา

สถานะที่ให้ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุดคือใช้อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ : สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ : โซเดียมโบรไมด์ 1 : 2 : 0.5 และกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 หยด ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอนุพันธ์ของเบนซิลแอลกอฮอล์ที่มีฮาโลเจนอะตอม ได้แก่ ฟลูออรีน , คลอรีน , โบรมีน , ไอโอดีน เป็นหมู่แทนที่ให้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลดีไฮด์อยู่ในช่วงปานกลางถึงดีมาก (49-99%)

ในกรณีของไนโตรเบนซิลแอลกอฮอล์ ออร์โธและพารา-ไอโซเมอร์แสดงผลของอิทธิพลทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อความเสถียรของสารมัธยันต์ซึ่งส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ในระดับต่ำ(3% และ 6%) ส่วนเมตา-ไอโซเมอร์ไม่มีผลของอิทธิพลดังกล่าวได้ผลิตภัณฑ์ในระดับสูงกว่า (43%)

เมธิลเบนซิลแอลกอฮอล์เป็นตัวแทนของเบนซิลลิกแอลกอฮอล์ที่มีหมู่แทนที่ให้อิเล็กทรอนิกส์จากการทดลองพบว่าให้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลดีไฮด์ในระดับน้อยถึงดีมาก (11-93%)

กลไกการเกิดปฏิกิริยานี้เกิดผ่านโบรมีนซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นในปฏิกิริยาและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ภายในปฏิกิริยาได้ ซึ่งสามารถพิสูจน์กลไกได้โดยใช้ไซโคลเฮกซีนเป็นสารตั้งต้นแทนแอลกอฮอล์ทำการทดลองที่สถานะเดียวกันพบว่าได้ 1,2-ไดโบรโมไซโคลเฮกเซนเป็นผลิตภัณฑ์ แสดงให้เห็นว่าในปฏิกิริยามีโบรมีนเกิดขึ้นและเข้าร่วมในปฏิกิริยา

นอกจากจะได้แอลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์แล้วในปฏิกิริยายังมีสารประกอบเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม เนื่องจากแอลดีไฮด์บางส่วนสามารถเกิดออกซิเดชันเป็นกรดอินทรีย์ซึ่งเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันกับเบนซิลลิกแอลกอฮอล์ตั้งต้นให้สารประกอบเอสเทอร์ได้



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

Thesis Title	Oxidation of Benzylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Solution and Bromide Ion
Author	Miss Rachaneeporn Inkum
Degree	Master of Science (Chemistry)
Thesis Advisor	Dr. Aphiwat Teerawutgulrag

ABSTRACT

Oxidation of 19 benzylic alcohols were studied in one-pot reaction system, employing hydrogen peroxide solution as an oxidizing agent with bromide ion and concentrated sulfuric acid in the reaction.

The best conditions were obtained when alcohol : hydrogen peroxide solution and sodium bromide were used in 1 : 2 : 0.5 molar equivalent with one drop of concentrated sulfuric acid at room temperature for 24 hours.

