

**EFFECTS OF APPENDED HYDROXYL GROUP  
AND LIGAND CHAIN LENGTH ON COPPER COORDINATION  
AND OXIDATION ACTIVITY**



**ATTAWIT JEHDARAMARN**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE (CHEMISTRY)  
FACULTY OF GRADUATE STUDIES  
MAHIDOL UNIVERSITY**

**2017**

Copyright by Mahidol University

**COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

**EFFECTS OF APPENDED HYDROXYL GROUP AND LIGAND CHAIN LENGTH ON COPPER COORDINATION AND OXIDATION ACTIVITY**

ATTAWIT JEHDARAMARN 5736741 SCCH/M

M.Sc. (CHEMISTRY)

THESIS ADVISORY COMMITTEE: PREEYANUCH SANGTRIRUTNUGUL, Ph.D., JONGGOL TANTIRUNGROTECHAI, Ph.D.

**ABSTRACT**

A series of imino(pyridine) ligands consisting of appended hydroxyl groups 2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenol (Hpyph), 2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)-ethanol (Hpyet), and 3-((pyridin-2-ylmethylene)amino)propanol (Hpypr) were prepared and treated with one equiv of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to provide the corresponding Cu(II) complexes in moderate yields. The crystal structure of  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{CuCl}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-Hpyet})]_2$  revealed a symmetric dinuclear structure featuring the bidentate N,N coordination mode of imino(pyridine) with no Cu--OH interaction. On the other hand, the dinuclear Cu(II) complexes of the related propyl ligand revealed a different crystal structure involving nucleophilic addition of hydroxyl group to the aldehyde group of 2-pyridinecarboxaldehyde. The catalyst system Cu complex/ $\text{Cu}^0$ /TEMPO/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (TEMPO = 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl) exhibited good activities for aerobic alcohol oxidation benzyl alcohol to benzaldehyde in  $\text{H}_2\text{O}$  at room temperature. In particular, the dinuclear complex  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{CuCl}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-Hpyet})]_2$  was shown to effectively catalyze aerobic oxidation of various benzyl alcohol derivatives, cinnamyl alcohol, and 2-thiophenemethanol.

**KEY WORDS:** APPENDED HYDROXYL GROUP / COPPER CATALYST /  
AEROBIC ALCOHOL OXIDATION / WATER SOLUBLE  
CATALYST

58 pages

ผลกระทบของหมู่ไฮดรอกซิลและความยาวของโซ่ลิแกนด์ที่มีต่อโครงสร้างของสารเชิงซ้อนทองแดง และผลของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

EFFECTS OF APPENDED HYDROXYL GROUP AND LIGAND CHAIN LENGTH ON COPPER COORDINATION AND OXIDATION ACTIVITY

อรรณวิทย์ เจ๊ะคะระหมาน 5736741 SCCH/M

วท.ม. (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ปรียานุช แสงไตรรัตน์นุกูล, Ph.D., จงกล ดันต๊ะรุ่งโรจน์ชัย, Ph.D.

บทคัดย่อ

ซีรีส์ลิแกนด์ imino(pyridine) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลต่อท้ายโซ่ลิแกนด์ได้แก่ 2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenol (Hpyph), 2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)-ethanol (Hpyet), และ 3-((pyridin-2-ylmethylene)amino)propanol (Hpypr) ทำปฏิกิริยากับคอปเปอร์(II)คลอไรด์ ไดไฮเดรต ในอัตราส่วน 1:1 ให้สารเชิงซ้อนทองแดงในปริมาณร้อยละผลิตภัณฑ์ปานกลาง โครงสร้างผลึกของสารเชิงซ้อนไดนิวเคลียร์  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{CuCl}(\text{K}^2\text{-}N,N\text{-Hpyet})_2]$  มีลักษณะสมมาตร ประกอบด้วยลิแกนด์ไบเดนเทตที่โคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์ด้วย ในโตรเจนสองอะตอมของลิแกนด์ imino(pyridine) และไม่มีปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Cu--OH ในทางตรงกันข้าม โครงสร้างผลึกของสารเชิงซ้อนทองแดงที่มีลิแกนด์ประเภทโพรพิลให้โครงสร้างผลึกที่ต่างออกไป ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา แทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของหมู่ไฮดรอกซิลที่หมู่แอลดีไฮด์ของสาร 2-pyridinecarboxaldehyde ระบบตัวเร่ง Cu complex/Cu<sup>0</sup>/TEMPO/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (TEMPO = 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl) สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลแอลกอฮอล์ ให้เบนซิลแอลดีไฮด์ ด้วยอากาศได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในน้ำที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งไดนิวเคลียร์  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{CuCl}(\text{K}^2\text{-}N,N\text{-Hpyet})_2]$  มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์อนุพันธ์ของเบนซิลแอลกอฮอล์ cinnamyl alcohol และ 2-thiophenemethanol