รายงานผลการวิจัย
ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณแผ่นดิน
ปีงบประมาณ 2546

เรื่อง

ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์สำหรับไฮโดรจิเนชัน
Polymer-supported Ruthenium Catalyst for Hydrogenation

โดย

รศ.ดร.วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมรองรับบนพอลิเมอร์ โดยใช้ 2%, 5% และ 10% ไดไวนิลเบนซิน คลอโรเมทิเลเท็ดพอลิ(สไตรีน-โค-ไดไวนิลเบนซิน) ทำปฏิกิริยากับไบเดนเตทลิแกนด์ที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ (2-อะมิโนพิริดีน และ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน) หลังจากนั้น นำพอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ติดอยู่มาทำปฏิกิริยากับรูทีเนียมไทรคลอไรด์ ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาสารเชิงซ้อนรูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), XRF (X-ray fluorescence), EA (elemental analysis, การวิเคราะห์ธาตุ) และสมบัติเชิงความร้อน ด้วย TGA (thermal gravimetric analysis) และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีน โดยศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโดยแปรเปลี่ยนพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา ความดันของแก๊สไฮโดรเจนและ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีนให้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโคลออกเทนในปริมาณสูง (> 90%) นอกจากนี้ ได้ทำการทดสอบการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยา และการนำกลับมาใช้ซ้ำอีกครั้งด้วย

Abstract

In this work, ruthenium catalysts supported on polymer were prepared using 2%, 5% and 10% chloromethylated poly(styrene-*co*-divinylbenzene). The polymer was reacted with bidentate ligand containing nitrogen (2-aminopyridine and 1,3-diaminopropane). Then, the polymer attached with ligand was reacted with ruthenium trichloride, to obtain the ruthenium catalysts on the polymer support. They were characterized with FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), XRF (X-ray fluorescence), EA (elemental analysis) and studied thermal property with TGA (thermal gravimetric analysis). The ruthenium catalysts were used in the hydrogenation of cyclooctene, by varying parameters affecting the reaction: temperature, time, hydrogen pressure and amount of catalyst. It was found that the synthesized catalysts can catalyze the hydrogenation of cyclooctene to obtain cyclooctane as a single product in high yield (> 90%). In addition, the leaching of catalyst from the support and the recycling were also tested.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์ อาจารย์ภาควิชาเคมี ที่ให้คำแนะนำวิธีการเตรียมพอลิเมอร์บีด

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาว สิรินธร บรรจงศิลป์ นิสิตปริญญาโท หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่ช่วยทำการสังเคราะห์สาร และทดสอบปฏิกิริยา

โครงการวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนเงินวิจัย จากงบประมาณแผ่นดิน ปีงบประมาณ 2546 ผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูง มา ณ ที่นี้

สารบัญ

หน้า

1. คำนำ

ปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและพอลิเมอร์ เป็นอุตสาหกรรมพื้นฐานมีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ เนื่องจากจำนวนประชากรเพิ่มขึ้น ทำให้ความต้องการใช้วัสดุต่างๆ เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการขยายตัวของอุตสาหกรรมตามไปด้วย เช่น อุตสาหกรรมพลาสติกสำเร็จรูป อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมยาง อุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นต้น ซึ่งอุตสาหกรรมส่วนใหญ่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันโดยทั่วไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระบบเอกพันธุ์ (homogeneous) ซึ่งมีปัญหาในการแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก และทำให้เกิดการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารผลิตภัณฑ์

มีความพยายามนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีก โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาระบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous)[1] ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ซึ่งแบ่งเป็นชนิดอนิน ทรีย์ และอินทรีย์ ชนิดอนินทรีย์ เช่น ซิลิกา (silica) อะลูมินา (alumina) ซีโอไลท์ (zeolite) ผลึกของโลหะออกไซด์ (crystalline metal oxide) เป็นต้น ชนิดอินทรีย์ เช่น คาร์บอน (carbon) ไซโคลเด็กซ์ทริน(cyclodextrin) และพอลิเมอร์ (polymer) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับมีข้อดีคือ มีความทนทานสูง สามารถใช้งานได้นาน และแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย สามารถใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ พอลิเมอไรเซชันของโอเลฟิน(polymerization of olefin)[2] อีพอกซิเดชันของอัลคีน (epoxidation of alkenes)[3] และ ไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว (hydrogenation of unsaturated hydrocarbon)[4]

ตัวรองรับที่เป็นพอลิเมอร์ (polymer support) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ดีและง่ายขึ้น สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ มีความเฉื่อยต่อสารเคมีต่างๆ มีความพรุน มีความเสถียรต่อความร้อนและเชิงกล ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่นิยมใช้ชนิดหนึ่ง คือ พอลิสไตรีนเชื่อมขวาง (crosslinked polystyrene)[5]

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน มีประโยชน์ในการเปลี่ยนรูปสารชนิดไม่อิ่มตัวเป็นสารอิ่มตัว ทำให้สารมีสมบัติทางเคมีที่ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในอุตสาหกรรมสำหรับไฮโดรจิเนชัน ได้แก่ โลหะแพลทินัม แพลลาเดียม โรเดียม รูทีเนียม รูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง ใช้ภาวะที่ไม่รุนแรง[6] มีราคาถูกกว่าโรเดียม ประมาณ 13 เท่า ได้มีการศึกษาการนำรูทีเนียมติดอยู่บนตัวรองรับหลายชนิด อย่างไรก็ตาม ยังมีปัญหาของการที่รูทีเนียมหลุดออกจากตัวรองรับ[7]

2. ทฤษฎี

2.1 ตัวรองรับที่เป็นพอลิเมอร์

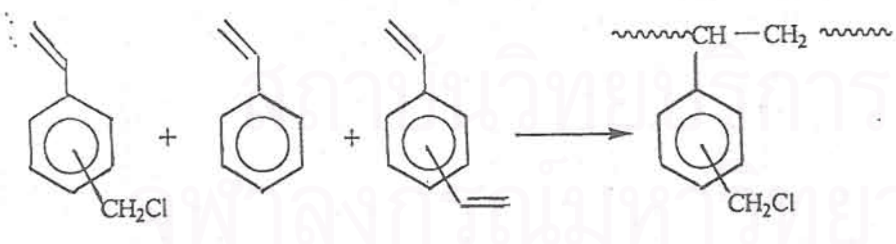
ตัวรองรับที่เป็นพอลิเมอร์สามารถแบ่งได้เป็นสามประเภท ประเภทแรกเป็นเม็ดเรซินที่มีการเชื่อมขวางอย่างมาก มีพื้นที่ผิวสูง เรียกว่า เรซินชนิด macroporous ตัวอย่างเช่น styrene-divinylbenzene resin มีปริมาณของ divinylbenzene 5-60% ประเภทที่สองเป็นเรซินชนิด microporous (gel-type) ที่มีการเชื่อมขวางอย่างมาก บวมตัวได้ดีในตัวทำละลาย ตัวอย่างเช่น styrene-divinylbenzene resin มีปริมาณของ divinylbenzene 1-5% ประเภทที่สามเป็นพอลิเมอร์ที่ละลายได้

ปัจจัยในการเลือกใช้ตัวรองรับที่เป็นพอลิเมอร์ ได้แก่ ความง่ายในการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการ และได้รูปทรงที่ดี วิธีการเตรียมให้ได้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอาจใช้พอลิเมอไรเซชันหรือโคพอลิเมอไรเซชันของโมโนเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอยู่ และวิธีการดัดแปรทางเคมีของ preformed polymer