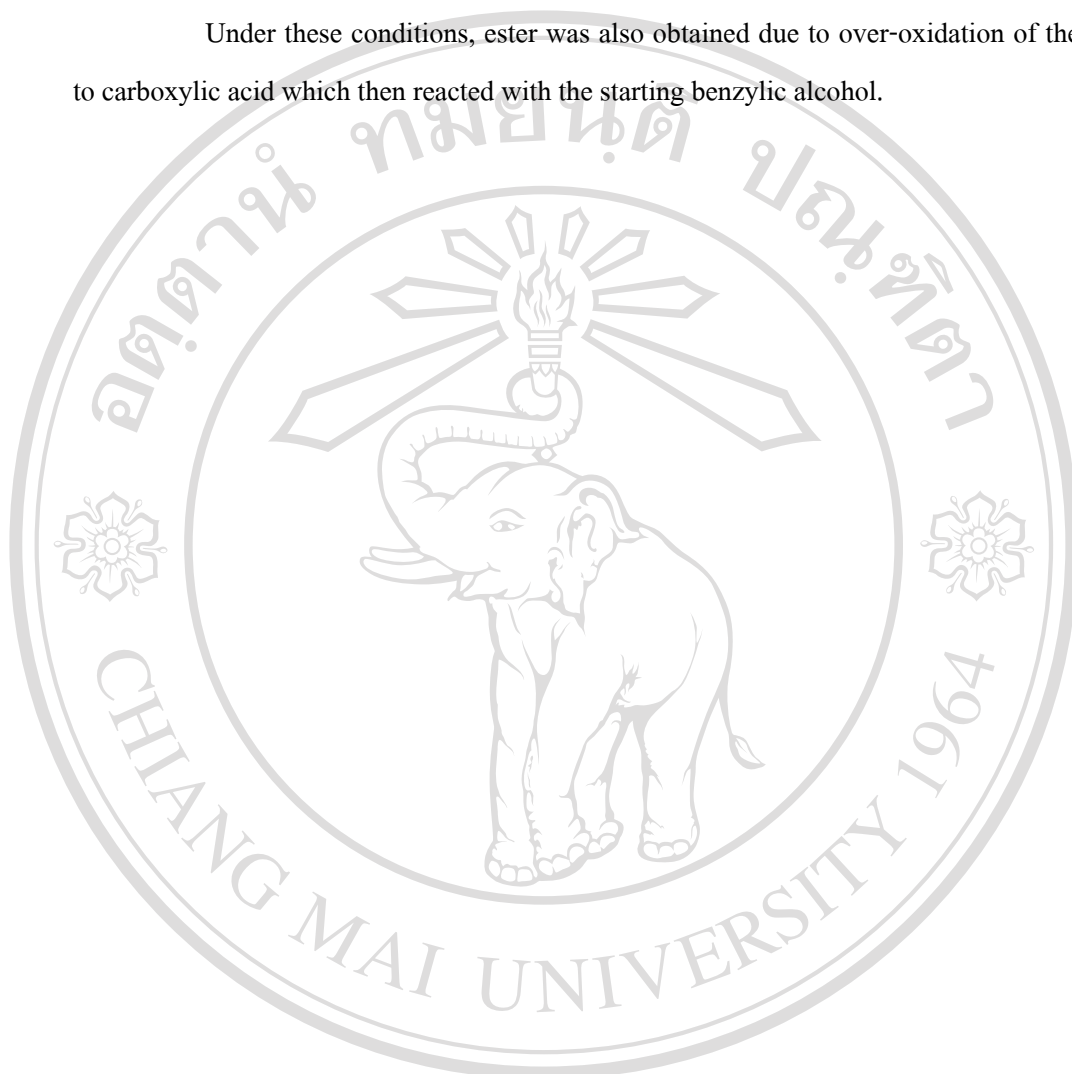
Oxidation of benzylic alcohol with halogen substituent (fluorine, chlorine, bromine and iodine) gave fair to high yield of aldehyde (49-99%).

In case of nitrobenzyl alcohol, ortho and para isomers showed electronic effect which effect intermediate stability and caused the fall of percentage yield (3% and 6%), while the meta isomer gave fair yield of aldehyde (43%). Methylbenzyl alcohol was used as a representative of benzylic alcohols with electron donating group. These alcohols gave low to high yields of aldehydes (11-93%) depending on the position of the substituent.

The oxidation mechanism was predicted to go through bromine molecule, which was generated and regenerated in the reaction. The proposed mechanism was proved by using cyclohexene as a substrate under the same oxidation condition of benzylic alcohol. It was found

that 1,2-dibromocyclohexane was obtained as a product showing bromine molecule was generated and reacted with substrate in oxidation.

Under these conditions, ester was also obtained due to over-oxidation of the aldehyde to carboxylic acid which then reacted with the starting benzylic alcohol.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright © by Chiang Mai University

All rights reserved