

**SYNTHESIS OF Pd-TUD-1 VIA
IMPREGNATION TECHNIQUE AND ITS APPLICATION**

Satita Hopetrungruang

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2013


I 2837244X

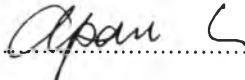
Thesis Title: Synthesis of Pd-TUD-1 via impregnation technique and its application
By: Satita Hopetrungruang
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

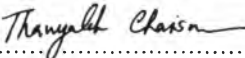
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

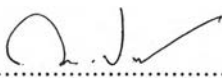
Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)


.....
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)

561019

ABSTRACT

5472038063: Polymer Science Program

Satita Hopetrungruang: Synthesis of Pd-TUD-1 via Impregnation Technique and Its Application

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, and Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
43 pp.

Keywords: Porous materials/Pd-TUD-1/ Silatrane/ Sol-gel technique/ Suzuki-Miyaura reaction

Mesoporous materials have been used as catalyst supports for many applications. In this study, TUD-1, which is a type of siliceous mesoporous material with effective properties, such as large surface area (400–1,000 m²/g), interconnecting 3D pores, hydrothermal stability, and tunable porosity, is synthesized using silatrane as the silica source, tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) as the template. TUD-1 is used as a catalyst support for Pd metal. The synthesized catalyst is used to produce diphenyl compounds known as important intermediates and active compounds in the production of pharmaceuticals, natural products and engineering materials from the Suzuki-Miyaura coupling reaction, known as Suzuki coupling. Pd-loaded TUD-1 is directly synthesized via impregnation using palladium nitrate (Pd(NO₃)₂) as Pd source. Consequently, the synthesized Pd-TUD-1 is characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), transmission electron microscopy (TEM), surface area analyzer (BET), and UV-Vis spectrophotometer. The catalytic activity of the synthesized Pd-TUD-1 on the Suzuki coupling reaction via microwave irradiation is studied to obtain diphenyl compounds, detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

บทคัดย่อ

สาธิตา หอเพชรรุ่งเรือง : การสังเคราะห์ Pd-TUD-1 วิธีอิมมัตวทางเคมี และการนำไปประยุกต์ (Synthesis of Pd-TUD-1 via impregnation technique and its application) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, รองศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 43 หน้า

มีการใช้วัสดุเมโซพอร์สเป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับงานประยุกต์ต่างๆ มากมาย ในการศึกษาวิจัยนี้ TUD-1 ซึ่งเป็นวัสดุเมโซพอร์สชนิดซิลิกาที่มีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น พื้นที่ผิวมาก (400–1000 ตารางเมตร/กรัม) รูพรุนสามมิติที่เชื่อมโยงถึงกัน การทนต่อความร้อน และรูพรุนที่ปรับแต่งได้ ถูกสังเคราะห์จากสารตั้งต้นซิลิกาที่เรียกว่าไซลาเทรน และเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นแม่แบบ TUD-1 ใช้เป็นวัสดุรองรับโลหะพลาเดียม เพื่อที่จะผลิตสารประกอบไคเฟนิล ซึ่งเป็นสารประกอบกัมมันตรังสีระหว่างทางที่สำคัญในการผลิตเภสัชภัณฑ์ผลิตภัณฑ์ทางธรรมชาติ และวัสดุเชิงวิศวกรรม จากปฏิกิริยาคู่ควบซุซูกิ-มียาอูระ หรือเรียกว่าปฏิกิริยาคู่ซุซูกิ พลาเดียมบนโครงสร้าง TUD-1 ถูกสังเคราะห์โดยตรงผ่านวิธีการทำให้อิมมัตวทางเคมี โดยใช้พลาเดียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้น หลังจากนั้น พลาเดียมบนโครงสร้าง TUD-1 ที่สังเคราะห์ได้ ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธี XRD, XRF, TEM, BET และ UV-Vis และถูกนำไปศึกษาความว่องไวในปฏิกิริยาซุซูกิ โดยใช้การฉายรังสีด้วยไมโครเวฟ เพื่อให้เกิดสารประกอบไคเฟนิล ซึ่งถูกพิสูจน์โดยวิธี GC-MS

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical College, and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to thank my advisors, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemichai for their kind suggestions, encouragement, and friendly assistance. I had a greatly enjoyable time with all seniors, my friends, and staffs for their assistance, sharing, and support. I had good remembrance with all of them.

Finally, the acknowledgements would not be complete without expressing special thanks to my family for the warm support that I have received while studying in PPC.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 4
 III EXPERIMENTAL	 12
3.1 Materials	12
3.2 Equipment	12
3.3 Methodology	14
3.3.1 Synthesis of silatrane	14
3.3.2 Synthesis of TUD-1 via sol-gel technique	14
3.3.3 Synthesis of Pd-TUD-1 via impregnation technique	16
3.3.4 Catalytic activity of Pd-TUD-1 using microwave- Assisted Suzuki reaction	16
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 17
4.1 Characterization of TUD-1 and Pd-TUD-1	17
4.1.1 X-Ray Diffraction (XRD) of TUD-1 and Pd-TUD-1	17
4.1.2 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) of TUD-1 and Pd-TUD-1	19

CHAPTER	PAGE
4.1.3 Brunauer Emmett Teller (BET) of TUD-1 and Pd-TUD-1	22
4.1.4 X-Ray Fluorescence Spectrophotometer (XRF)	25
4.1.5 Diffuse reflectance Ultraviolet-Visible Spectrometer (DR-UV)	25
4.1.6 Temperature-Programmed Reduction (TPR)	26
4.2 Catalytic activity	28
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	33
REFERENCES	34
APPENDICES	39
Appendix A Calculation of % weight of Pd metal loaded on TUD-1 via impregnation technique	39
Appendix B Temperature-Programmed Reduction (TPR)	40
Appendix C Catalytic activity results from GC-MS	41
CURRICULUM VITAE	43

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Specific surface area, pore volume, and pore diameter of unloaded TUD-1 and various percent weight of Pd loaded on TUD-1 via impregnation technique	22
4.2	XRF analysis of Pd-TUD-1 synthesized using various Pd amounts	25
4.3	GC-MS analysis of Pd-TUD-1 catalytic activity using K_2CO_3 base at 120 °C and 300 W microwave temperature and power, respectively	30
A1	Amount of $Pd(NO_3)_2$ solution needed for synthesizing various Pd-TUD-1	40
B1	Conditions for the pretreatment process prior to TPR analysis	40
B2	The results from TPR analysis of 1% TUD-1	40
B3	The results from TPR analysis of 3% TUD-1	41
B4	The results from TPR analysis of 5% TUD-1	41
C1	GC-MS results of TUD-1 and Pd-TUD-1	41

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Pore diameter of TUD-1 in comparison to some major molecular sieves, ZSM-5, Zeolite Y, and MCM-41.	2
1.2	3-D TEM showing the irregular pore structure of TUD-1	2
2.1	Typical XRD pattern and TEM image of TUD-1	5
2.2	Typical pore size distribution of TUD-1	5
2.3	General mechanism for the Suzuki cross-coupling	8
2.4	Screening the reaction of aryl halides with arylboronic acid	9
2.5	The reaction of aryl bromide with aryl boronic acid	10
2.6	Buchwald phosphine ligands	11
2.7	The microwave-assisted Suzuki reaction by Chang <i>et al.</i> (2012)	11
3.1	Flow diagram of Silatranes' synthesis	15
3.2	Flow diagram showing the synthesis of TUD-1 via sol-gel technique	15
3.3	Flow diagram showing the synthesis of Pd-TUD-1 via impregnation technique	16
4.1	XRD patterns of TUD-1 and Pd-TUD-1 synthesized with various amounts of Pd	18
4.2	Wide angle XRD patterns of Pd-TUD-1 with various Pd amounts	18
4.3	SEM images of TUD-1 synthesized by sol-gel technique, taken at magnifications of (a) 10k, (b) 50k, (c) 100k, and (d) 150k	19
4.4	SEM images of Pd-TUD-1 synthesized by impregnation technique with different Pd contents: (a,b) 1, (c, d) 2, (e, f) 3, (g, h) 4, and (i, j) 5%Pd-TUD-1	20
4.5	TEM images of (a, b) 1 and (c, d) 5% Pd-TUD-1 synthesized by impregnation technique	21

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.6	The isotherms and the narrow pore size distribution of TUD-1	23
4.7	The isotherms and the narrow pore size distribution (inset) of Pd-TUD-1 with various Pd amounts of (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, and (e) 5% Pd-TUD-1 synthesized via impregnation technique	24
4.8	UV-visible absorption spectra of TUD-1 and Pd-TUD-1 synthesized with various Pd amounts	26
4.9	The TPR results of Pd-TUD-1 with various Pd amounts	27
4.10	The proposed mechanism of this work	29
4.11	The proposed mechanism for by-product formation	31
C1	Catalytic activities of 1, 3, and 5% Pd-TUD-1	42