2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน

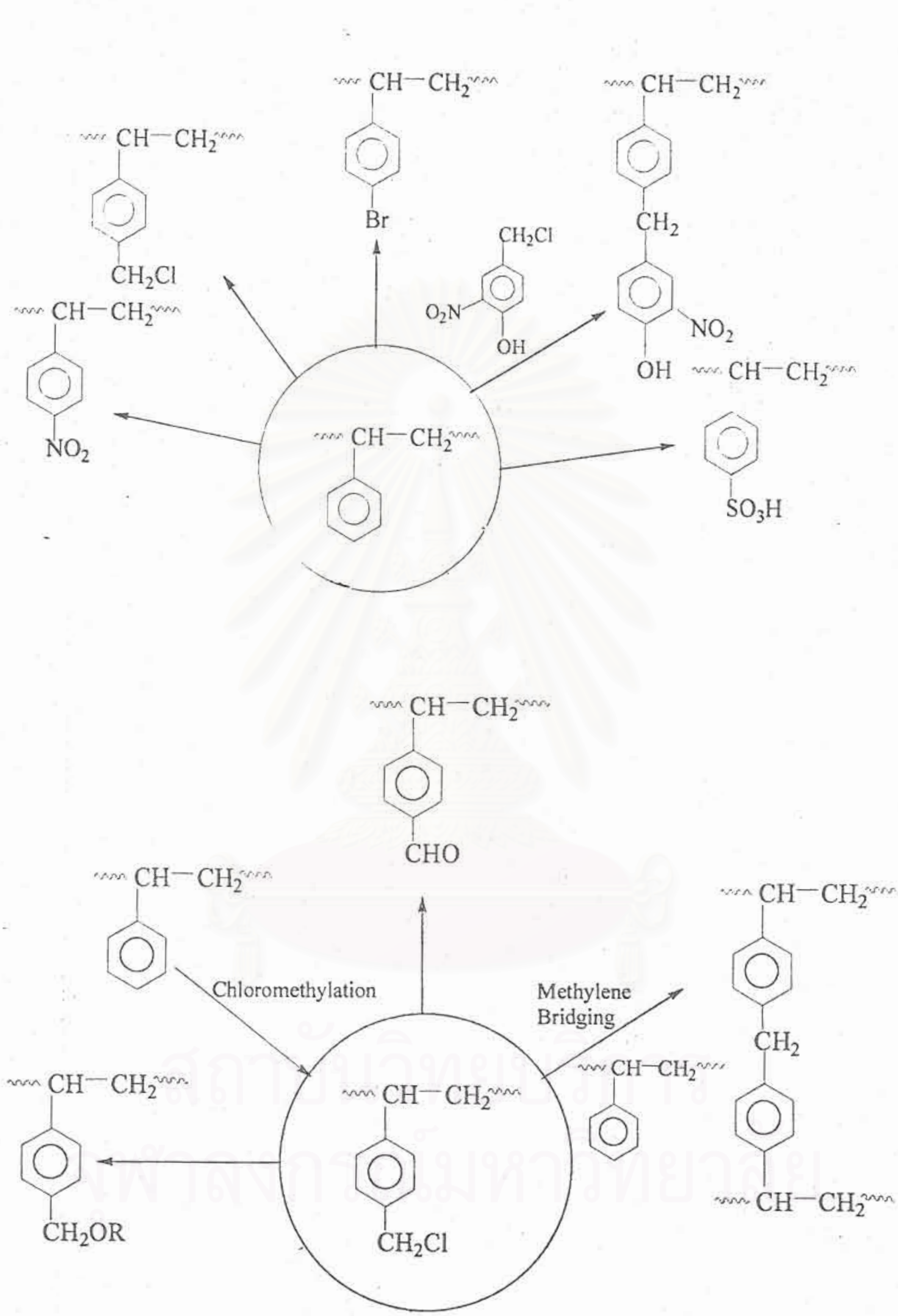
ก. วิธีโคพอลิเมอไรเซชัน

พอลิเมอร์ชนิดเชื่อมขวาง (crosslinked polymer) เตรียมด้วยปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) ตัวอย่างเช่น crosslinked poly (styrene-*co*-divinylbenzene-*co*-vinylbenzyl chloride) ได้จากการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอยของ สไตรีน ไดไวนิลเบนซีน และไวนิลเบนซิลคลอไรด์ พอลิเมอร์นี้มีสมบัติที่เหมาะสม ได้แก่ มีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี มีความพรุน มีความเสถียรต่อความร้อนและเชิงกล



ข. วิธีการดัดแปรทางเคมีของ preformed polymer

เป็นวิธีการที่ทำ polymer ขึ้นมาก่อน หลังจากนั้น จึงทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบนสายโซ่พอลิเมอร์ ตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1. การสังเคราะห์หมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพอลิเมอร์

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์

การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปให้ติดอยู่บนตัวรองรับ หรือที่เรียกว่า loading มีหลายวิธี ได้แก่

ก. ทำฟังก์ชันนัลไลเซชันของพอลิเมอร์ หลังจากนั้น ใส่สารเชิงซ้อนโลหะ

ข. ทำพอลิเมอไรเซชันหรือโคพอลิเมอไรเซชันของโมโนเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน และหลังจากนั้น ใส่สารเชิงซ้อนโลหะ

ค. ทำพอลิเมอไรเซชันหรือโคพอลิเมอไรเซชันของสารเชิงซ้อนโลหะที่มีหมู่ซึ่งเกิดพอลิเมอไรเซชันได้

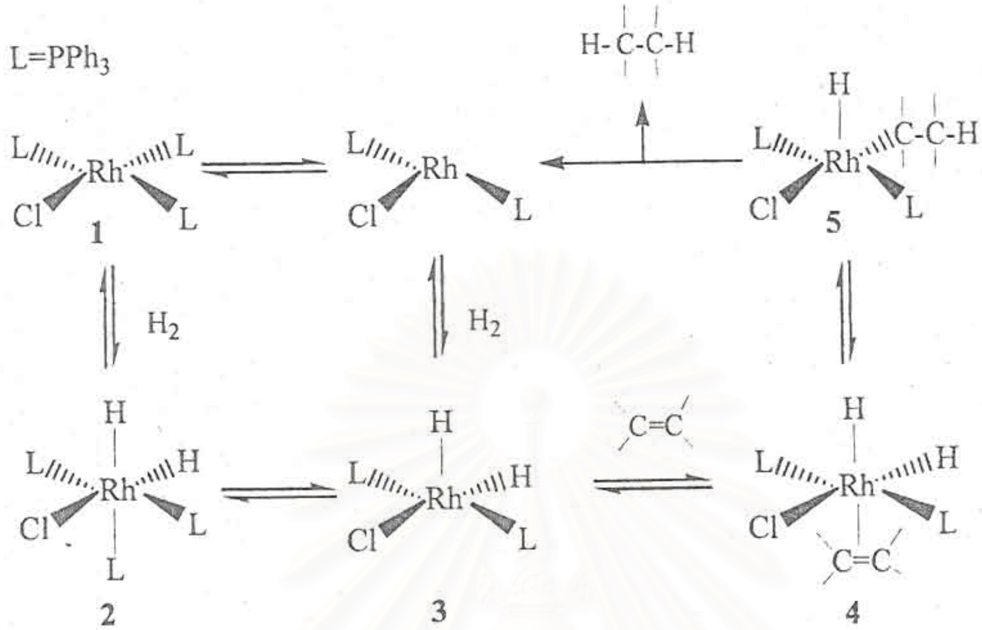
เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อย หรือที่เรียกว่า loading ต่ำ จะมีจำนวน active species ที่ยึดติดอยู่บนตัวรองรับพอลิเมอร์ในปริมาณน้อย

ไฮโดรจิเนชันของอัลคีน

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอัลคีน ไปเป็นผลิตภัณฑ์อัลเคน สามารถเร่งได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบเอกพันธุ์ (homogeneous) หรือระบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ ได้แก่ สารเชิงซ้อนของโลหะโรเดียม (Rh) รูทีเนียม (Ru) อิริเดียม (Ir) โคบอลต์ (Co) มีการเสนอกลไกของการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนหลายแบบ ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ:

- Oxidative addition: $(Ph_3P)_3RhCl + H_2 \longrightarrow (Ph_3P)_3Rh(H)_2Cl$
- Heterolytic cleavage: $[RuCl_6]^{3-} + H_2 \longrightarrow [RuCl_5H]^{3-} + H^+ + Cl^-$
- Homolytic cleavage: $2\,[Co(CN)_5]^{3-} + H_2 \longrightarrow 2\,[Co(CN)_5H]^{3-}$

ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดกลไกแบบ oxidative addition คือ Wilkinson's catalyst, $RhCl(PPh_3)_3$ ดังแสดงในรูปที่ 2 สารเชิงซ้อนโรเดียม ซึ่งมีโครงสร้างระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัส (square planar) เลขออกซิเดชันของโรเดียม เท่ากับ +1 เมื่อเติมไฮโดรเจน เลขออกซิเดชันเปลี่ยนเป็น +3 โครงสร้างเป็นออกทาฮีดรัล (octahedral)



รูปที่ 2 กลไกของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ Wilkinson's catalyst [8]

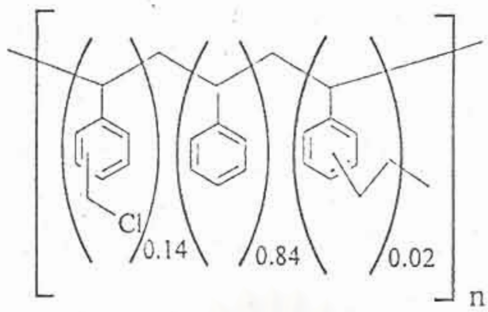
3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวรองรับพอลิเมอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับมีดังนี้

3.1 ตัวรองรับพอลิเมอร์

Balakrishnan และคณะ [9] ศึกษาการกระจายขนาดอนุภาคของ poly(styrene-*co*-divinylbenzene-*co*-vinylbenzyl chloride) ด้วยวิธีโคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย โดยใช้เจลาติน และ poly(diallyldimethylammonium chloride) เป็น suspending agent และใช้ AIBN เป็น initiator พบว่า สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคโดยการปรับความเร็วในการกวน (300-400 รอบต่อนาที) อัตราส่วนของโมโนเมอร์กับส่วนผสมในวัฏภาคน้ำ

Carre และคณะ [10] ศึกษาการเตรียม chloromethylated polystyrene resin (Merrifield type แสดงในรูปที่ 3) และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์นี้ โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างไทเทเนียมเททราคลอไรด์และพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไดเฟนิลเอมีน พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยา transesterification และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซ้ำได้สองครั้ง

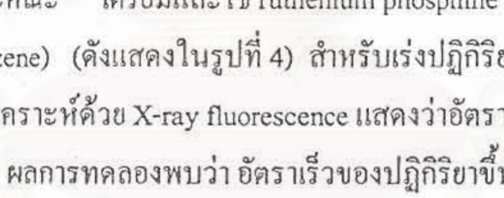


รูปที่ 3 Crosslinked chloromethylated polystyrene (Merrifield resin) [10]

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์

Pertici และคณะ[11] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง (η^6-cycloocta-1,3,5-triene) (η^4-cycloocta-1,5-diene)ruthenium (0) และ polystyrene ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว พบว่าสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้และนำมาใช้ใหม่ได้โดยไม่มีการสูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

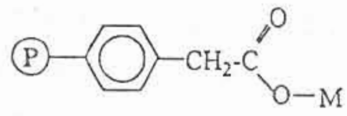
Nicolaides และคณะ[12] เตรียมและใช้ ruthenium phosphine ซึ่งรองรับบน poly (styrene-*co*-divinylbenzene) (ดังแสดงในรูปที่ 4) สำหรับเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1-เฮกซีน จากผลการวิเคราะห์ด้วย X-ray fluorescence แสดงว่าอัตราส่วนโดยโมล Ru/Cl/P เท่ากับ 1/1/3 ผลการทดลองพบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เฮกซีน และความดันไฮโดรเจน



รูปที่ 4 Ruthenium phosphine ซึ่งรองรับบน poly(styrene-*co*-divinylbenzene) [12]

Nicolaides และคณะ[13] ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ruthenium acetate รองรับบน poly (styrene-*co*-divinylbenzene)(แสดงในรูปที่ 5)เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของโอเลฟิน

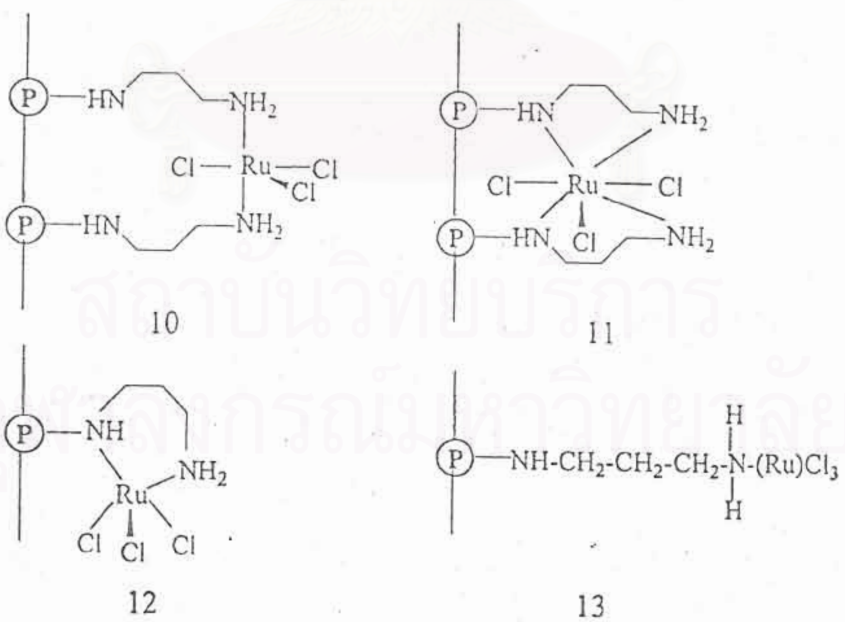
ที่อุณหภูมิ 80 °ซ ความดันไฮโดรเจน 1 บรรยากาศ พบว่าลำดับของอัตราเร็วของโอเลฟิน เป็นดังนี้: terminal olefin > cyclic olefin > alkyne



P = poly(styrene-*co*-divinylbenzene)
M = ruthenium complex

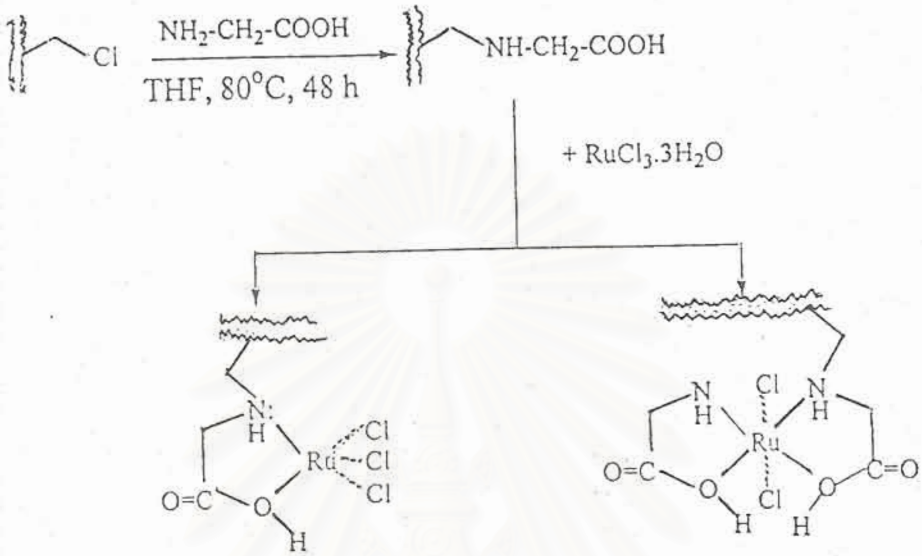
รูปที่ 5 Ruthenium acetate รองรับบน poly(styrene-*co*-divinylbenzene)[13]

Shah และคณะ[14] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง รูทีเนียมไทรคลอไรด์ trimethylenediamine และ poly(styrene-*co*-divinylbenzene) ชนิด 3% และ 10% crosslink (โครงสร้างที่เป็นไปได้แสดงในรูปที่ 6) และได้ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลเฮกซีน ในเมทานอล ที่อุณหภูมิในช่วง 30-50°ซ พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้อีก ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง



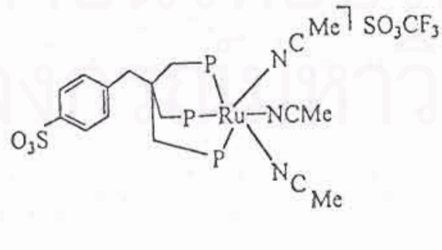
รูปที่ 6 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของ ruthenium (trimethylenediamine) รองรับบนพอลิเมอร์[14]

Patel และคณะ[15] เตรียม 8% chloromethylated poly(styrene-co-divinylbenzene) ruthenium glycine catalyst (ดังรูปที่ 7) และใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไนโทรเบนซีนในเมทานอล พบว่าปฏิกิริยาเกิดช้าที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 30-45 °ซ



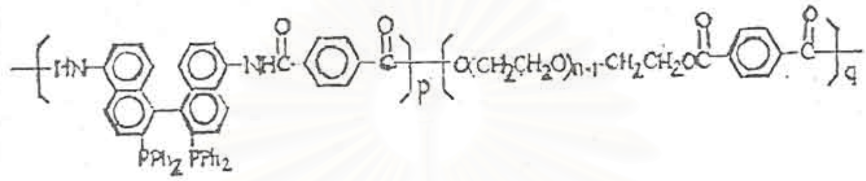
รูปที่ 7 Ruthenium (glycine) รองรับบนพอลิเมอร์[15]

Bianchini และคณะ[16] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด aqueous-biphasic system (รูปที่ 8) โดยการ immobilize $[(sulphos)Ru(NHMe)_3](OSO_2CF_3)$ บนตัวรองรับซิลิกาชนิด partially dehydroxylated ที่มีพื้นที่ผิวสูง พันธะระหว่างโลหะและตัวรองรับเป็นพันธะไฮโดรเจน พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ benzylideneacetone และ benzonitrile ไปเป็น benzylacetone และ benzylidene- benzylamine ได้ ตามลำดับ



รูปที่ 8 $[(sulphos)Ru(NHMe)_3](OSO_2CF_3)/SiO_2$[16]

Fan และคณะ[17] ได้สังเคราะห์ ruthenium BINAP รองรับบน polyester โดยใช้ $[Ru(cymene)Cl_2]_2$ และ PEG-BINAP (รูปที่ 9) สำหรับไฮโดรจิเนชันแบบไม่สมมาตร (asymmetric hydrogenation) ของ 2-(6′-methoxy-2′-naphthyl)acrylic acid และใช้ระบบตัวทำละลายethyl acetate/water two-phase พบว่า การใช้ลิแกนด์ที่เป็น chiral phosphine จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ และลักษณะamphiphilic ของ polymeric ligand ทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบได้



รูปที่ 9 PEG-BINAP [17]

Antony และคณะ[18] ได้สังเคราะห์ ruthenium-2-aminopyridyl รองรับบน poly (styrene-*co*-divinylbenzene) และศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของไซโคลเฮกซีน พบว่าให้ผลิตภัณฑ์คือ 2-cyclohexene-1-one ในปริมาณ ที่สูง

4. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

4.1 สังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์: crosslinked poly(styrene-*co*-divinylbenzene- *co*-vinylbenzyl chloride) bead และ สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์

4.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว

5. ขอบเขตการวิจัย

สังเคราะห์พอลิเมอร์: crosslinked poly(styrene-*co*-divinylbenzene-*co*-vinylbenzyl chloride) bead ให้ได้พอลิเมอร์ที่มี % crosslink ตามต้องการ และพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีและการวิเคราะห์ธาตุ หลังจากนั้นสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว โดยแปรเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดันของแก๊สไฮโดรเจน

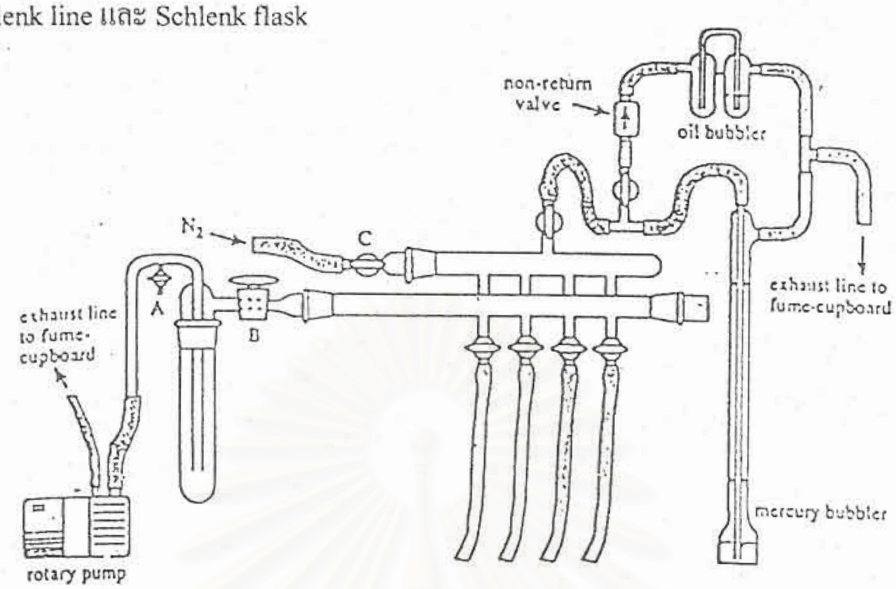
6. การทดลองและผลการทดลอง

6.1 สารเคมี

สารเคมี	ผู้จำหน่าย
Acetone	Merck, Germany
2-Aminopyridine	Merck, Germany
Benzoyl peroxide	Aldrich Chemical Co., Inc., USA
Calcium hydride	Merck, Germany
Chloromethylated polystyrene (2%DVB)	Fluka Chemie A.G., Switzerland
Chloromethylated polystyrene (5%DVB)	Fluka Chemie A.G., Switzerland
Cyclohexanone	Merck, Germany
Cyclooctene	Fluka Chemie A.G., Switzerland
1,3-Diaminopropane	Merck, Germany
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	Fluka Chemie A.G., Switzerland
Dioxane	Aldrich Chemical Co., Inc., USA
Divinyl benzene monomer	Fluka Chemie A.G., Switzerland
Ethanol	Merck, Germany
Hydrogen gas (99.99%)	Thai Industry Gas Co., Ltd., Thailand
Methanol	Merck, Germany
Poly(vinyl pyrrolidone)	Aldrich Chemical Co., Inc., USA
Ruthenium trichloride hydrate ($RuCl_3.xH_2O$)	Aldrich Chemical Co., Inc., USA
Sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$)	Merck, Germany
Sodium hydroxide	Aldrich Chemical Co., Inc., USA
Sodium sulfate anhydrous	Aldrich Chemical Co., Inc., USA
Styrene monomer	Fluka Chemie A.G., Switzerland
Toluene	Fluka Chemie A.G., Switzerland
Ultra high purity nitrogen gas (99.99%)	Thai Industry Gas Co., Ltd., Thailand
Vinyl benzyl chloride monomer	Fluka Chemie A.G., Switzerland

