

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยารเดียมนิกที่ยึดติดกับโพลีเมอร์

นางสาวรุ่งระวี ถาวรพานิช

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-583-154-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF RHODIUM POLYMER-BOUND CATALYSTS

Miss Rungravee Thawornpanich

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-583-154-9

๐๘๙๙

Thesis Title Synthesis of Rhodium Polymer-bound Catalysts
By Miss Rungravee Thawornpanich
Department Petro-Polymer Interprogram
Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
Partial Fulfillment of the Requirements of a Master's Degree.

..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Suchata Jinachitra
..... Chairman
(Associate Professor Suchata Jinachitra)

Supawan Tantayanon
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Pipat Karntiang
..... Member
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Dawan Wiwattanadate
..... Member
(Dawan Wiwattanadate, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ผู้ระพี ภาวบรรพชาธิ : การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมชนิดที่ยึดติดกับโพลีเมอร์
(SYNTHESIS OF RHODIUM POLYMER-BOUND CATALYSTS)

อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 155 หน้า. ISBN 974-583-154-9

ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมชนิดที่ยึดติดกับโพลีเมอร์ได้ถูกเตรียมขึ้น โดยมีเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงที่แตกต่างกัน 3 ค่า ตัวรองรับที่เป็นโพลีเมอร์จะได้จากการเกิดโพลีเมอร์ร่วมแบบแขวนลอยระหว่างสไตรีน ไตไวนิลเบนซีน และ ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ ไวนิลเบนซิลคลอไรด์มอนอเมอร์จะถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาคลอโรเมทริลเลชันของ 2-โบรโมเอทริลเบนซีนและปฏิกิริยาไฮโดรโบรมิเนชันตามลำดับ ได้ทำการศึกษาเพื่อให้ได้ตัวรองรับที่เป็นโพลีเมอร์ในรูปทรงกลม และทำการศึกษา ชนิดและปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์ร่วมแบบแขวนลอยเพื่อให้ได้ตัวรองรับดังกล่าวที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุด ปริมาตรรูพรุนสูงสุด พบว่าเมทริลไอโซบิวทิลคาร์บิโนลที่ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสม จากนั้นจึงทำการสังเคราะห์ตัวรองรับที่มีปริมาณไตไวนิลเบนซีน 3 เปอร์เซ็นต์ 10 เปอร์เซ็นต์ และ 20 เปอร์เซ็นต์ เป็นสารเชื่อมขวาง ตัวรองรับทั้ง 3 ชนิดได้ถูกนำมาตรึงกับลิแกนด์แอนทราซินิคแอซิดและทำการศึกษาชนิดตัวทำละลาย พบว่าไดเมทริลฟอร์มาดีตเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วจึงนำตัวรองรับทั้ง 3 ชนิดที่ตรึงลิแกนด์แล้ว มาทำปฏิกิริยากับโรเดียมไตรคลอไรด์และไฮเตียมโบโรไฮไดรด์ตามลำดับ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมชนิดที่ยึดติดกับโพลีเมอร์ โดยติดตามการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรลิเนชันของไซโคลเฮกซีนได้ที่อุณหภูมิห้อง

ภาควิชา สหสาขาวิชา ปีเตอร์เคมี-โพลีเมอร์
สาขาวิชา ปีเตอร์เคมี
ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิติ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม

C285096 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD: RHODIUM CATALYST / SYNTHESIS / POLYMER-BOUND CATALYST

RUNGRAVEE THAWORNPANICH : SYNTHESIS OF RHODIUM POLYMER-BOUND

CATALYSTS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D.

155 pp. ISBN 974-583-154-9

Rhodium polymer-bound catalysts were prepared with three different percent crosslinks. The polymeric supports were formed firstly by suspension polymerization of styrene, divinyl benzene (DVB) and vinylbenzyl chloride. Vinylbenzyl chloride monomer was synthesized by the chloromethylation of 2-bromoethylbenzene and followed by the dehydrobromination. Several attempts were paid on the generation of the polymeric supports in the spherical form. The type and amount of solvents used in suspension polymerization were experimentally considered in order to obtain the polymeric beads with the largest specific surface area and highest total pore volume. It was found that methylisobutyl carbinol amounted 50% weight by weight of the total monomers was the best solvent. The percentage of crosslinking, DVB, was then varied i.e. 3%, 10% and 20% which afforded the polymeric beads with three different crosslinks. A ligand, anthranilic acid, was subsequently attached to each type of polymeric supports. By variation of several swelling solvents, dimethylformamide was found to be the most appropriate one for anchoring anthranilic acid to the polymeric beads. The treatment of the polymeric supports anchoring anthranilic acid with rhodium trichloride and subsequently with sodium borohydride led to rhodium polymer-bound catalysts. The activities of these rhodium polymer-bound catalysts were monitored by subjection to the hydrogenation of cyclohexene at room temperature.

