

Thesis Title	Development of Catalysts for Toluene Oxidation and Microwave-assisted Synthesis of Polycarboxylate Ligands Containing 1,3,5-Trizaine Core	
Author	Miss Weeranuch Karuehanon	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Asst. Prof. Dr. Mookda Pattarawarapan	Advisor
	Asst. Prof. Dr. Apiwat Baramee	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Sirirat Chancharunee	Co-advisor

ABSTRACT

Catalytic oxidation of aromatic compounds continue to be an attractive field and many novel catalysts have so far been reported for the transformations of hydrocarbons into corresponding oxidative products. For the oxidation of aromatic hydrocarbons with hydrogen peroxide (H_2O_2), the metal chelating with *N*-ligand complex systems are preferentially used due to their similarity to the biological oxidation. This study reports the new heterogeneous polymer catalysts for toluene oxidation using *N*-containing polymer supported with iron(II) and (III) ions as catalysts. The applications of the prepared catalysts in the oxidation of toluene and their catalytic efficiency were investigated. The catalytic reactions involved both the methyl side chain and the hydroxylation of the aromatic ring where reactions with hydrogen peroxide in the absence of catalyst show no oxidation in all cases. The effect of reaction temperature, reaction time, amount of catalyst and reusability of selected catalyst were also investigated. When using iron(II) polymer support as catalysts, Fe(II)-P8-AEA catalyst showed the highest conversion (8.7%) which selective to *o*-cresol when the oxidation was carried out in acetonitrile at 80 °C for 24 h. On the other hand, the iron(III) polymer

support catalyst can selectively oxidize toluene to benzoic acid with high percent conversion (89.6%) using Fe(III)-PVPDVB_{10%} as a catalyst. From the results, these heterogeneous catalytic systems can be used in toluene oxidation with high efficiency. They were also easily prepared and could be recovered and reused.

The polycarboxylate triazine-based ligands were synthesized via nucleophilic substitution reaction of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (TCT) using microwave-assisted synthesis in aqueous media. The reaction conditions for ligand synthesis were optimized by varying the microwave irradiation conditions, type of bases and equivalent of base used in the preparation of *N,N,N'*-1,3,5-triazine-2,4,6-triyltris-glycine (TTG) using glycine as a nucleophile as a model reaction. The optimized reaction condition was applied in the synthesis of various polycarboxylate triazine-based ligands using a variety of amino acids. The ligands were obtained in good yields with short reaction times comparing to the conventional heating method. These results offer an effective way to generate a variety of polycarboxylate ligands with potential applications in metal-organic frameworks design.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการออกซิไดส์โทลูอินและการสังเคราะห์โดยใช้ไมโครเวฟช่วยของลิแกนด์พอลิคาร์บอกซิเลทที่มี 1,3,5-ไพโรซีนเป็นโครงสร้างหลัก

ผู้เขียน

นางสาววิรุษา คลุหานนท์

ปริญญา

วิทยาศาสตร์คหุฎิบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มุกดา ภัทรารวาพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิวัฒน์ บารมี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริรัตน์ จันท์จารย์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ตัวเร่งของสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ยังคงเป็นเรื่องที่ได้รับการสนใจอย่างต่อเนื่องและยังคงมีรายงานถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ๆ สำหรับการเปลี่ยนโครงสร้างของสารไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้น นิยมใช้ระบบของโลหะกิลเลทกับสารเชิงซ้อนลิแกนด์ที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบเนื่องจากเป็นระบบที่คล้ายกับปฏิกิริยาออกซิเดชันในทางชีวภาพ ในการศึกษานี้ได้รายงานการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮเทอโรจีนีสชนิดใหม่ และศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งนี้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอิน ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งเกี่ยวเนื่องในทั้งโซ่กิ่งเมทิลและไฮดรอกซิลเลชันของวงอะโรมาติก ซึ่งปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ไม่มีตัวเร่ง ไม่สามารถเกิดออกซิเดชันได้ในทุกกรณี และยังสามารถศึกษาผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา, เวลาในการทำปฏิกิริยา, ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งที่เลือก เมื่อใช้เหล็ก(II)พอลิเมอร์สนับสนุนเป็นตัวเร่ง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe(II)-P8-AEA ให้ร้อยละการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นได้สูงสุด (8.7%) และจำเพาะต่อออร์โท-ครีซอลเมื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในอะซิโตนไทรอิลท์ ที่ 80 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในอีกทางหนึ่ง ตัวเร่งเหล็ก(III)พอลิเมอร์สนับสนุนสามารถออกซิไดส์โทลูอิน

อย่างจำเพาะต่อเบนโซอิกแอซิด ให้ร้อยละการเปลี่ยนไปสูง (87%) โดยใช้ Fe(III)-PVPDVB_{10%} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองที่ได้พบว่า ระบบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งที่เป็นเฮทเทอร์โรจีเนียส สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอีน โดยให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งสูง อีกทั้งยังง่ายต่อการเตรียม, สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ได้สังเคราะห์ลิแกนด์พอลิคาร์บอซัลเฟต ที่มีไทโรซีนเป็นองค์ประกอบหลักโดยปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของ 2,4,6-ไตรคลอโร-1,3,5-ไตรอะซีน (ทีซีที) โดยใช้ไมโครเวฟช่วยในการสังเคราะห์ในตัวกลางที่เป็นน้ำ สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ลิแกนด์ ได้ศึกษาจากสภาวะของการให้พลังงานไมโครเวฟ, ชนิดของเบส และปริมาณสมมูลของเบสที่ใช้ โดยใช้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ เอ็น,เอ็น',เอ็น"-1,3,5-ไตรอะซีน-2,4,6-ไตรอิลทริส-ไกลซีน (ทีทีจี) เป็นปฏิกิริยาต้นแบบ สภาวะของปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ลิแกนด์พอลิคาร์บอซัลเฟตที่มีไทโรซีนเป็นโครงสร้างหลักหลายชนิดโดยใช้กรดอะมิโนที่หลากหลาย ได้ลิแกนด์ผลผลิตในระดับดี โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น เมื่อเทียบกับการให้ความร้อนแบบดั้งเดิมซึ่งสามารถเป็นแนวทางที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ลิแกนด์พอลิคาร์บอซัลเฟตได้หลากหลายเพื่อประยุกต์ใช้ในการออกแบบสารโครงข่ายโลหะ-อินทรีย์