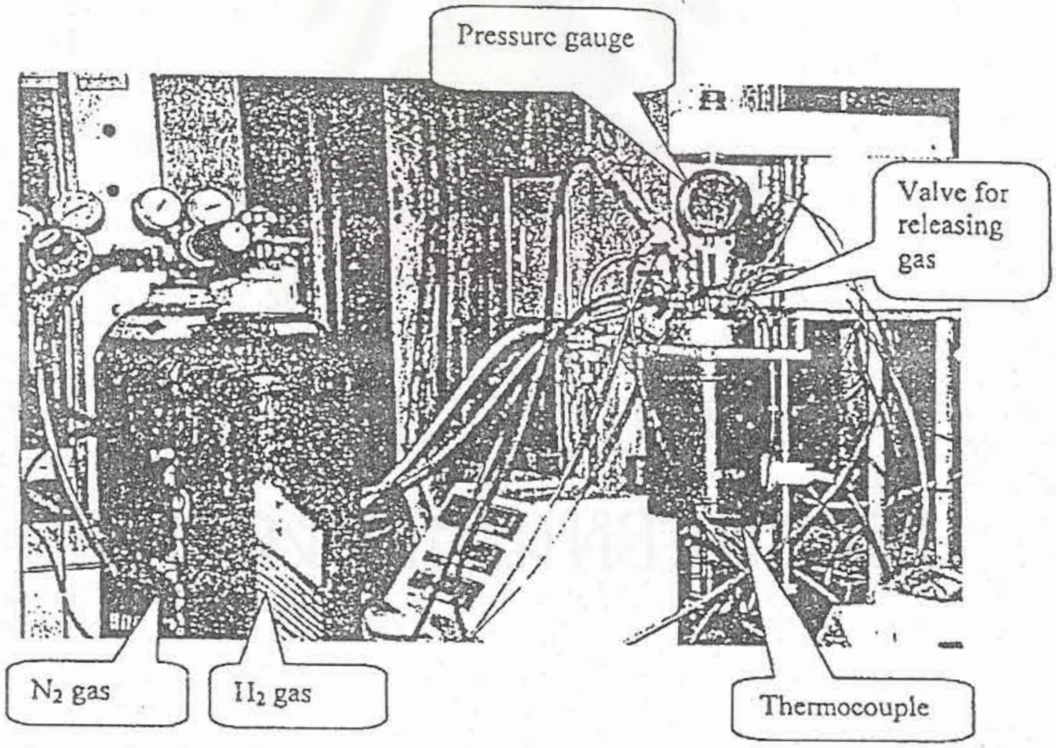
6.2 อุปกรณ์

- Schlenk line และ Schlenk flask



รูปที่ 10 Schlenk line.

- Parr reactor ขนาด 600 มิลลิลิตร ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม ดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 Parr reactor.

6.3 เครื่องมือวิเคราะห์

- Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

ใช้เครื่อง Nicolet FT-IR Impact 410 Spectrophotometer เตรียมสารตัวอย่างเป็น KBr pellet

- Gas-liquid chromatography (GC)

ใช้ gas chromatograph GC16A, Shimadzu คอลัมน์แบบแคพพิลารี
คอลัมน์ DB wax, Flame ionization (FID) detector อุณหภูมิ 220°ซ อุณหภูมิ Injector 220°ซ Carrier gas N_2 อัตราเร็ว 50 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิที่ตั้ง 50°ซ 5 นาที เพิ่ม 10°ซ/นาที จนถึง 120 °ซ

- Thermogravimetric analysis (TGA) ใช้เครื่อง Netzsch thermogravimetric analyzer (STA 409C) อัตราเร็วการให้ความร้อน 10°ซ/นาที

- X-ray fluorescence spectrometry (XRF) ใช้เครื่อง Phillips P.W. 1410 X-ray fluorescence spectrometer

- Scanning electron microscopy (SEM) ใช้เครื่อง Joel JSM-6400 โดยเคลือบสารตัวอย่างด้วยแผ่นทองบาง

- Elemental analysis (EA) วิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ (%C, %H, %N) โดยใช้เครื่อง CHN elemental analyzer ที่ศูนย์เครื่องมือจุฬาฯ

6.4 การทำสารให้บริสุทธิ์

- <u>โมโนเมอร์</u> ล้างสไตรีนและโมโนเมอร์อื่นๆ ด้วยสารละลายชนิดน้ำ 10%ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ตามด้วยน้ำกำจัดไอออน จนกระทั่งไม่เป็นเบสเมื่อตรวจสอบด้วยกระดาษลิทมัส ทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส ทำการกลั่นภายใต้สุญญากาศก่อนใช้

- <u>ตัวทำละลาย</u>

ทอลูอีน กลั่นโดยใส่โซเดียม/เบนโซฟีโนน ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน
เอทานอล เมทานอล กลั่นโดยเติม magnesium turning

6.5 การสังเคราะห์ตัวรองรับพอลิเมอร์ (10% DVB)

ในขวดสี่คอขนาด 500 มิลลิลิตร ละลาย Poly(vinyl pyrrolidone) ในน้ำกำจัดไอออน 200 มิลลิลิตร ที่ 80°ซ จนได้สารละลายใส

ในขวดอีกใบหนึ่ง ผสมสไตรีน (30 มิลลิลิตร 80% น้ำหนัก/ปริมาตร) ไดไวนิลเบนซีน (3 มิลลิลิตร 10% น้ำหนัก/ปริมาตร) ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ (3 มิลลิลิตร 10% น้ำหนัก/ปริมาตร) และไซโคลเฮกซานอล (6 มิลลิลิตร) เติมส่วนผสมเหล่านี้ลงไปในขวดใบแรก หลังจากนั้น เติมเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (0.2 กรัม 0.2% น้ำหนัก) พ่นแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที ทำการกวนด้วย mechanical stirrer ให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง หลังจากนั้น ล้างบีดพอลิเมอร์ด้วยน้ำ และเมทานอล ตามลำดับ ทำให้แห้งที่ 60°ซ ในตู้อบสุญญากาศ ทำการคัดแยกขนาดด้วยตะแกรงร่อน

นำพอลิเมอร์บีดที่เตรียมได้ มาตรวจสอบด้วย FTIR, elemental analysis และ SEM

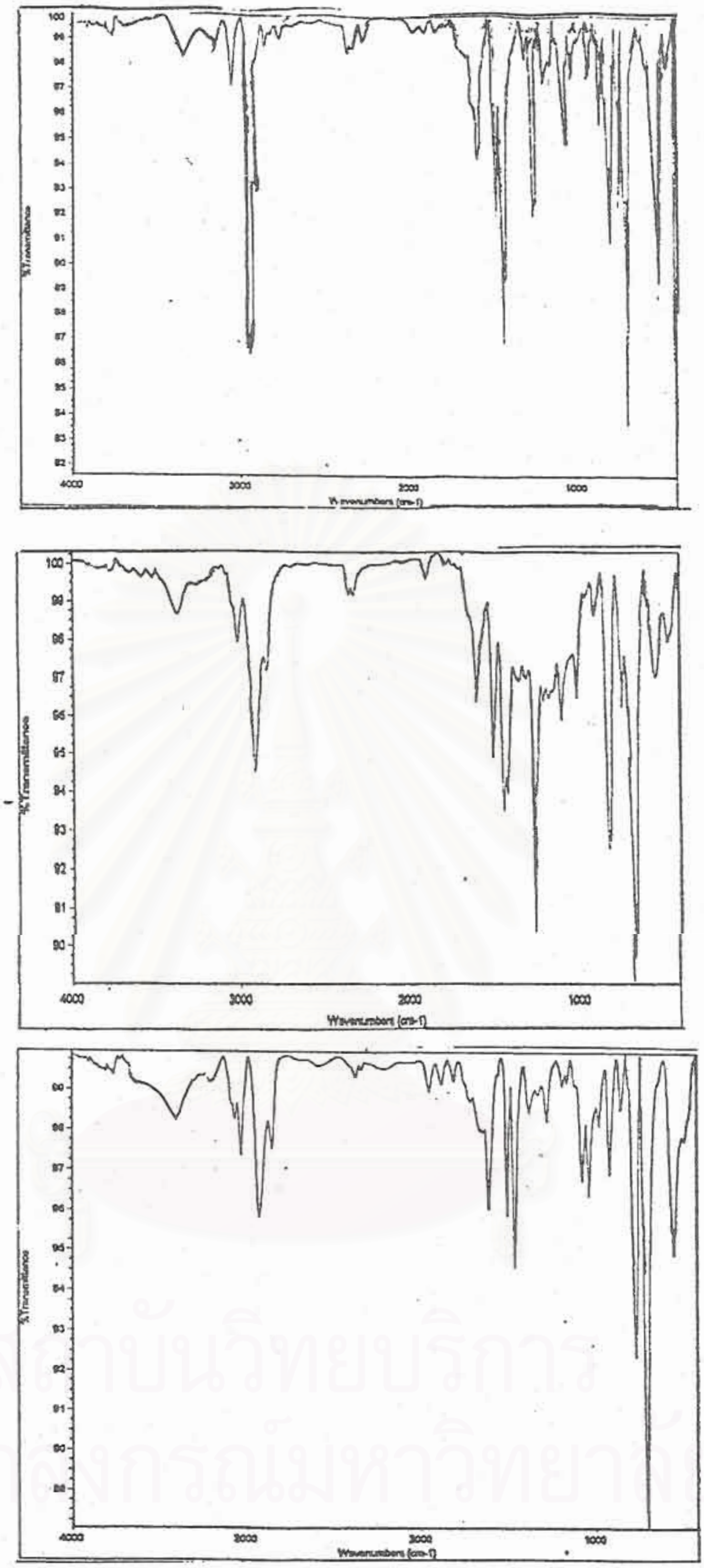
ตารางที่ 1 ข้อมูลจาก FTIR ของพอลิเมอร์

Wave number (cm^{-1})			Assignment
2% DVB	5%DVB	10% DVB	
3024	3024	3024	CH aromatic stretching
2921	2921	2921	CH aliphatic stretching
1625	1625	1625	C=C aromatic stretching
763	763	763	C-Cl stretching

จากผล FTIR ปรากฏพีกของ CH aliphatic stretching แสดงว่า เกิดพอลิเมอไรเซชันของโมโนเมอร์ (รูปที่ 12)

ตารางที่ 2 % Cl จาก elemental analysis

พอลิเมอร์	% Cl
2% DVB	15.3
5% DVB	19.5
10% DVB	12.8



รูปที่ 12 FTIR ของพอลิเมอร์

(a) 2% DVB

(b) 5% DVB

(c) 10% DVB

ตารางที่ 3 ขนาดอนุภาคจาก Scanning Electron Microscopy

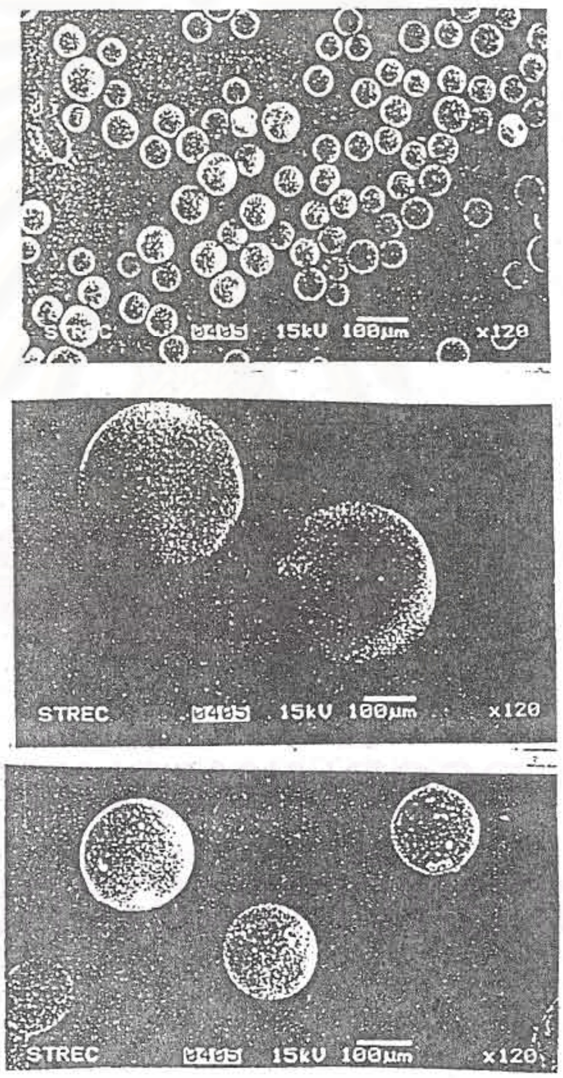
พอลิเมอร์	ขนาดอนุภาค (μm)
2% DVB	0.6
5% DVB	2.6
10% DVB	1.5

ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น (10% DVB) มีขนาด 1.5 μm ซึ่งเล็กกว่าพอลิเมอร์ 5% DVB ที่ซื้อทางการค้า ดังเห็นได้จากภาพ SEM ที่แสดงในรูปที่ 13

(a)

(b)

(c)



รูปที่ 13 SEM ของพอลิเมอร์

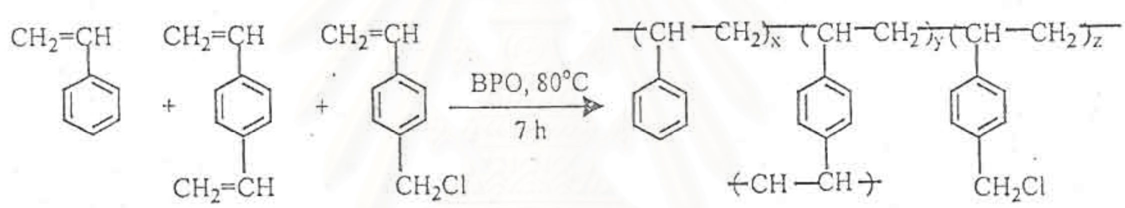
(a) 2% DVB (b) 5% DVB (c) 10% DVB

6.6 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์

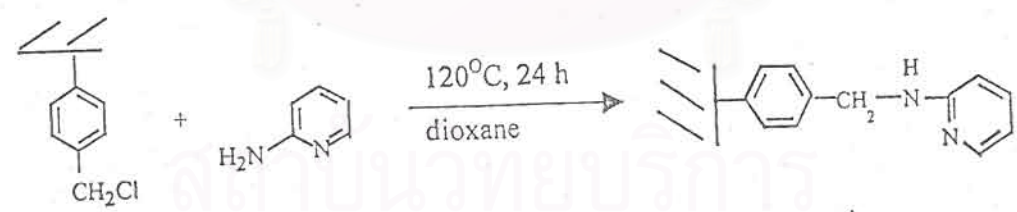
<u>พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ 2-อะมิโนพิริดีน</u> [19]

เติม 2-อะมิโนพิริดีน (1.43 กรัม 15.2 มิลลิโมล)อย่างช้าๆ ลงไปในสารแขวนลอยของพอลิเมอร์ 2% DVB (1.08 กรัม) ในตัวทำละลายไดออกเซน 20 มิลลิลิตร ให้ความร้อนจนถึง 120°ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมกับกวนอย่างต่อเนื่อง ทิ้งให้สารละลายเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ทำการกรองพอลิเมอร์ออก ล้างด้วยไดออกเซน น้ำ แอลกอฮอล์ และปิโตรเลียมอีเธอร์ อบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ ที่ 70°ซ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ 2-อะมิโนพิริดีน (เรียกว่า 2%P-AP)

ทำซ้ำวิธีเดียวกันกับข้างต้น สำหรับพอลิเมอร์ 5% DVB และ 10% DVB (ได้ 5%P-AP และ 10%P-AP ตามลำดับ) วิธีการเตรียมแสดงในสมการข้างล่าง

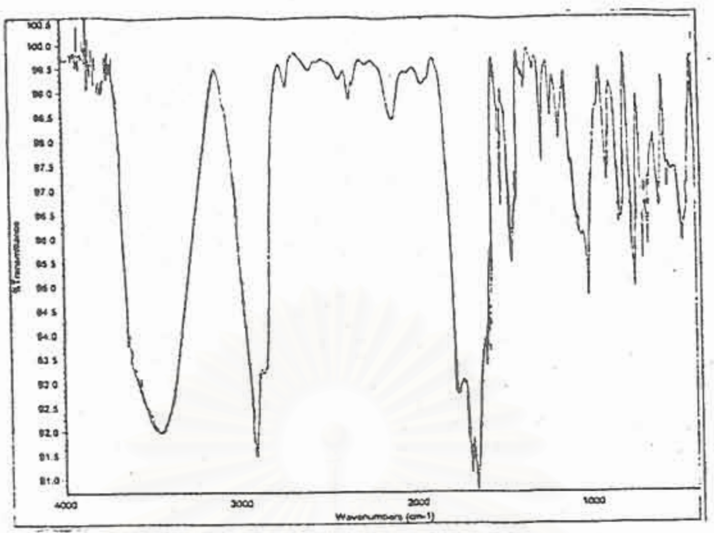


สไตรีน ไดไวนิลเบนซีน ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ ตัวรองรับพอลิเมอร์



ตัวรองรับพอลิเมอร์ 2-อะมิโนพิริดีน พอลิเมอร์ที่มี 2-อะมิโนพิริดีน

นำพอลิเมอร์ 5%P-AP ไปวัด FTIR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 14 และสรุปผลในตารางที่ 4



รูปที่ 14 FTIR ของพอลิเมอร์ 5%P-AP

ตารางที่ 4 ข้อมูลจาก FTIR ของพอลิเมอร์ 5%P-AP

Wave number (cm^{-1})	Assignment
3343	NH stretching
3137	CH aromatic stretching
2920	CH aliphatic stretching
1672	C=N stretching
1621	C=C aromatic stretching
1442	C-N aromatic stretching

จากผล FTIR ปรากฏพีกของ NH stretching และ C=N stetching แสดงว่าลิแกนด์ 2- อะมิโนพิริดีนติดอยู่บนพอลิเมอร์

6.7 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ [18]

ผสมพอลิเมอร์ 2%P-AP 0.5092 กรัมกับเอทานอล 20 มิลลิลิตร เติมรูทีเนียมไทรคลอไรด์ไฮเดรท 0.0273 กรัม (0.132 มิลลิโมล) และกวนเป็นเวลา 10 วัน ที่อุณหภูมิห้อง จะเห็นสีของพอลิเมอร์บีดเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาล หลังจากนั้น กรองออก ล้างด้วยเอทานอลเพื่อกำจัดรูทีเนียมคลอไรด์ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกไป อบแห้งในตู้อบสุญญากาศ ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์ ที่ให้ชื่อว่า 2%P-APRu ทำซ้ำวิธีเดียวกันกับข้างต้น

สำหรับพอลิเมอร์ 5%P-AP และ 10%P-AP ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ชื่อว่า 5%P-APRu และ 10%P-APRu ตามลำดับ

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูทิเนียมติดอยู่ ทั้งสามชนิด มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ได้ผลสรุปในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ข้อมูลจาก FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียมบนพอลิเมอร์

Wave number (cm^{-1})			Assignment
2%P-APRu	5%P-APRu	10%P-APRu	
3420	3420	3420	NH stretching
2918	2918	2918	CH aliphatic stretching
1665	1665	1665	C=N stretching
1587	1587	1587	C=C aromatic stretching
1455	1455	1455	C-N aromatic stretching

สเปกตรัม FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียมบนพอลิเมอร์ ที่มีลิแกนด์ติดอยู่ ปรากฏพีกของ NH stretching, C=N stretching และ C-N aromatic stretching ของลิแกนด์พิริดีน เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีรูทิเนียมติดอยู่ พบว่า ตำแหน่งพีก C=N ของลิแกนด์พิริดีนเลื่อนไปที่ความถี่ต่ำลงซึ่งแสดงถึงการเกิดพันธะระหว่างรูทิเนียมกับไนโตรเจนของวงพิริดีน ผลที่ได้สอดคล้องกับในเอกสารอ้างอิง [18]

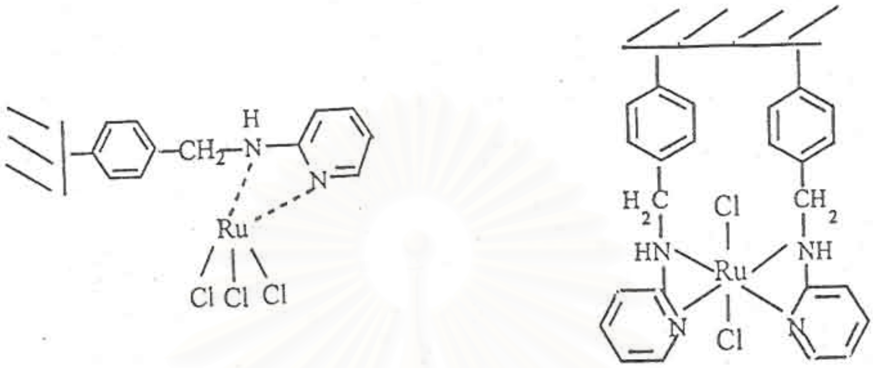
นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมาวิเคราะห์หา %Ru ด้วยเทคนิค XRF (X-ray fluorescence) และวิเคราะห์ C, H, N ด้วย elemental analysis (EA) ผลแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์ธาตุ ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% C	% H	% N	% Ru
2%P-APRu	63.0	6.7	7.0	3.2
5%P-APRu	62.1	6.0	8.8	3.9
10%P-APRu	72.0	6.0	1.7	0.8

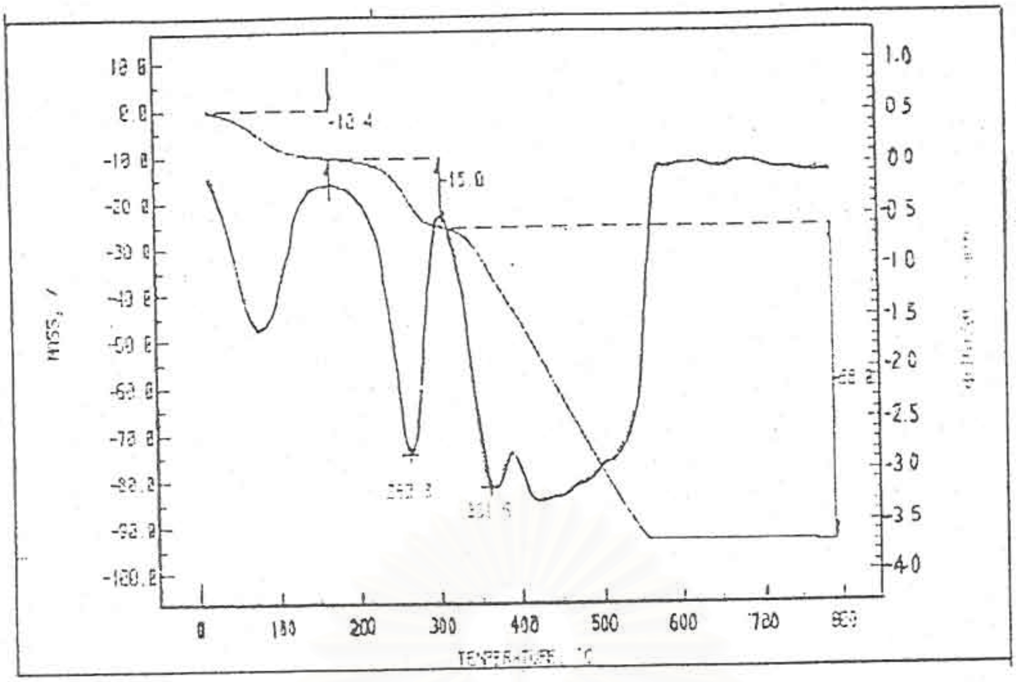
จากตาราง เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%P-APRu มี %Ru และ %N น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอีกสองชนิด ทั้งนี้อาจเนื่องจากว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%P-APRu มี %crosslink มากกว่า การที่พอลิเมอร์มีความหนาแน่นมากกว่า จึงทำให้พอลิเมอร์มีส่วนที่เข้าถึงได้ยาก ซึ่งส่งผลให้เกิด functionalization ได้น้อยกว่า [18]

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ จึงเสนอโครงสร้างที่เป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม ดังแสดงในรูปที่ 14



รูปที่ 14 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม (%P-APRu)

นอกจากนี้ ได้วิเคราะห์หาความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม 5%P-APRu ด้วยเทคนิค TGA เมื่อให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน เริ่มจากอุณหภูมิห้อง ไปจนถึง 400°ซ ด้วยอัตราเร็ว 10°ซ/นาที (แสดงในรูปที่ 15) พบว่าเกิดพีกที่อุณหภูมิ 263°ซ และ 362°ซ โดยมีการสูญเสียน้ำหนัก คิดเป็น 15% และ 68% ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวแสดงถึงการสลายตัวของสารตัวอย่าง ซึ่งคาดว่า น้ำหนักที่หายไป เป็นส่วนของลิแกนด์ ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับที่มีรายงานไว้ [18]

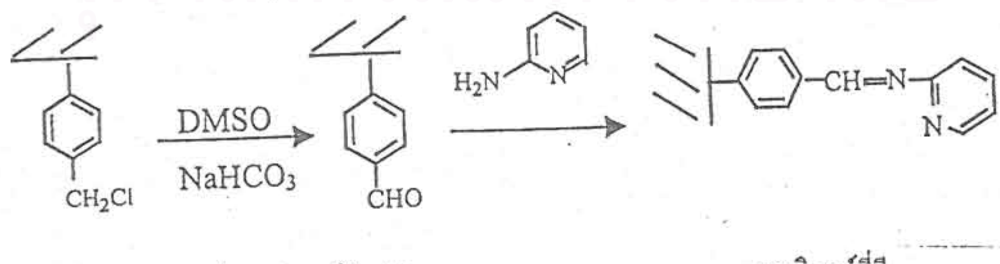


รูปที่ 15 TGA ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5%P-APRu

6.8 <u>การสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ชิฟเบส</u>

6.8.1 <u>พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ ชิฟเบส 2-อะมิโนพิริดีน, (5P-SBAP)</u> [19]

ผสมพอลิเมอร์ 5% DVB (2.02 กรัม) กับ 20 มิลลิลิตรของ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) และโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนท (0.516 กรัม) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 155°ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นแอลดีไฮด์ หลังจากนั้น แช่ในตัวทำละลายเมทานอล 20 มิลลิลิตร เพื่อให้พอลิเมอร์เกิดการบวมตัว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติมสารละลาย 2-อะมิโนพิริดีน (2.25 กรัม 0.024 โมล) ลงไปช้าๆ พร้อมกับกวนไปด้วย ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองพอลิเมอร์บีดที่มีสีเหลืองอ่อน ล้างด้วยเมทานอล ปิโตรเลียมอีเธอร์ ตามลำดับ และทำให้แห้งในสุญญากาศ ที่ 70°ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ ชิฟเบส 2-อะมิโนพิริดีน (เรียกว่า 5%P-SBAP) ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น แสดงดังสมการข้างล่าง



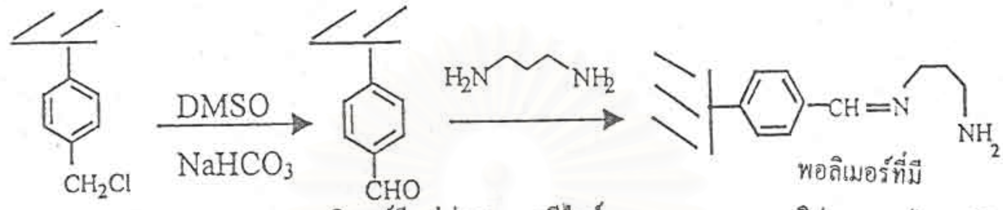
ตัวรองรับพอลิเมอร์ พอลิเมอร์มีหมู่ปลาย แอลดีไฮด์

พอลิเมอร์ที่มี ชิฟเบส 2-อะมิโนพิริดีน

6.8.2 <u>พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ ชิฟเบส 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน. (5%P-SBDP)</u> [19]

ใช้พอลิเมอร์ 5% DVB (2.02 กรัม) และใช้วิธีดังข้างต้น (สำหรับการเตรียม 5%P-SBAP) แต่ใช้ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน (2 มิลลิลิตร 0.024 โมล) แทน 2-อะมิโนพิริดีน

ได้พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ ชิฟเบส 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน (เรียกว่า 5%P-SBDP) ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น แสดงดังสมการข้างล่าง



ตัวรองรับพอลิเมอร์ พอลิเมอร์มีหมู่ปลาย แอลดีไฮด์ พอลิเมอร์ที่มีชิฟเบส 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน

นำพอลิเมอร์ 5%P-SBAP และ 5%P-SBDP ไปวัด FTIR สเปกตรัม ได้ผลดังสรุปในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ข้อมูลจาก FTIR ของพอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ชิฟเบส

Wave number (cm^{-1})		Assignment
5%P-SBAP	5%P-SBDP	
-	3409	NH stretching
1690	1698	C=N stretching
1444	1453	C-N aromatic stretching

จากผล FTIR ของพอลิเมอร์ข้างต้น ทั้งสองชนิดที่เตรียมขึ้น ปรากฏพีกของ C=N stetching และ C-N stetching แสดงว่าพอลิเมอร์มีหมู่อิมิโน (หรือชิฟเบส)ติดอยู่ ในกรณีของ 5%P-SBDP ยังปรากฏพีกของ NH stretching ด้วย

6.9 <u>การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ชิฟเบส</u>

. ใช้วิธีเดียวกันกับในหัวข้อ 6.7 แต่ใช้พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ชิฟเบส ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 6.8.1 และ 6.8.2 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์ ที่ให้ชื่อว่า 5%P-SBAPRu และ 5%P-SBDPRu ตามลำดับ นำตัวเร่งปฏิกิริยามาวัด FTIR ได้ผลดังสรุปในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ข้อมูลจาก FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียมชิฟเบส

Wave number (cm^{-1})		Assignment
5%P-SBAPRu	5%P-SBDPRu	
-	3452	NH stretching
1665	1660	C=N stretching
1420	1422	C-N aromatic stretching

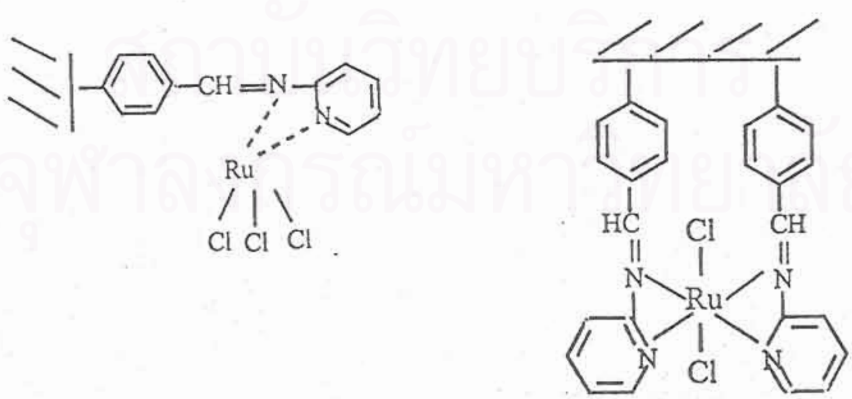
สเปกตรัม FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียมทั้งสองชนิด แสดงพีกของลิแกนด์ชิฟเบสที่ความถี่ต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีรูทิเนียมติดอยู่ ซึ่งแสดงถึงการเกิดพันธะระหว่างรูทิเนียมกับลิแกนด์ชิฟเบส

นำตัวเร่งปฏิกิริยามาวิเคราะห์ %Ru และ C, H, N ผลแสดงในตารางที่ 9 ซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด มี Ru ติดอยู่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%P-SBAPRu มี %Ru มากกว่า

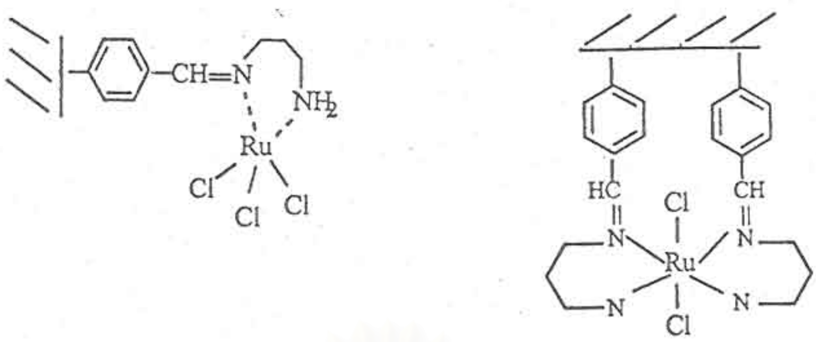
ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์ % Ru ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลิแกนด์ชิฟเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	% C	% H	% N	% Ru
5%P-SBAPRu	72.7	6.9	3.1	2.1
5%P-SBDPRu	68.8	5.4	1.9	1.0

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ จึงเสนอโครงสร้างที่เป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม ดังแสดงในรูปที่ 16-17



รูปที่ 16 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม 5%P-SBAPRu



รูปที่ 17 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม 5%P-SBDPRu

6.10 ไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีน

<u>วิธีทั่วไป</u>

ใน Parr reactor ใส่ไซโคลออกทีน 1.3 มิลลิลิตร (10 มิลลิโมล) เมทานอล* 50 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ (ชั่งน้ำหนักและคำนวณเป็นมิลลิโมล โดยคิดจาก % Ru) หลังจากนั้น อัดแก๊สไฮโดรเจนให้มีความดันตามที่ต้องการ ตั้งความเร็วของการกวน 600 รอบต่อนาที ตั้งอุณหภูมิตามที่กำหนด หลังจากกวนเป็นระยะเวลาตามที่ต้องการ เทสารใน Parr reactor ออกมา กรองตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์ออกด้วยกระดาษกรอง

*ในการทดลอง ได้เลือกใช้ตัวทำละลายเป็นเมทานอล เนื่องจาก เมทานอลเป็นตัวทำละลายที่มีขั้ว และสามารถทำให้พอลิเมอร์เกิดการบวมตัวได้ดี ซึ่งจะส่งผลให้การละลายหรือการเข้าถึงส่วนในของพอลิเมอร์ที่มีโลหะติดอยู่เกิดขึ้นได้ดี พอลิเมอร์ที่มีระดับการเชื่อมขวาง (degree of crosslinking) ต่ำ จะเกิดการบวมตัวได้มากกว่าพอลิเมอร์ที่มีระดับการเชื่อมขวางที่สูง [20]

นำสารละลายที่ผ่านการกรองไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง GC ผลการวิเคราะห์ด้วย GC โดยการเปรียบเทียบค่า retention time กับสารมาตรฐาน พบว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ที่ได้ เป็นไซโคลออกเทน เพียงชนิดเดียว ดังนั้น ในผลการทดลองแต่ละตารางข้างล่าง ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะรายงานเป็น % conversion (เป็นค่าเฉลี่ย จากการทดลองสองครั้ง ± ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน)

ได้ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้

6.10.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียม

ได้ศึกษาถึงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อ%conversion ได้ผลแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 % Conversion เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{o}ซ)	ความดัน (atm)	ปริมาณตัวเร่ง (มิลลิโมล)	%conversion		
				1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
5%P-APRu	60	3	0.005	12 ±1.0	23±0.5	41±1.0
5%P-APRu	60	3	0.01	28±1.0	70±1.0	81±0.5
5%P-APRu	60	3	0.02	35±0.5	72±0.5	84±0.5

จากผลการทดลอง แสดงว่า ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01 มิลลิโมล เพียงพอในการได้ % conversion ที่สูงพอควร

6.10.2 ผลของอุณหภูมิ และความดัน

เมื่อแปรเปลี่ยนอุณหภูมิ และความดัน ได้ % conversion ดังแสดงในตารางที่ 11

ตารางที่ 11 % Conversion ที่อุณหภูมิและความดันต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (^{o}ซ)	ความดัน (atm)	ปริมาณตัวเร่ง (มิลลิโมล)	%conversion		
				1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
5%P-APRu	35	5	0.01	52±0.5	75±1.0	89±1.0
5%P-APRu	60	5	0.01	56±0.5	78±0.5	94±0.5
5%P-APRu	35	10	0.01	56±1.0	78±1.0	90±1.0
5%P-APRu	60	10	0.01	62±1.0	83±0.5	95±1.0

จากผลการทดลอง แสดงว่า การเพิ่มอุณหภูมิ จาก 35^{o}ซ เป็น 60^{o} ซ จะมีผลทำให้ % conversion เพิ่มขึ้นมากกว่าการเพิ่มความดัน ทั้งนี้เนื่องจากว่า อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

6.10.3 ผลของ % crosslink ของพอลิเมอร์

ได้ทำการทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนพอลิเมอร์ ที่มี % crosslink ต่างกัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 12

ตารางที่ 12 %Conversion เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนพอลิเมอร์ที่มี % crosslink ต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ ($^{\circ}$ซ)	ความดัน (atm)	ปริมาณ (มิลลิโมล)	% conversion		
				1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
2%P-APRu	60	5	0.01	29±1.0	68±1.0	84±0.5
5%P-APRu	60	5	0.01	56±0.5	78±0.5	95±0.5
10%P-APRu	60	5	0.01	26±0.5	38±1.0	66±0.5

จากผลในตาราง แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%P-APRu ให้ %conversion ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2%P-APRu ทั้งนี้เนื่องจากว่า 5%P-APRu มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า และมีปริมาณ Ru ติดอยู่บนตัวรองรับมากกว่า (ดูผลจากตารางที่ 3 และ 6)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%P-APRu พบว่าได้ %conversion ที่ต่ำที่สุด เนื่องจากมี Ru อยู่ติดกับพอลิเมอร์จำนวนน้อย จึงทำให้มี catalytic active species น้อยกว่า

6.10.4 <u>ผลของชนิดของลิแกนด์</u>

ได้ทำการทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนพอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ชนิดชิฟเบส ที่เตรียมขึ้น ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 %Conversion เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารูทิเนียมที่มีลิแกนด์ชิฟเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ ($^{\circ}$ซ)	ความดัน (atm)	ปริมาณตัวเร่ง (มิลลิโมล)	%conversion		
				1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
5%P-SBAPRu	35	5	0.005	11±0.5	20 ±0.5	30 ±0.5
	60	5	0.005	38±1.0	56±0.5	79±0.5
5%P-SBDPRu	35	5	0.005	9±0.5	16 ±1.0	18±1.0
	60	5	0.005	35±0.5	51 ±0.5	76 ±0.5

เมื่อเปรียบเทียบ %conversion โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลิแกนด์ชิฟเบสสองชนิดในตาราง พบว่า 5%P-SBAPRu มีประสิทธิภาพดีกว่า 5%P-SBDPRu อาจเนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%P-SBAPRu มีปริมาณ Ru มากกว่า (%Ru = 2.1 ในตารางที่ 9)

6.11 ผลการทดสอบการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ที่ใช้งานได้ดีนั้น โลหะไม่ควรเกิดการหลุดออกจากตัวรองรับ ดังนั้น จึงได้ทำการทดสอบ โดยแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์ 5%P-APRu เป็นสองส่วน

- ส่วนหนึ่งใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีน
- ส่วนหนึ่ง ไปแช่ไว้ในเอทานอล ที่ 60°ซ กวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น กรอง และอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ นำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

โดยใช้ภาวะดังนี้ อุณหภูมิ 60°ซ ความดันไฮโดรเจน 5 atm ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 14

ตารางที่ 14 %conversion ในการทดสอบการหลุดออกของตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลา (ชั่วโมง)	% conversion	
	ไม่ได้แช่	หลังจากแช่
1	56±0.5	54±0.5
2	78±1	76±1.5
3	95±0.5	92±2

จากผลที่ได้ในตาราง ยืนยันได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่หลุดออกจากพอลิเมอร์ โดยที่ %conversion มีค่าใกล้เคียงกัน แม้หลังการแช่ในตัวทำละลายเมทานอล

6.12 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำอีก (recycling)

ได้ทำการทดสอบว่า สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำอีกได้หรือไม่ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันครั้งหนึ่งแล้ว ที่อุณหภูมิ 60°ซ ความดันไฮโดรเจน 5 atm เวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งได้ %conversion = 95± 0.5 มาทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออก แล้วล้างด้วยเอทานอล ทำให้แห้ง นำกลับมาใช้ซ้ำอีกครั้งโดยเติมไซโคลออกทีนใหม่ลงไป และทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอีกครั้งหนึ่ง ปรากฏผลว่าได้ % conversion = 83± 0.5

7. สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียมตัวรองรับ poly(styrene-*co*-divinylbenzene) ที่มี 10% crosslink ด้วยวิธี suspension polymerization โดยใช้ benzolyl peroxide เป็น initiator และ ตรวจสอบลักษณะของพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้น เทียบกับพอลิเมอร์ที่ซื้อมา (ที่มี %crosslink เท่ากับ 2 และ 5) ด้วยเทคนิค FTIR และการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค XRF, SEM หลังจากนั้น นำพอลิเมอร์ที่มี %crosslink ต่างกันสามชนิดเหล่านี้ มาทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ 2-อะมิโนพิริดีน และลิแกนด์ชิฟเบสสองชนิด ตรวจสอบลักษณะและเอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ติดอยู่ ด้วยเทคนิค FTIR ขั้นตอนต่อไป นำมาทำปฏิกิริยากับรูทีเนียมไทรคลอไรด์ ได้ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับพอลิเมอร์ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR และการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค XRF นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาความเสถียรทางความร้อน ด้วยเทคนิค TGA พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์มีความเสถียรพอสมควร

ได้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีน โดยแปรเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่มีผลต่อปฏิกิริยา สามารถสรุปได้ว่า สิ่งที่มีผลได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดันไฮโดรเจน พบว่า ควรใช้อุณหภูมิ 60°ซ และความดันไฮโดรเจน 5 บรรยากาศ

ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลออกทีน พบว่า ได้%conversion ของไซโคลออกทีน มากกว่า 90% ในเวลา 3 ชั่วโมง

นอกจากนี้ ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ซ้ำอีกครั้งได้ และได้ทำการพิสูจน์ยืนยันว่า รูทีเนียมไม่หลุดออกจากตัวรองรับ เนื่องจากรูทีเนียมมีลิแกนด์ประเภท bidentate (คือพันธะกับรูทีเนียมสองตำแหน่ง) ซึ่งลิแกนด์ประเภทนี้ จะช่วยให้โลหะยึดติดได้ดี ทำให้โลหะไม่เกิดการหลุดออก และมีความเสถียรมากกว่าการใช้ลิแกนด์ชนิด monodentate ความเสถียรที่เพิ่มขึ้น มาจาก chelating effect [21]

กลไกของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เสนอได้ดังสมการข้างล่าง

$$[P\text{-}L\text{-}RuCl_2]Cl + H_2 \longrightarrow [P\text{-}L\text{-}Ru(H)Cl]Cl + HCl$$
$$[P\text{-}L\text{-}Ru(H)Cl]Cl + S \longrightarrow [P\text{-}L\text{-}Ru(HS)Cl]Cl$$
$$[P\text{-}L\text{-}Ru(HS)Cl]Cl + H_2 \longrightarrow [P\text{-}L\text{-}Ru(H)Cl]Cl + \text{alkane}$$

ในขั้นแรก hydrido species เกิดขึ้นจากการแตกพันธะ ของไฮโดรเจน แบบ heterolytic หลังจากนั้น ไซโคลออกทีนถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่ไฮโดรเจนเคลื่อนย้ายไปสู่พันธะคู่ของไซโคลออกทีน ไฮโดรเจนโมเลกุลอื่นถูกดูดซับต่อไปอีก ในที่สุด ได้เป็นพันธะเดี่ยว หรือแอลเคน ได้มีรายงานถึงกลไกที่คล้ายคลึงกันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous ของ polymer-supported ruthenium (III) trimethylenediamine [14]

จากผลการทดลองนี้ แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของโลหะรูทีเนียม บนตัวรองรับพอลิเมอร์ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว ที่มักใช้โลหะที่มีราคาแพง เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม โรเดียม อาจกล่าวว่า รูทีเนียมมีข้อดีในแง่ของราคาที่ถูกกว่า แม้ว่าจะมีประสิทธิภาพน้อยกว่า อย่างไรก็ตาม ถ้าเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นิกเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรม รูทีเนียมมีประสิทธิภาพที่ดีกว่า และมีความเลือกจำเพาะดีกว่า

8. เอกสารอ้างอิง

1. Satterfield C. N. "Heterogeneous Catalysis in Practice ", McGraw-Hill, Inc.: New York, **1980**.

2. Kishi N., Soga K., "Synthesis of Polymer Supported Borate Cocatalysts and Their Application to Metallocene Polymerization" *Polymer* , **2000**, 41 , 4005-4012.

3. Yu X., Huang J. "Polymer-Supported Ruthenium Porphyrins: Versatile and Robust Epoxidation Catalysts with Unusual Selectivity ", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5337-5342.

4. Hu S., Chen Y. "Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ruthenium Catalysts Supported on La_2O_3-ZnO Binary Oxides", *Ind. Eng. Chem. Res*, **1997**, 36, 5153-5159.

5. London, G. M. **1988**, Organic Chemistry, 2^{nd} ed.; the Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. Menlo Park, 1164.

6. Evans, D.; Osborn, A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G. "Homogeneous Hydrogenation and Hydroformylation using Ruthenium Complexes" *Nature*, **1965**, 1203-1204.

7. Hartley F. R. Supported Metal Complexes, Ugo, R. James, B. R., Eds.; Reidel: New York, **1985**.

8. O'Connor, C; Wilkinson, G. "Non-Selective in Homogeneous Hydrogenation of Alkenes using Chlorobis(triarylphosphine) Rhodium (I) Catalysts" *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 18, 1375-1377.

9. Balakrishnan, T.; Ford, W. T. "Particle Size Control in Suspension Copolymerization of Styrene, Chloromethylstyrene, and Divinylbenzene" *J. Appl. Polym. Sci.,* **1982**, 27, 133-138.

10. Carre, E. L.; Lewis, N.; Ribas, C.; Wells, A. "Convenient Preparation of Functionalized Polymer-Based Resin via an Economical Preparation of Chloromethylated Polystyrene Resins (Merrifield Type)" *Org. Proc. Res. Devel.*, **2000**, 4, 606-610.

11. Pertici, P.; Vitulli, G.; Carlint, C.; Ciardelli, F. "Versatile Polystyrene-Ruthenium Hydrogenation Catalysts" *J. Mol. Cat.* **1981**, 11, 353-364.

12. Nicolaides, C. P.; Coville, N. J. "The Hydrogenation of Olefins using a Polymer Supported Ruthenium Complex". *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, 285-298.

13. Nicolaides, C. P.; Coville, N. J. "Polymer-Supported Catalysts Part 2. Polymer-Supported Ruthenium Acetate as an Olefin Hydrogenation Catalyst" *J. Mol. Cat.* **1984**, 24, 375-387.

14. Shah J. N.,Ram R. N. "Hydrogenation of Cyclohexene Using Polymer-Supported Ruthenium (III) Complexes as Catalyst " *J. Mol. Cat.,* **1993**, 83, 67-74.

15. Patel D. R., Dalal M. K., Ram R. N. "Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Polymer Supported Ru(III) Complexes", *J. Mol. Cat. A : Chemistry,* **1996**, 109, 141-148.

16. Bianchini C., Santo V. D., Meli A. "Preparation, Characterization, and Performance of the Supported Hydrogenation-Bonded Ruthenium Catalyst [(sulphos)Ru $(NCMe)_3/SiO_2$. Comparisons with Analogous Homogeneous and Aqueous-Biphase Catalytic Systems in the Hydrogenation of Benzylideneacetone and Benzonitrile" *Organometallics*, **2000**, 19, 2433-2444.

17. Fan Q., Ren C. "Highly Effective Soluble Polymer-Supported Catalysts for Asymmetric Hydrogenation " *J. Am. Chem. Soc.,* **1999**, 121, 7407-7408.

18. Antony R., Tembe G. L., Ravindranathan, M., Ram R. N. "Synthesis and Catalytic of Poly (styrene-*co*-divinylbenzene) Supported Ruthenium (III) -2-aminopyridyl Complexes" *Eur. Polym. J.* **2000**, 36: 8, 1579-1589.

19. Antony R., Tembe G. L., Ravindranathan, M., Ram R. N. "Polymer Supported Ruthenium (III) Complexes, Synthesis and Catalytic Activity" *Polymer* **1998**, 39: 4327-4333.

20. Shah J. N., Gokak, D. T., Ram R. N. "Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Polymer-Supported Trimethylenediamine-Ruthenium Complex" *J. Mol. Cat.*, **1990**, 60, 141-154.

21. Huheey, J. E. Inorganic Chemistry, Harper International SI edition, 1983, 527-534.