



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ของแอนไอออนไซยาไนด์, อะซีเตตและโทไอไซยาเนตบนเบนซิลคลอไรด์ วิบซี และบีพีซี ในสารละลายคลอโรฟอร์ม/น้ำที่อุณหภูมิ 30° , 50° และ 70° ซ. กวนภายใต้การเร่งแบบสามวัฏภาค (Triphase Catalysis) ด้วยอัตรา 600 รอบต่อนาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น (โพลีไตรลเมทิล)ไตร-เอ็น-บิวทิลแอมโมเนียมเฮไลด์ โดยมีหมู่เฮไลด์เป็น คลอไรด์ โบรไมด์ และไอโอดีน ตามลำดับ ได้ตัวเร่ง 9a, 9b และ 9c ในการศึกษาครั้งนี้ได้เตรียมบีพีซีและตัวเร่งขึ้นใช้เอง การเตรียมบีพีซีใช้บิสฟีนอลเอมาทำปฏิกิริยาเมทิลเลชันกับไดเมทิลซัลเฟต และตามด้วยปฏิกิริยาคลอโรเมทิลเลชันด้วยคลอโรเมทิลเมทิลอีเทอร์ ส่วนตัวเร่ง 9a เตรียมได้จากปฏิกิริยาโคโพลิเมอไรเซชันแบบขวนลอยของสไตรีน ดีวีบี และวีบีซี ในอัตราส่วนโมลเป็น 0.072 : 0.010 : 0.018 ไดโพลีเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลมีร่างหรือยล 10 และหมู่คลอโรเมทิลชนิดแทนที่ได้อยล 18 ขนาดเม็ด 80-100 เมลส์ จำนวนปริมาณคลอไรด์ได้ 1.39 มิลลิควิวเลนตต่อกรัม นำโคโพลิเมอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาควอเทอไนเซชันด้วยไตร-เอ็น-บิวทิลอะมีน ได้ตัวเร่ง 9a ซึ่งมีปริมาณหมู่องไวสำหรับแลกเปลี่ยนแอนไอออนร้อยละ 58 (ของหมู่คลอโรเมทิลชนิดแทนที่) ตัวเร่ง 9b และ 9c เตรียมได้จากตัวเร่ง 9a โดยใช้หลักการแลกเปลี่ยนไอออน ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวเร่ง ชนิดและความเข้มข้นของรีเอเจนต์ เวลาและอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของปัจจัยเหล่านี้ติดตามโดยใช้โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ซึ่งดูการเปลี่ยนความสูงของพิกที่ 4.45 พีพีเอ็ม ซึ่งเป็นพิกของหมู่คลอโรเมทิลที่มีในสารตั้งต้นทั้งสามตัวกับพิกที่ 3.58 พีพีเอ็ม (สำหรับการแทนที่ด้วยแอนไอออนไซยาไนด์), 4.05 พีพีเอ็ม (สำหรับการแทนที่ด้วยแอนไอออนโทไอไซยาเนต) และ 5.00 พีพีเอ็ม (สำหรับการแทนที่ด้วยแอนไอออนอะซีเตต) ผลการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นในระดับค่อนข้างสูงเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งเพิ่มขึ้นจาก 0.004-0.017 โมล

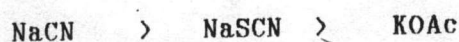
การใช้ปริมาณตัวเร่งมากกว่านี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นน้อย เนื่องจากอัตราการแพร่ของรีเอเจนต์ และสารเข้าทำปฏิกิริยาไปสู่หมู่ว่องไวของตัวเร่งเกิดได้ช้าลง เพราะระบบมีความหนืดเพิ่มขึ้น (ในการทดลองใช้ปริมาณของตัวทำละลายเท่าเดิม) ดังนั้นเพื่อเป็นการตัดปัญหาเรื่องระบบที่มีความหนืดมากเกินไป ในการศึกษาปัจจัยการทดลองอื่น ๆ จึงใช้ปริมาณตัวเร่งอยู่ในช่วง 0.004-0.008 โมล

ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาและอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิใด ๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นร้อยละ ๕๐ การเปลี่ยนแปลงจะเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิ 70 °C. ปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์เร็วที่สุด (ยกเว้นปฏิกิริยาการแทนที่ของแอนไอออนไซยาไนด์บนวีพีซีและบีพีซี) จากสมการของ Arrhenius