ภาควิชา..... ส่นสาขาวิชา ปโตรเคมี- โพลีเมอร์..... ลายมือชื่อนิสิต..... 

สาขาวิชา..... ปโตรเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ปีการศึกษา..... 2535..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I am deeply expressed my sincere admiration to Associate Prof. Dr. Supawan Tantayanon, my thesis advisor, who gave me the innumerable valuable suggestions as well as the encouragement throughout this thesis.

I would like also to express my special thank to Associate Prof. Maen Amorasit and Dr. Varaporn Leepipatpiboon for assistance in gas-liquid chromatography. Associate Prof. Dr. Sophon Roengsumran and Dr. Preecha Ngoviwatchai would be thanked for assistance for Parr Hydrogenator. Finally, I wish to express my gratitude to Dr. prapaipit Jamsuksai to supply some chemical substances.

The special thank is also expressed to Associate Prof. Dr. Piyasarn Prasertthdam to allow to conduct Branauer-Emmett-Teller meter. Any kinds of instruments, equipments and chemicals were used in this work were made available by the generosity of the Chemistry Department, Chulalongkorn University.

I am gratefully acknowledged to my family who gave encouragement during this work. Miss Anuporn Worakarn is thanked for some suggestions. I wish to thank the thesis committee for their comments. Lastly, I wish to thank to everyone who has contributed some encouragement in this thesis.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT (in English)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xiii
LIST OF FIGURES	xvi
ABBREVIATIONS	xix
CHAPTER I : INTRODUCTION	
1.1 GENERAL	1
1.1.1 CATALYSIS	1
1.1.2 HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSTS	3
1.1.3 POLYMER-BOUND CATALYSTS	5
1.2 A LITERATURE REVIEW OF POLYMER-BOUND CATALYSTS	9
1.3 OBJECTIVES OF THIS RESEARCH	18
CHAPTER II : THEORY	
2.1 POLYMERIC SUPPORTS	21
2.1.1 REVIEWS OF POLYMERIC SUPPORTS	21
2.1.2 PREPARATION OF FUNCTIONALIZED POLYMERS .	24
2.1.3 THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BEAD-LIKE SUPPORTS	31

CONTENTS (continued)

	PAGE
2.2 POLYMER-BOUND CATALYSTS	32
2.2.1 REVIEWS OF POLYMER-BOUND CATALYSTS	32
2.2.2 CHARACTERIZATION OF POLYMER-BOUND CATALYSTS	35
2.2.3 CATALYTIC REACTIONS OF POLYMER-BOUND CATALYSTS	40
2.2.4 SOME GENERAL FEATURES OF POLYMER-BOUND REACTIONS	43
2.2.5 STABILITY OF POLYMER-BOUND CATALYSTS ...	50
 CHAPTER III : EXPERIMENTAL	
3.1 APPARATUS AND INSTRUMENTS	53
3.2 SOLVENTS AND REAGENTS	54
3.3 PURIFICATION OF SOLVENTS AND REAGENTS	56
3.4 PURIFICATION OF MONOMERS AND INITIATOR	59
3.5 SYNTHESSES AND CHARACTERIZATION	61
3.5.1 p-CHLOROMETHYLSTYRENE OR VINYL BENZYL CHLORIDE (VBC)	61
3.5.1.1 CHLOROMETHYLATION OF 2-BROMOETHYL BENZENE	61
3.5.1.2 SYNTHESIS OF VINYL BENZYL CHLORIDE	62

CONTENTS (continued)

	PAGE	
3.5.2	CROSSLINKED POLYMERS BY SUSPENSION	
	POLYMERIZATION	63
3.5.2.1	EFFECTS OF SOLVENTS ON THE FORMATION OF CROSSLINKED POLYMERS WITH 10% DVB	63
3.5.2.2	PREPARATION OF CROSSLINKED POLYMERS	65
3.5.3	ANCHORING ANTHRANILIC ACID TO POLY(STYRENE-CO-DIVINYL BENZENE-CO- VINYL BENZYL CHLORIDE)	66
3.5.3.1	EFFECT OF SOLVENT	66
3.5.3.2	EFFECT OF TIME	67
3.5.3.3	EFFECT OF TEMPERATURE	67
3.5.3.4	PREPARATION OF POLY(STYRENE-CO- DIVINYL BENZENE-CO-VINYLBENZYL CHLORIDE) ANCHORING ANTHRANILIC ACID	68
3.5.3.5	CHLORIDE ANALYSIS BY MODIFIED VOLHARD METHOD	69

CONTENTS (continued)

x

	PAGE
3.5.4 COMPLEXATION AND REDUCTION OF POLY (STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE-CO-VINYLBENZYL CHLORIDE) ANCHORING ANTHRANILIC ACID AND RHODIUM(III) CHLORIDE	70
3.5.4.1 FORMATION OF RHODIUM(I) POLYMER-BOUND CATALYSTS	70
3.5.4.2 DETERMINATION OF RHODIUM INCORPORATION	71
3.5.4.2.1 PREPARATION OF STANDARD CALIBRATION CURVE	71
3.5.4.2.2 SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF RHODIUM INCORPORATION	71
3.5.5 PRELIMINARY STUDY OF CATALYTIC CYCLOHEXENE HYDROGENATION USING RHODIUM(I) POLYMER-BOUND CATALYSTS	71
3.5.6 CHARACTERIZATION OF POLYMER-BOUND CATALYSTS	73

CONTENTS (continued)

	PAGE
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSIONS	
4.1 SYNTHESIS OF p-CHLOROMETHYLSTYRENE	78
4.1.1 CHLOROMETHYLATION OF 2-BROMOETHYL BENZENE	78
4.1.2 DEHYROBROMINATION OF p-(2-BROMOETHYL) BENZYL CHLORIDE	91
4.2 CROSSLINKED POLYMERS BY SUSPENSION POLYMERIZATION	99
4.2.1 THE FORMATION OF THE POLYMERIC BEADS ...	99
4.2.2 EFFECT OF SOLVENT ON FORMATION OF THE CROSSLINKED POLYMERS	102
4.2.3 PREPARATION OF CROSSLINKED POLYMERS	108
4.3 ANCHORING ANTHRANILIC ACID TO POLY(STYRENE-CO- DIVINYLBENZENE-CO-VINYLBENZYL CHLORIDE)	115
4.4 COMPLEXATION AND REDUCTION OF POLY(STYRENE-CO- DIVINYLBENZENE-CO-VINYLBENZYL CHLORIDE) ANCHORING ANTHRANILIC ACID AND RHODIUM(III) CHLORIDE	126
4.5 PRELIMINARY STUDY OF CATALYTIC CYCLOHEXENE HYDROGENATION USING RHODIUM(I) POLYMER-BOUND CATALYSTS	130

CONTENTS (continued)

	PAGE
CHAPTER V : CONCLUSION AND FUTURE PROSPECTS	
5.1 CONCLUSION	138
5.2 FUTURE PROSPECTS	140
REFERENCES	141
APPENDIX	147
VITA	155

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Some examples of polymer-bound metal complexes	8
3.1 Composition of suspension polymerization at different of percent of DVB	66
3.2 The weight of polymeric catalysts used in cyclohexene hydrogenation	72
4.1 The assignment for the IR spectrum of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride	83
4.2 The assignment for the ^1H -NMR spectrum of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride	85
4.3 The assignment for the ^{13}C -NMR spectrum of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride	87
4.4 The assignment for the mass spectrum of p-chloromethyl styrene	89
4.5 The assignment for the IR spectrum of p-chloromethyl styrene	94
4.6 The assignment for the ^1H -NMR spectrum of p-chloromethyl styrene	95
4.7 The assignment for the ^{13}C -NMR spectrum of p-chloromethyl styrene	98
4.8 The assignment for the typical FT-IR spectrum of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride)	102

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
4.9 Effect of solvent on the yield of poly(styrene-co-divinyl benzene -co- vinylbenzyl chloride) with 10% DVB	104
4.10 Surface measurement of polymeric supports in the variety of solvent type at 50 percent of total monomer mixture	107
4.11 Surface measurement of polymeric supports in the variety of methylisobutyl carbinol content	108
4.12 The elemental analysis of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride)	109
4.13 Surface measurement of polymeric supports in the variety of DVB content	111
4.14 The element analysis of poly(styrene-co-divinyl benzene -co-vinylbenzyl chloride) anchoring anthranilic acid ...	117
4.15 The assignment for the typical FT-IR spectrum of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) anchoring anthranilic acid	119
4.16 Effect of solvent type on the reaction between the polymeric supports and anthranilic acid	120
4.17 Effect of time on the reaction between the polymeric supports and anthranilic acid	122
4.18 Effect of temperature on the reaction between the polymeric supports and anthranilic acid	124

LIST OF TABLES (continued)

xv

TABLE	PAGE
4.19 The elemental analysis of Rh(I) polymer-bound catalysts	127
4.20 The rhodium content in the polymeric catalysts	128
4.21 The peak area of cyclohexene chromatogram from cyclohexene hydrogenation using Rh(I) polymer-bound catalysts	131
4.22 The peak area of cyclohexane chromatogram from cyclohexene hydrogenation using Rh(I) polymer-bound catalysts	133
4.23 The rhodium leaching content from the polymeric catalysts	136

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Free energy plot for a hypothetical uncatalysed and catalysed reaction	2
2.1 Crosslinked polymers prepared by suspension polymerization	26
2.2 Electrophillic aromatic substitution reaction of polystyrene	28
2.3 Chloromethylation of polystyrene and reactions of the products with nucleophiles	29
2.4 Lithiation of polystyrene and reaction of the products with electrophiles	30
2.5 Functionalization of polystyrene with ligands	33
4.1 The IR spectrum (KBr) of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride	82
4.2 The ^1H -NMR spectrum (CDCl_3) of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride	84
4.3 The ^{13}C -NMR spectrum (CDCl_3) of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride	86
4.4 The mass spectrum of p-(2-bromoethyl) benzyl chloride ..	88
4.5 The IR spectrum (NaCl) of p-chloromethyl styrene	93
4.6 The ^1H -NMR spectrum (CDCl_3) of p-chloromethyl styrene ..	96
4.7 The ^{13}C -NMR spectrum (CDCl_3) of p-chloromethyl styrene .	97
4.8 The typical FT-IR spectrum (KBr) of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) with 10% DVB ..	101

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.9 Scanning electron micrographs of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) with 10% DVB, magnification with 100 times :(a) Isooctane used as solvent, (b) Toluene used as solvent	105
4.10 Scanning electron micrograph of x-section of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) with 10% DVB, methylisobutyl carbinol used as solvent, magnification with 100 times	110
4.11 Scanning electron micrographs of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) with 10% DVB, methylisobutyl carbinol used as solvent, magnification with :(a) 35 times, (b) 100 times	112
4.12 Scanning electron micrograph of x-section of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) with 10% DVB, methylisobutyl carbinol used as solvent, magnification with 1500 times	113
4.13 The differential scanning calorimetry output of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) (a) PX-3, (b) PX-10 and (c) PX-20	114
4.14 The differential thermograms of polymeric supports and polymeric ligands	116

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.15 The typical FT-IR spectrum (KBr) of poly(styrene-co-divinyl benzene-co-vinylbenzyl chloride) with 10% DVB anchoring anthranilic acid	118
4.16 Effect of solvent type on the percent of chloride content replaced with anthranilic acid	121
4.17 Effect of time on the percent of chloride content replaced with anthranilic acid	123
4.18 Effect of temperature on the percent of chloride content replaced with anthranilic acid	125
4.19 Standard calibration curve of the determination of rhodium	128
4.20 The typical FT-IR spectra (KBr) of (a) PX-10, (b) PL-10 and (c) PC-10	129
4.21 The conversion of cyclohexene hydrogenation by Rh(I) polymer-bound catalysts with 3,10 and 20% DVB	132
4.22 The conversion of cyclohexane hydrogenation by Rh(I) polymer-bound catalysts with 3,10 and 20% DVB	134

ABBREVIATIONS

BP	benzoyl peroxide
BU	1-butanol
CN	cyclohexanone
CY	cyclohexanol
DIOP	2,3-o-isopropylpylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenyl phosphino)butane
DMF	dimethylformamide
DSC	differential scanning calorimetry
DTA	differential thermal analysis
DVB	divinyl benzene
EE	enantiomeric excess
EVB	ethylvinyl benzene
EXAFS	x-ray absorption fine structure spectroscopy
FT-IR	fourier transform infrared
g	gramme
IR	infrared
ISO	isooctane
M ⁺	molecular ion
MIBC	methylisobutyl carbinol
min	minute
ml	millilitre

ABBREVIATIONS (continued)

mm	millimetre
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	part per million
psig	pound per square inch gauge
PC	polymeric catalysts
PL	polymeric ligands
PX	polymeric supports
rpm	revolutions per minute
SEM	scanning electron microscope
T _g	glass transition temperature
tert	tertiary
TO	Toluene
VBC	vinyl benzyl chloride
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy