

โพลิฟินั้นของสารประกอบคาร์บอนิลเร่งปฏิกิริยาด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ฟิลลาร์เคลย์

นางสาวไฉษิตา โรจน์ทินกร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OLEFINATION OF CARBONYL COMPOUNDS CATALYZED BY
COPPER OXIDE-PILLARED CLAY

Miss Kosita Rojtinnakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

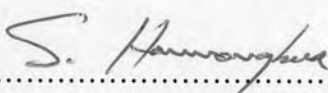
Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University


501113

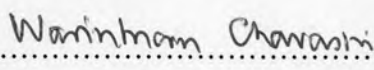
Thesis Title OLEFINATION OF CARBONYL COMPOUNDS
CATALYZED BY COPPER OXIDE-PILLARED CLAY
By Ms.Kosita Rojtinnakorn
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.
Thesis Coadvisor Nipaka Sukpirom, Ph.D.

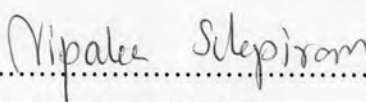
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

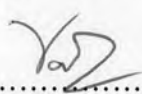

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)


..... Thesis Coadvisor
(Nipaka Sukpirom, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr.rar.nat.)

โมฆิตา โรจน์ทินกร: โอลิฟินชันของสารประกอบคาร์บอนิลเร่งปฏิกิริยาด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ฟิลลาร์เคลย์. (OLEFINATION OF CARBONYL COMPOUNDS CATALYZED BY COPPER OXIDE-PILLARED CLAY) อ.ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. วรินทร์ ชวศิริ, อ.ที่ปรึกษาร่วม: อ. ดร.นิปกา สุขภิรมย์, 64 หน้า.

คอปเปอร์ออกไซด์ฟิลลาร์เคลย์ สังเคราะห์ได้โดยการสอดแทรกสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ระหว่างชั้นของเคลย์เบนโทไนด์ และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พิสูจน์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์, การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และ ICP-AES คอปเปอร์ฟิลลาร์เบนโทไนด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ แสดงโครงสร้างแบบโพรงขนาดกลาง ที่ประกอบด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ 15.59% โดยน้ำหนัก ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปใช้สำหรับปฏิกิริยาโอลิฟินชันของสารประกอบคาร์บอนิลกับเฮโลจีเนตเทตรีเอเจนต์ เปรียบเทียบกับเบนโทไนด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์พอลิเฮโลแอลคีนในปริมาณสูงเมื่อใช้คอปเปอร์ฟิลลาร์เบนโทไนด์ปริมาณร้อยละ 30 ต่อน้ำหนักแอลดีไฮด์สารตั้งต้น โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง (27°C) นาน 4 ชั่วโมง วิธีการนี้เกิดขึ้นได้รวดเร็วภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา สามารถนำไปประยุกต์กับเฮโลจีเนตเทตรีเอเจนต์อื่น ๆ เช่น ไทรคลอโรโบรโมมีเทน, คาร์บอนเตตระโบรไมด์, ไทรคลอโรฟลูออโรมีเทนและไทโรไอโอดมีเทน พบว่าได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในระดับปานกลางถึงสูง

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา.....2550.....

ลายมือชื่อนิสิต.....โมฆิตา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อ.นิปกา สุขภิรมย์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....อ.ดร. วรินทร์.....

4872233623: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: OLEFINATION/ PILLARED CLAY

KOSITA ROJTINNAKORN: OLEFINATION OF CARBONYL COMPOUNDS CATALYZED BY COPPER OXIDE-PILLARED CLAY.
 THESIS ADVISOR: ASST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI, Ph.D.,
 THESIS COADVISOR: NIPAKA SUKPIROM, Ph.D., 64 pp.

Copper oxide pillared clays (Cu-pillared clays) was synthesized by the intercalation of copper complexes into clay interlayers of bentonite clay and followed by the calcinations at 300°C for 4 h. The synthesized products were characterized using Powder X-ray Diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The synthesized Cu-pillared bentonite exhibited mesoporous structure with copper loading of 15.59 wt%. The synthesized catalysts was used for olefination of carbonyl compounds with halogenating reagent comparing with raw bentonite and CuO. The quantitative yield of polyhaloalkene was obtained using Cu-pillared clays in the amount of 30 wt% to aldehyde starting material, at room temperature (27°C) for 4 h. This protocol was carried out in a short period of time under mild conditions. The optimized conditions could be applied to the olefination of different halogenated reagents such as CCl₃Br, CBr₄, CCl₃F, CHI₃ and CH₃I to furnish the desired products in moderate to excellent yields.

Field of Study: ~~Petrochemistry and Polymer Science~~ Student's Signature: *วชิราภรณ์*

Academic Year:2007.....

Advisor's Signature: *W. Chavasiri*

Co-advisor's Signature: *Nipaka Sukpirom*

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deep gratitude to his advisor Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri and co-advisor Dr. Nipaka Sukpirom, for their very kind assistance, generous guidance and encouragement throughout the course of this research. Sincere thanks are extended to Natural Products Research Unit, Material Chemistry and Catalysis Research Unit, Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the support of chemical and laboratory facilities.

The greatest thanks are also extended to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol and Associate Professor Dr. Vithaya Ruangpornvisuti for their comment, correcting and helps as thesis examiners.

I also would like to thank the followings: the members of Natural Products Research Unit, especially Dr. Wanchai Pluempanaput, Sujittra Deesamer, Chutarat Khumnoon, Boonchai Seentrakoon, Adisak Chaithanee, Oraphin Chantarasriwong, Piyarat Trikitiwong and Patcharee Preedasuriyachai for their time and assistance. Special thanks to my best friends and co-worker in the laboratory for deserve special mentions.

Finally, own thus accomplishment to my family and my friend outside the Chulalongkorn University as they always support me and also have faith on me.

CONTENTS

	Pages
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF SCHEMES	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS	xiv
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 The importance of olefinations and products from olefination of carbonyl compounds.....	1
1.2 Literature review on the olefinations of carbonyl compounds.....	1
1.3 Literature review on clay catalysts	7
1.4 The objectives of this research	11
II THEORY.....	12
2.1 Clay	12
2.2 The structure of clay minerals	12
2.2.1 Basic units	12
2.2.2 The combinations of basic sheets	14
2.3 Smectite clay minerals.....	15
2.3.1 Bentonite clay	16
2.4 Properties of clay	16

	Pages
2.4.1 Ion exchange.....	16
2.4.2 Swelling.....	17
2.4.3 Acidity of clays	18
2.5 Intercalation.....	18
2.6 Pillaring	18
2.7 Pillared clay (PILCs).....	18
2.7.1 Pillaring agent.....	19
2.8 Characterization of clays and clay catalysts.....	19
2.8.1 Powder X-ray diffraction.....	19
2.8.2 Nitrogen adsorption/desorption (BET).....	20
2.8.3 Inductively coupled plasma spectroscope (ICP)	22
2.9 Olefination of carbonyl compounds.....	24
III EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Starting materials.....	25
3.1.1 Clays.....	25
3.1.2 Chemicals	25
3.2 Instrument, apparatus and analytical measurements	26
3.2.1 Centrifuge.....	26
3.2.2 Oven and furnace.....	26
3.2.3 X-ray diffractometer (XRD).....	27
3.2.4 Inductively coupled plasma spectroscope (ICP)	27
3.2.5 Nitrogen adsorption/desorption (BET).....	27
3.2.6 Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR).....	27
3.2.7 Chromatography	27
3.3 Homoionic clays.....	28
3.3.1 Purification of Bentonite	28
3.3.2 Na-ion exchange.....	28
3.4 Synthesis of Cu-pillared clays.....	28
3.5 Sample preparation for ICP	28
3.6 Optimum conditions study on olefination of aldehydes.....	29
3.6.1 General procedure	29
3.6.2 Effect of the amount of catalyst	29

	Pages
3.6.3 Effect of reaction temperature	29
3.6.4 Effect of type of halogenated reagent.....	29
3.7 Variation of aldehyde	30
3.8 Variation of halogenated reagent.....	31
3.9 Reuse of catalyst.....	31
IV RESULTS AND DISCUSSION	32
4.1 The characterization of clays.....	32
4.1.1 X-ray diffraction (XRD).....	32
4.2 The synthesis and characterization of homoionic clays	32
4.2.1 Purification of bentonite	33
4.2.2 Na-ion exchange.....	33
4.3 The synthesis and characterization of Cu-pillared clays	34
4.3.1 X-ray diffraction of Cu-precursor intercalated clay layer	35
4.3.2 X-ray diffraction of Cu-pillared clays	35
4.3.3 Determination of copper contents	36
4.3.4 Nitrogen adsorption-desorption (Brunauer-Edmelt-Teller method, BET)	37
4.4 Catalytic activity of Cu-pillared clay in olefination of carbonyl compounds reaction.....	38
4.4.1 Effect of bentonite and Cu-pillared clay catalysts on the reactivity of olefination of carbonyl compound	39
4.4.2 Study on the optimum conditions for olefination of carbonyl compound by Cu-pillared bentonite clay.....	40
4.4.3 Application of developed procedures for the synthesis of target molecules.....	42
4.4.3.1 Effect of aldehyde.....	42
4.4.3.2 Effect of halogenated reagent.....	49
4.5 Regenerated catalyst.....	50
4.5.1 The characterization of the regenerated catalyst by XRD.....	50
4.5.2 Catalytic activity of regenerated Cu-pillared bentonite in olefination of carbonyl compound	51

	Pages
V CONCLUSION	53
REFERENCES	55
APPENDIX	59
VITA.....	64

LIST OF TABLES

Tables	Pages
2.1 Features of adsorption isotherms.....	21
2.2 IUPAC classification of pores.....	22
3.1 Bentonite compositions.....	25
4.1 The copper contents in clays and Cu-pillared clays.....	37
4.2 The BET specific surface area of raw clays and Cu-pillared clays.....	37
4.3 Effect of raw clays and Cu-pillared clays catalyst on the olefination of 2	39
4.4 Effect of the amount of Cu-pillared bentonite on olefination of 1	40
4.5 Effect of reaction time and reaction temperature for Cu-pillared bentonite catalyzed on olefination reaction of 1	41
4.6 Effect of type of aldehyde for Cu-pillared bentonite catalyzed on olefination reaction.....	42
4.7 Effect of type of halogenated reagent.....	49
4.8 The BET specific surface area of Cu-pillared bentonite and regenerated Cu- pillared bentonite.....	51

LIST OF FIGURES

Figures	Pages
2.1 A single tetrahedral silica (a), and a sheet structure of silica tetrahedral arranged in a hexagonal network (b)	13
2.2 A single octahedral unit (a), and a sheet structure of octahedral unit arranged in hexagonal network (b)	13
2.3 Structure of 1:1 layered type (T = tetrahedral sheet, O = octahedral sheet).....	14
2.4 Structure of 2:1 layered type (T = tetrahedral sheet, O = octahedral sheet).....	15
2.5 Structure of smectite clay	15
2.6 Schematic diagram for the preparation of pillared clay minerals	19
2.7 Diffraction of X-ray by regular planes of atoms	20
2.8 The IUPAC classification of adsorption isotherm.....	21
2.9 A typical plasma source	23
4.1 XRD pattern of raw material bentonite	33
4.2 XRD patterns of raw bentonite and Na-bentonite	33
4.3 XRD patterns of purified bentonite and Na-bentonite	34
4.4 XRD patterns of raw bentonite and Cu-intercalated bentonite	35
4.5 XRD patterns of Cu-bentonite and Cu-intercalated bentonite and CuO	36
4.6 The ¹ H-NMR spectrum of 1-(2,2-Dichlorovinyl)-4-chlorobenzene	45
4.7 The ¹ H-NMR spectrum of 1-(2,2-Dichlorovinyl)-3-chlorobenzene	45
4.8 The ¹ H-NMR spectrum of 1-(2,2-Dichlorovinyl)-4-bromobenzene	46
4.9 The ¹ H-NMR spectrum of 1-(2,2-Dichlorovinyl)-3-bromobenzene	46
4.10 The ¹ H-NMR spectrum of 4-(2,2-Dichlorovinyl)-benzonitrile	47
4.11 The ¹ H-NMR spectrum of 1-(2,2-Dichlorovinyl)-3-nitrobenzene	47
4.12 The ¹ H-NMR spectrum of 1-(2,2-Dichlorovinyl)-benzene	48
4.13 XRD patterns of Cu-pillared bentonite and regenerated Cu-pillared bentonite	50

LIST OF SCHEMES

Schemes	Pages
2.1 The exchange properties of cations with clays.....	17
2.2 Olefination reaction.....	24
3.1 The heating program for the calcination of Cu-pillared clays.....	27
4.1 Mechanism of olefination of carbonyl compounds catalyzed by Cu-pillared clays.....	52

LIST OF ABBREVIATIONS

BET	Brunauer- Emmett-Teller
δ	chemical shift
J	coupling constant (NMR)
$^{\circ}\text{C}$	degree celsius
CDCl_3	deuterated chloroform
d	doublet (NMR)
g	gram (s)
Hz	hertz
h	hour (s)
ICP-AES	inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
mL	milliliter (s)
mmol	millimole (s)
mg	milligram (s)
min	minute (s)
M	molar
m	multiplet (NMR)
n	normal
NaOH	sodium hydroxide
NMR	nuclear magnetic resonance
Å	Angstrom unit
CEC	cation exchange capacity
rt	room temperature
s	singlet (NMR)
t	triplet (NMR)
XRD	X-ray diffraction