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (5.1)$$

พบว่า อัตราปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และนั่นถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่านี้อาจเลือกใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 70 °C. ได้ แต่ต้องเลือกตัวทำละลายให้เหมาะสมด้วย ในการทดลองครั้งนี้ใช้ตัวทำละลายเป็นคลอโรฟอร์มซึ่งน่าจะเหมาะกับสภาวะที่อุณหภูมิ 30 °C. และ 50 °C. เพราะทำให้ระเหยออกได้ง่ายเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุด แต่อาจไม่เหมาะที่จะใช้ทดลองที่อุณหภูมิ 70 °C. เพราะคลอโรฟอร์มมีจุดเดือดเพียง 69 °C. คลอโรฟอร์มอาจจะระเหยออกไปได้บ้างในระหว่างที่ปฏิกิริยากำลังดำเนินอยู่ถ้าอุณหภูมิของระบบน้ำหมุนเวียนในคอนเดนเซอร์ไม่เย็นพอ ฉะนั้นอาจเลือกใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูงกว่าคลอโรฟอร์ม เช่น โทลูอีน เป็นต้น

การศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ของรีเอเจนต์บนเบนซิลคลอไรด์ และวีพีซี โดยการเปลี่ยนปริมาณรีเอเจนต์ NaCN KOAc และ NaSCN จาก 0.008-0.035 โมล พบว่า ปริมาณรีเอเจนต์มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเท่านั้น เพราะอัตราของปฏิกิริยาถูกจำกัดโดยปัจจัยอื่น ๆ ด้วย เช่น ปริมาณของหมู่แอลกอฮอล์บนแอนไอออนบนตัวเร่งและความสามารถในการแพร่ของสารเข้าทำปฏิกิริยาไปถึงหมู่ว่องไว จากการทดลองพบว่า ลำดับความว่องไวของรีเอเจนต์ที่อุณหภูมิ 30 °C. เป็นดังนี้



ที่อุณหภูมิสูงกว่า 30°C . ไม่สามารถเปรียบเทียบความว่องไวของรีเอเจนต์ได้ เนื่องจาก NaCN ไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูง แต่อย่างไรก็ตามโดยเฉลี่ยแล้ว NaSCN และ NaCN จะให้ร้อยละการเปลี่ยนค่อนข้างสูงเมื่อความเข้มข้นสูงกว่า 0.017 โมล ฉะนั้นในการศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ของรีเอเจนต์ที่มีความว่องไวสูง อาจใช้รีเอเจนต์เพียง 0.017 โมล ก็เพียงพอ ร้อยละการเปลี่ยนนอกจากจะขึ้นกับชนิดของรีเอเจนต์แล้วยังขึ้นกับความสามารถในการแพร่และความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นด้วย พบว่าลำดับความว่องไวของสารตั้งต้นเป็นดังนี้

สารแบบจำลอง > วิบีซี > บีบีซี

สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่ของแอนไอออนไซยาไนด์ซึ่งมีความเสถียรในสารละลายต่ำกับสารตั้งต้นที่มีความว่องไวต่ำ สามารถหลีกเลี่ยงการสูญเสียของแอนไอออนไซยาไนด์ได้ โดยเลือกใช้รีเอเจนต์ในสภาพของแข็ง หรือให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำและเลือกใช้ตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น ตัวเร่ง 9c

การศึกษาถึงชนิดของตัวเร่ง ซึ่งมีส่วนของโพลิเมอร์และหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมไอออนเหมือนกัน แต่ต่างกันที่แอนไอออนที่เป็นคู่ไอออนโดย 9a, 9b และ 9c มีแอนไอออนเป็นคลอไรด์, โบรไมด์ และไอโอไดด์ ตามลำดับ สรุปความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งได้ดังนี้

9c > 9b > 9a

ตัวเร่ง 9c เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเพราะแอนไอออนไอโอไดด์เป็นไอออนที่ใหญ่ ทำให้แรงดึงดูดทางคูลอมบ์ระหว่างหมู่ควอเตอร์นารีกับแอนไอออนมีค่าน้อยกว่าแอนไอออนโบรไมด์และคลอไรด์ ดังนั้นแอนไอออนรีเอเจนต์สามารถเข้าแทนที่แอนไอออนไอโอไดด์ได้รวดเร็วที่สุดจากผลการทดลองโดยเฉลี่ยแล้ว ตัวเร่ง 9c มีความว่องไวมากกว่า 9b ประมาณ 2 เท่า

และมากกว่า 9a ประมาณ 4 เท่า และถ้าต้องการให้ตัวเร่ง 9c เร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น ควรเพิ่มหมู่แอลคิลระหว่างส่วนของโพลีเมอร์กับหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมขึ้นอีก 12 หมู่ ซึ่งเตรียมได้ง่ายโดยใช้ปฏิกิริยาการเติมหมู่แอลคิลตามวิธีของฟรีเดิลคราฟท์ (Friedel-Crafts Alkylation) เพราะการทำให้หมู่แอลคิลบริเวณนี้ยาวขึ้นจะช่วยลดความเกะกะจากส่วนของโซ่หลักลงและทำให้ปฏิกิริยาเกิดง่ายขึ้น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย