

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารสังเคราะห์ที่เกี่ยวข้อง

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับเฟอร์ฟูรัล

ชื่อทางเคมี

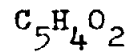
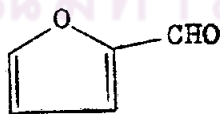
- 2 - Furancarboxaldehyde
- 2 - Furaldehyde or  $\alpha$  - Furaldehyde
- Pyromucic aldehyde
- 2 - Furanaldehyde
- 2 - Formylfuran



ชื่อสามัญและชื่ออื่น ๆ

- Furfural
- Furfurol
- Artificial oil of ants
- Fural หรือ Furole

สูตรโครงสร้าง



น้ำหนักโมเลกุล 96.08

C. 62.50%, H 4.19%, O 33.30%

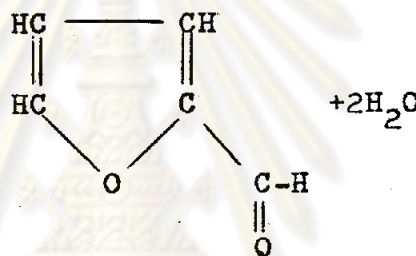
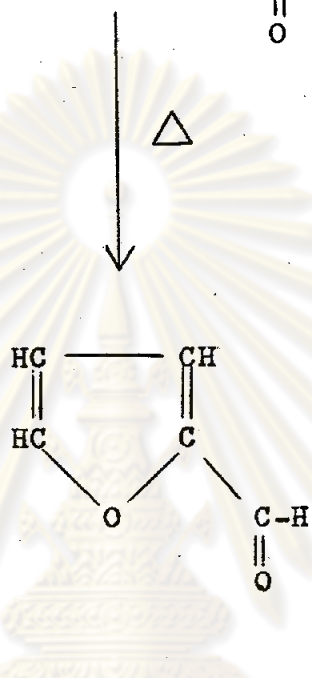
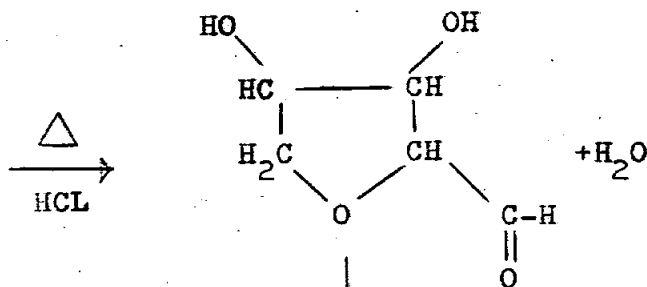
## การสังเคราะห์และการผลิต

การผลิตเพอร์ฟูราลสามารถทำได้จากวัตถุดิบหลาย ๆ อย่าง การผลิตที่เริ่มจาก วัสดุเหลือใช้จากอุตสาหกรรมทาง ๆ (industrial waste products) หรือจากวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรกรรม (agricultural or farm waste products) เป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างยิ่ง ในปัจจุบันในชั้นอุตสาหกรรมได้มีการผลิตเพอร์ฟูราลจากวัสดุเหลือใช้ทาง ๆ กันแล้วแล้ววัสดุเหลือใช้ที่มีมากแตกต่างกันในแต่ละท้องถิ่น เช่น ผลิตจากชังข้าวโพด (corncoobs) จากแกลบที่ได้จากข้าวเจ้า (rice hulls) แกลบที่ได้จากข้าวโอ๊ต (oat hulls) เปลือกของเมล็ดทานตะวัน (sunflower - seed husks) เปลือกของเมล็ดฝ้าย (cotton-seed husks) งานชานอ้อย (bagasse) จากเปลือกถั่วลิสง (peanut hulls) เปลือกเมล็ดชา (tea husk) จากฟางข้าว (rice straw) จากรำข้าว (rice bran) เป็นต้น ในวัตถุดิบเหล่านี้จะประกอบไปด้วยสารชนิดหนึ่งในหลาย ๆ ชนิดที่เป็นพวก polymeric carbohydrate ที่เรียกว่า "Pentosans" เมื่อเรานำเอาวัตถุดิบเหล่านั้นมาผ่านปฏิกิริยา acidic hydrolysis พวก pentosans จะสลายตัวในน้ำตาล pentose ซึ่งหลังจากนั้นจะผ่านปฏิกิริยา dehydration และ cyclization ให้เพอร์ฟูราลออกมาในปริมาณที่สูงถึงปฏิกิริยาทั่วไปดังนี้ (20)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Pentose



Furfural

## ศูนย์วิทยทรัพยากร

จะเห็นได้ว่าการผลิตเฟอร์ฟูรัล ในปัจจุบันได้มีการนำเอากากที่ได้จากผลิตภัณฑ์ทางเกษตรกรรมมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตมากมาย เพียงแต่ว่าวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรกรรมเหล่านั้นต้องมี "Pentosan" เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ฉะนั้นการผลิตเฟอร์ฟูรัลจึงจัดเป็นเคมีประยุกต์ทางอุตสาหกรรม (chemurgy) อย่างหนึ่ง

อิทธิพลที่มีผลต่อผลผลิต

ในการสังเคราะห์หรือผลิตเพอร์ฟูราลในชั้นอุตสาหกรรมจากสังขาร โพล หรือจาก  
วัตถุดิบอื่น ๆ ก็คือ อิทธิพลที่มีผลต่อผลผลิต หรือ เบอริ เช่นคของ เพอร์ฟูราลที่ไคมานัน

Brownlee, H.J., and Miner, C.S. (21) และ Fronseca, P.G.,  
and Buschinelli, J. (22) พบว่าจะขึ้นอยู่กับ

1. ชนิดและน้ำหนักของวัตถุดิบที่ใช้
2. ชนิดและปริมาณของกรรทที่ใช้
3. ระยะเวลาในการทำ acid hydrolysis
4. อุณหภูมิและชนิดของแหล่งความร้อนที่ใช้
5. อัตราส่วนของน้ำทอวัตถุดิบที่ใช้ในปฏิกิริยา
6. ความละเอียดของผงวัตถุดิบที่ใช้ (granulometry)
7. ปริมาณของสารอื่น ๆ ที่มีในวัตถุดิบ
8. ระยะเวลาและอัตราการผ่านไอน้ำเข้าไปในผงวัตถุดิบที่ใช้ รวมทั้ง

ความทันใจที่ใช้ในกรณีที่ใช้ไอน้ำเป็นแหล่งให้ความร้อนในการทำ acid hydrolysis

1. ชนิดและน้ำหนักของวัตถุดิบที่ใช้

จากการทดลองของ Dunlop, A.P. (23) ได้ชี้ให้เห็นว่า  
วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเพอร์ฟูราลนั้น จะมีผลถึงปริมาณของเพอร์ฟูราลที่จะได้ด้วย จากตาราง  
ที่ 1 จะเห็นได้ว่า สังขารโพล (corn cobs) จะเป็นวัตถุดิบที่ใหม่ปริมาณของ  
เพอร์ฟูราลสูงที่สุด, 23 - 24% ของน้ำหนักสังขารโพลแห้งที่ใช้, เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเหลือ  
ใช้จากการเกษตรกรรมตัวอื่น ๆ

ตารางที่ 1 แสดงผลของเพอร์ฟูราดที่ผลิตได้จากวัตถุดิบต่าง ๆ จากการทดลองของ Dunlop, A.P. (23)

วัตถุดิบ	ผลผลิตของเพอร์ฟูราดที่ได้ % (เทียบกับน้ำหนักวัตถุดิบแห้ง)
Corn cobs	23 - 24
Oat hulls	21 - 23
Cottonseed hull bran	20 - 23
Rice hulls	12 - 13

นอกจากการเลือกวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเพอร์ฟูราด จะมีผลถึงปริมาณของ เพอร์ฟูราดที่ไ้รับแล้ว Bagaev, A.N. (24) ก็ชี้ให้เห็นว่าการเลือกวัตถุดิบจะมีผลไปถึงคุณภาพของเพอร์ฟูราดด้วย จากการทดสอบคุณภาพโดยใช้ gas - liquid chromatography, infrared spectroscopy, คุณสมบัติบางประการเกี่ยวกับทางเคมี และทางฟิสิกส์ Bagaev, A.N. ได้สรุปคุณภาพ และคุณสมบัติบางประการของเพอร์ฟูราดชนิด technical grade ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวัตถุดิบต่าง ๆ กัน ตามตารางที่ 2. ดังนี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แหล่งของวัตถุดิบที่ใช้	คุณสมบัติบางประการ		สิ่งเจือปนที่พบ			เฟอร์ฟูรัล %
	$d_4^{20}$	$\eta_D^{20}$	% นน. ของกรคอนทรีน (เทียบกับ AcOH)	น้ำ %	Methyl furfural %	
Cottonseed husk	1.149	1.5180	0.05	4.3	1.62	93.93
Peat	1.132	1.5200	0.08	4.0	37.20	58.70
Coniferous Wood	1.156	1.5250	0.03	0.3	0.40	99.20
Sunflower seedhusks + Corncobs	1.160	1.5253	0.03	0.7	5.90	93.40
Corncobs	1.161	1.5250	0.04	0.2	0.20	99.60
Birchwood	1.152	1.5250	0.02	0.3	3.32	92.40

ตารางที่ 2 แสดงถึงคุณภาพ และคุณสมบัติบางประการของ เฟอร์ฟูรัลชนิด technical grade ที่สังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบต่างกัน (จากการทดลองของ Bagaev, A.N.) (24)

005129



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่โซ่กันมาก เช่น  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  และ  $\text{ZnCl}_2$  (25) (26) (27) เป็นกัน ในทางอุตสาหกรรมมักนิยมใช้  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  และ  $\text{CaCl}_2$  กันมาก เนื่องจากจะไหลผลึกของเฟอร์ฟูรัลสูงแล้ว ยังหาได้ง่าย และราคาถูกคาว

โดยสรุปแล้วการเลือกชนิด และปริมาณของกรด และตัวเร่งปฏิกิริยาของค่าหนึ่งถึงวัตถุประสงค์ และสถานะของปฏิกิริยาที่โซ่กันของอยู่ในสถานะที่เหมาะสม ถ้าหากใช้น้อยเกินไป หรือมากเกินไป สถานะที่พอดี (optimum condition) แล้ว จะมีผลทำให้ได้ปริมาณ และคุณภาพผลต่ำกว่า เช่น Riklis, S.G., and Kolotilo. D.M. (25) พบว่า การใช้กรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ในความเข้มข้นสูง ๆ จะทำให้ความเป็นกรด (acidity) ของเฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น เนื่องจากการเกิด Formic acid สูงขึ้นมาก และการใช้กรด  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ในความเข้มข้นสูง จะทำให้เฟอร์ฟูรัลที่เกิดเกิดการสลายตัว เนื่องจาก furan nucleus ของเฟอร์ฟูรัลเกิดการแตกตัว ทั้งสองกรณีจะทำให้ปริมาณ และคุณภาพของเฟอร์ฟูรัลลดต่ำลง

### คุณสมบัติทางฟิสิกส์ และเคมีบางประการ

1. โดยปกติเฟอร์ฟูรัลเป็นของเหลวคล้ายน้ำมัน (oily liquid) ไม่มีสี หรือสีเหลืองอ่อน มีกลิ่นเฉพาะตัว และคล้ายกับกลิ่นของ Benzaldehyde (artificial oil of almond) เมื่อทิ้งไว้ในอากาศ และถูกแสงจะเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อน จนกลายเป็นสีน้ำตาลดำอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเฟอร์ฟูรัลนั้นอยู่ในสถานะที่มีความเป็นกรด (acidity) หรือความเป็นด่าง (alkalinity) สูง และไคร้มความร้อน เฟอร์ฟูรัลมีค่าคงที่ต่าง ๆ ดังนี้  $d_4^{25}$  1.1563; bp. 760 161.8°, bp. 100 103°, bp. 20 67.8°, และ  $\eta_D^{20}$  1.5243-1.5261

### 2. ความคงตัวของเฟอร์ฟูรัล

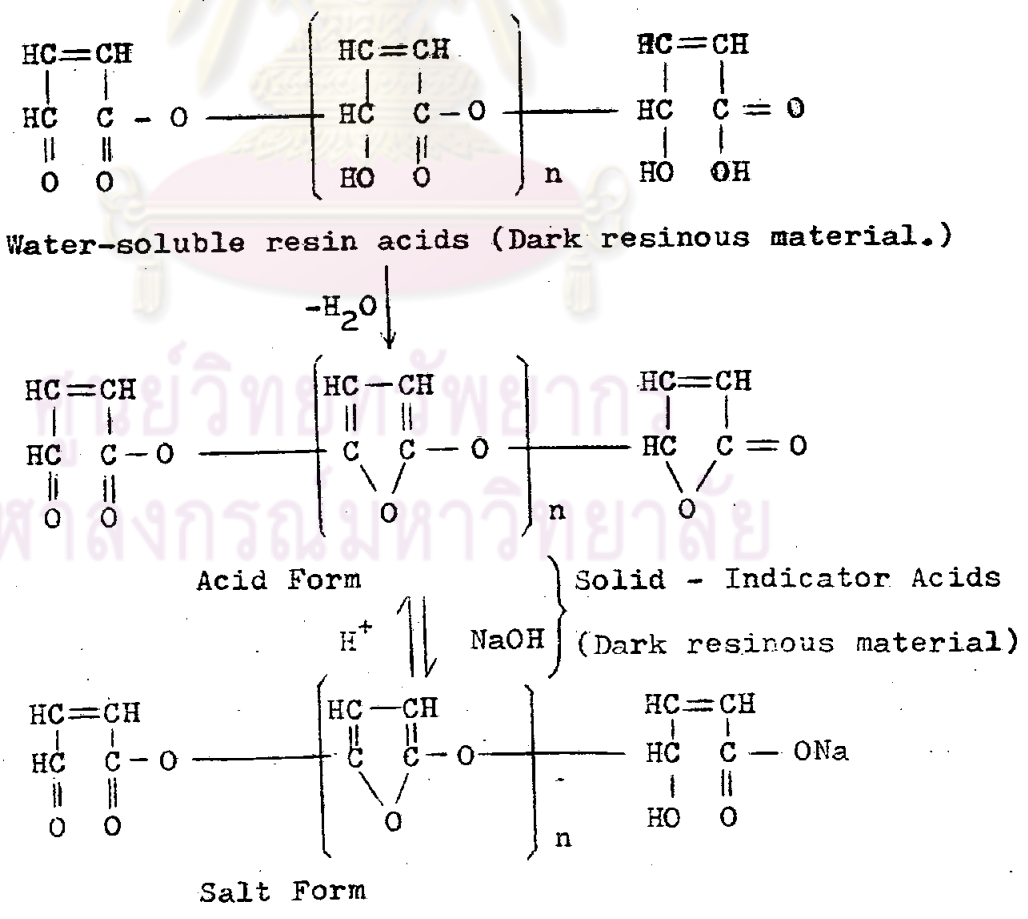
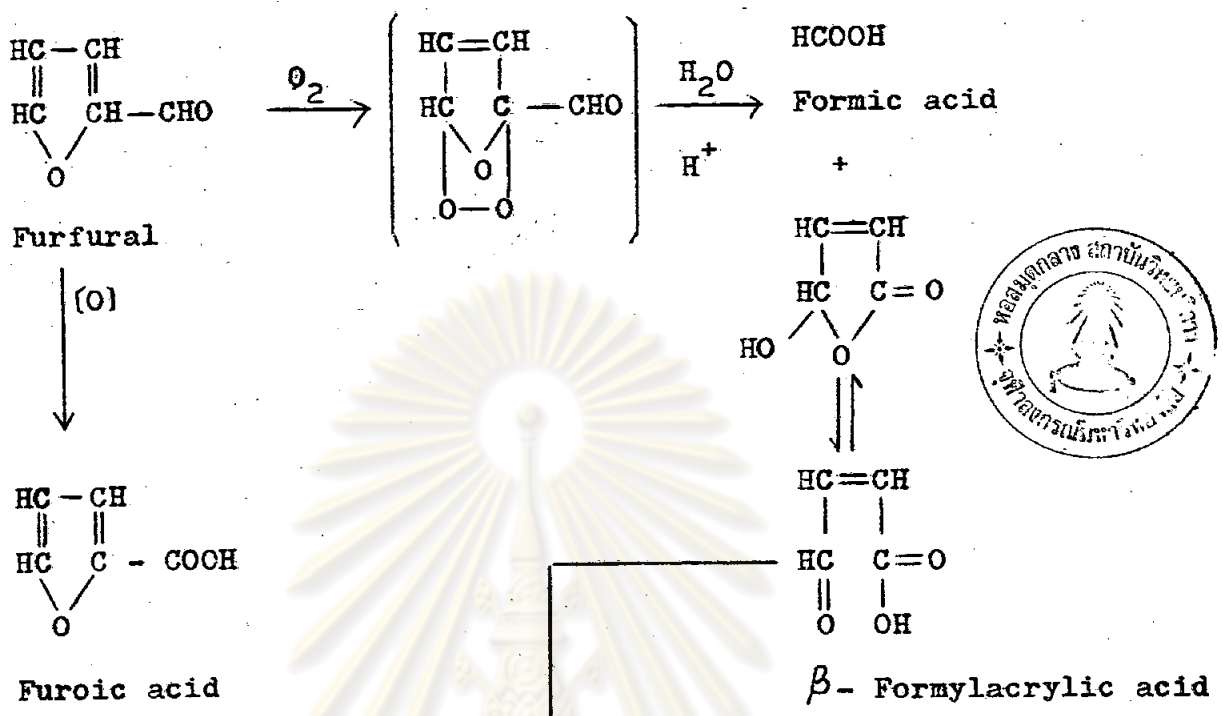
เฟอร์ฟูรัลมีความคงตัวไม่มากนัก คงจะเห็นได้จากเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีอย่างรวดเร็ว ซึ่งอิทธิพลที่มีผลต่อความคงตัว หรือมีผลต่อการสลาย



ตัวของเพอร์ฟิวราลนั้นพอสรุปได้ดังนี้ (23)

2.1 Autoxidation เพอร์ฟิวราลที่เตรียมได้นั้นเมื่อเก็บไว้  
 ถึงแม้ในภาชนะที่เหมาะสม ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงสีอย่างช้า ๆ จากของเหลวสีเหลืองอ่อน  
 กลายเป็นของเหลวที่ขุ่นขึ้น และกลายเป็นสีน้ำตาล หรือดำ เมื่อเก็บไว้นาน ๆ ในขณะเกี่ยว  
 กันพบว่านอกจากการเปลี่ยนแปลงของสี ความเป็นกรด (acidity) ของของเหลวก็จะ  
 เพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยา autoxidation จากการทดลองของ  
 Dunlop, A.P.; Stout, P.R.; and Swadesh, S. (28) ได้ชี้ให้เห็นว่า ความ  
 สัมพันธ์ของการเกิด autoxidation ที่ทำให้สีของเพอร์ฟิวราล และความเป็นกรดสูงขึ้น  
 จะมีความเกี่ยวข้องกับปริมาณของออกซิเจนที่เพอร์ฟิวราลได้รับ ( $O_2$  uptake) หรืออาจ  
 กล่าวได้ว่า หากเกิดมี Oxygen consumption ของเพอร์ฟิวราลเกิดขึ้นมากเท่าไร  
 ก็จะมีผลทำให้ acidity และสีของเพอร์ฟิวราลเปลี่ยนแปลงสูงตามไปด้วย ในแนวทาง  
 การแก้ปัญหาเกี่ยวกับปฏิกิริยา autoxidation นี้ Dunlop, A.P.; Stout, P.R.;  
 and Swadesh, S. (28) ได้ชี้ว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยานี้จะขึ้นอยู่กับพื้นที่หน้า  
 ผิวต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของเพอร์ฟิวราลที่ติดกับอากาศ หรือออกซิเจน ดังนั้นในการเก็บ  
 เพอร์ฟิวราล ควรเก็บในภาชนะที่ปิดสนิท ปราศจากบรรยากาศของออกซิเจน หรืออาจใช้สาร  
 ที่เป็น antioxidant เข้าช่วย เช่น การใช้ Tripropylamine (Tertiary  
 amine type of antioxidant), Hydroquinone (Phenolic type  
 of antioxidant) และ  $Na_2CO_3$  เป็นต้น สำหรับผล และปฏิกิริยา  
 autoxidation นี้ เกิดขึ้นได้ดังนี้ (28)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ในกรณีของ antioxidant ที่ใช้นอกจก  
 Hydroquinone และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ดังกล่าว ได้มีผู้ทำการทดลองใช้สารต่าง ๆ มาก  
 มาย เช่น

1. Comstock, R.L. พบว่าสามารถใช้  
 Butyramide และ Furamide (0.0023 กรัม ต่อ 20 มล. เพอร์ฟูราล)  
 โคโคลิก (29)

2. Khol'kin, Yu.I., and Chernyaeva, G.N.  
 พบว่าสามารถใช้ 0.15% Anisole โคโคลิก และอาจใช้พวก Phenol,  
 Resorcinol, Benzene, Diphenylamine, Hydroquinone และ  $\text{CaI}_2$   
 ในปริมาณ 0.05 - 0.1% โคอีทวาย (30)

นอกจากนี้ยังมีสารอื่น ๆ อีกมากที่สามารถใช้เป็น  
 antioxidant ได้ เช่น 0.01 - 0.1%  $\text{NH}_3$  (เมื่อเติมลงไปในการเพอร์ฟูราลจะ  
 เกิดเป็น Furamide),  $\text{CaCO}_3$ , Sodium phosphate เป็นต้น ในหนทางที่ดีที่สุด  
 ในการป้องกันการสลายตัวของเพอร์ฟูราลนั้น การใช้สาร antioxidant จะใช้โคโคลิก  
 ไม่สมบรูณ์มากนัก เราควรพิจารณาไปถึงการเก็บเพอร์ฟูราลในสภาวะที่เหมาะสมด้วย เช่น  
 การเก็บในภาชนะที่ปิดสนิท เอาอากาศออก หรือดีที่สุด คือ การเก็บภายใต้บรรยากาศของ  
 ก๊าซเฉื่อย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือไนโตรเจน ทั้งนี้จะเห็นได้จากปริมาณของ  
 resin ที่เกิดขึ้นจากการเก็บเพอร์ฟูราลภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน, อากาศ,  
 คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจน (ภายหลัง 40 วัน) จะลดลงตามลำดับดังนี้ 1.7,  
 0.3, 0.1 และ 0.05% และในการเก็บควรเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 50° ซ. ถ้าสูงกว่า  
 50° ซ. การเกิดสารประกอบพวก resin จะมีมากขึ้น และเร็วขึ้น (30)

## 2.2 ความคงตัวต่อกรด (Stability to acid)

สารประกอบพวกฟิวแรนทุกตัว ไม่คงตัวในสภาวะที่เป็นกรด  
 รวมทั้งเพอร์ฟูราลที่มีความบริสุทธิ์สูงสุด แลก็อัตราเร็วของปฏิกิริยาของการเปลี่ยนแปลงไม่สูงนัก

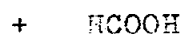
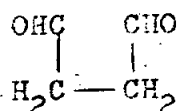
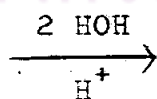
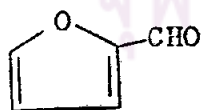
เมื่อเทียบกับการเกิดเพอร์ฟูราลจากน้ำตาล pentose ในสภาวะการทดลองที่เป็นกรก  
จากการทดลองของ Williams, D.L., and Dunlop, A.P. (31) โคซี่ให้เห็น  
ว่าอัตราเร็วของการที่เพอร์ฟูราลถูกเปลี่ยนแปลงในสภาวะที่เป็นกรกจะขึ้นอยู่กับ

2.2.1 ปริมาณหรือความเข้มข้นของเพอร์ฟูราล

2.2.2 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน

ผลของการเปลี่ยนแปลงในสภาวะเป็นกรกเพิ่มขึ้นนี้ จะทำให้เพอร์ฟูราล  
เปลี่ยนไปเป็น resin สีดำ (black jelly-like resin) บางส่วน  
เนื่องจากปฏิกิริยา resinification อีกบางส่วนไม่เปลี่ยนแปลง สามารถกลั่นกลับมาใช้  
ใหม่ได้อีก แต่ในสภาวะที่เป็นกรก และมีน้ำอ้อย นอกจากการเกิด resin สีดำแล้ว  
พบว่าเกิด Formic acid รวมขึ้นมาด้วย อันอาจเนื่องมาจากปฏิกิริยา  
hydrolytic fission ของหมู่อัลดีไฮด์ในโมเลกุลของเพอร์ฟูราล ถ้าหากปริมาณของ  
Formic acid ที่เกิดขึ้นมีมาก ก็จะมีผลทำให้อัตราเร็วของการเปลี่ยนแปลงของ  
เพอร์ฟูราลเป็น resin สูงขึ้นด้วย

ปฏิกิริยาการสลายตัวของเพอร์ฟูราลในสภาวะที่เป็นกรกนี้จะสูงขึ้น ถ้า  
หากอุณหภูมิสูงขึ้น Williams, D.L., and Dunlop, A.P. โคลสรุปว่าในสภาวะที่  
เป็นกรกค่อนข้างต่ำ และที่อุณหภูมิห้องปกติ เพอร์ฟูราลจะมีความคงตัวค่อนข้างดีมีอัตราการสลาย  
ต่ำน้อย



formic acid

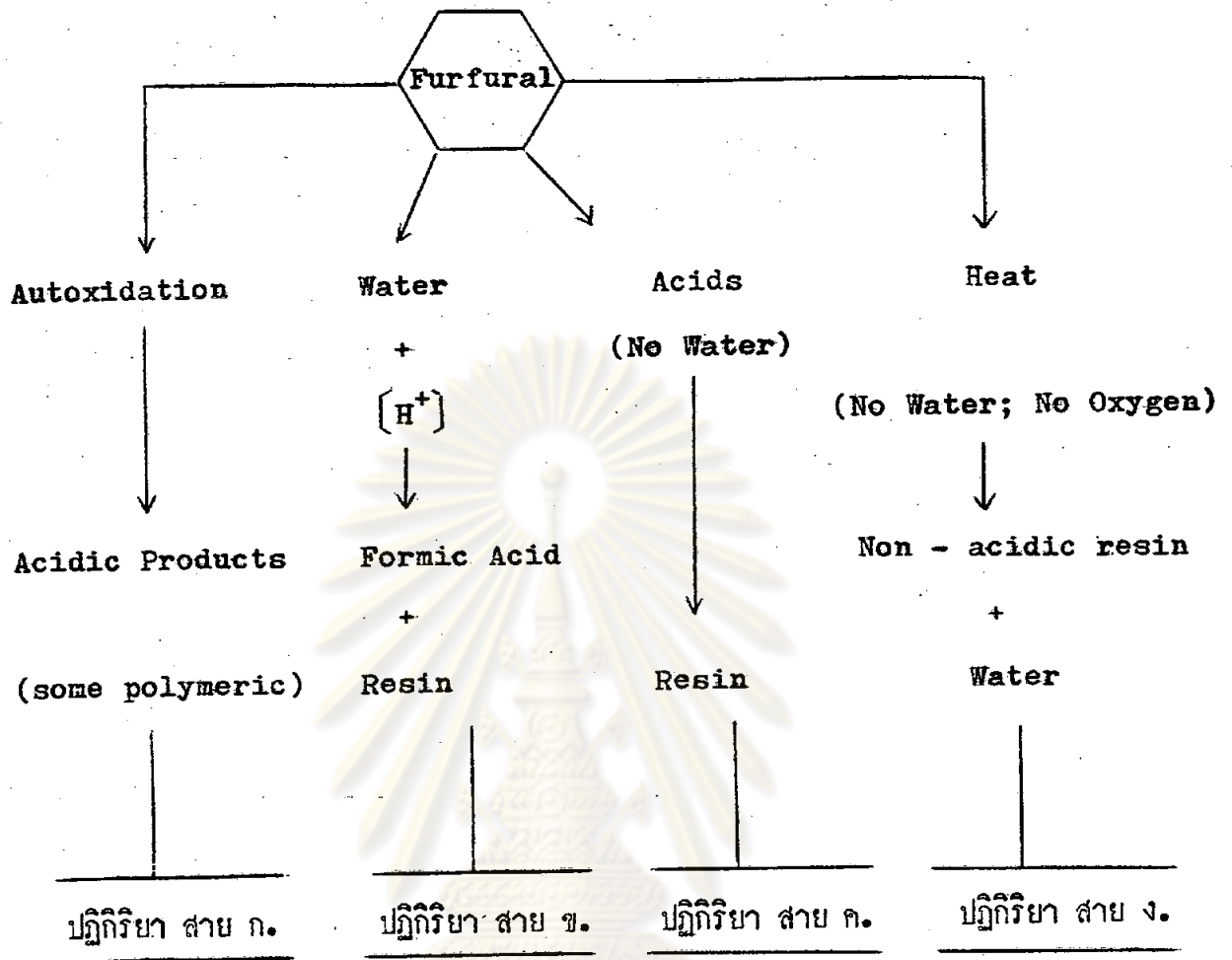
succindialdehyde

### 2.3 ความคงตัวของความร้อน (Thermal Stability)

ผลของการทดลอง Dunlop, A.P., and Peters, F.N. (32) สรุปให้เห็นว่าเฟอร์พูราลมีความคงตัวค่อนข้างสูงต่อความร้อนที่เพิ่มขึ้น โดยไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนในระยะเวลาหลาย ๆ ชั่วโมง เช่น จากการทดลองทำให้เฟอร์พูราลร้อนในหลอดแก้วบิกสไนท์ และเอาอากาศออกแล้วที่ 180° ซ. เป็นเวลา 185 ชม. พบว่าไม่ถึง 0.5 เปอร์เซ็นต์ที่เฟอร์พูราลถูกทำลายไป และถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 230° ซ. เป็นเวลา 75 ชม. พบว่าเฟอร์พูราลถูกทำลายไปเพียง 3-5 เปอร์เซ็นต์ ตลอดของปฏิกิริยายังไม่มีโครทราแมนนอน เป็นเพียงแค่ว่าหากเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของเฟอร์พูราลขึ้นเมื่อใด จะเกิดน้ำ และ non-acidic polymer (resin) เกิดขึ้น ข้อสำคัญเฟอร์พูราลนั้นของไม่มีความเป็นกรก หรือความเป็นด่างสูง เพราะจะเกิดการสลายตัวได้อย่างรวดเร็ว ถ้าได้รับความร้อน

จากอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อความคงตัวของเฟอร์พูราลนั้น Dunlop, A.P., ได้สรุป และแสดงผลตามแผนภูมิที่ 3 ไว้ดังนี้ (23)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาพที่ 3 แผนภูมิแสดงถึงอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อความคงตัวของ เฟอร์ฟูรัลจากการทดลองของ Dunlop, A.P.

ตามแผนภูมิ จะเป็นเครื่องชี้ให้เห็นว่า ในสภาวะใด ๆ ก็ตาม ถ้าหากทิ้ง เฟอร์ฟูรัลทิ้งไว้ในอากาศ ความคงตัวของเฟอร์ฟูรัลจะลดต่ำลงเนื่องจากปฏิกิริยา autoxidation (สาย ก.) และถ้าหากสภาวะนั้นถูกทำให้ร้อน ณ อุณหภูมิสูง ๆ ปฏิกิริยาสาย ก. และสาย ง. จะเกิดขึ้น จากปฏิกิริยาสาย ก. และสาย ง. นี้ จะส่งผลไปทำให้ปฏิกิริยาสาย ข. และสาย ค. เกิดขึ้น เนื่องจากเกิดมีกรด และน้ำเกิดขึ้นในสภาวะนั้น ๆ

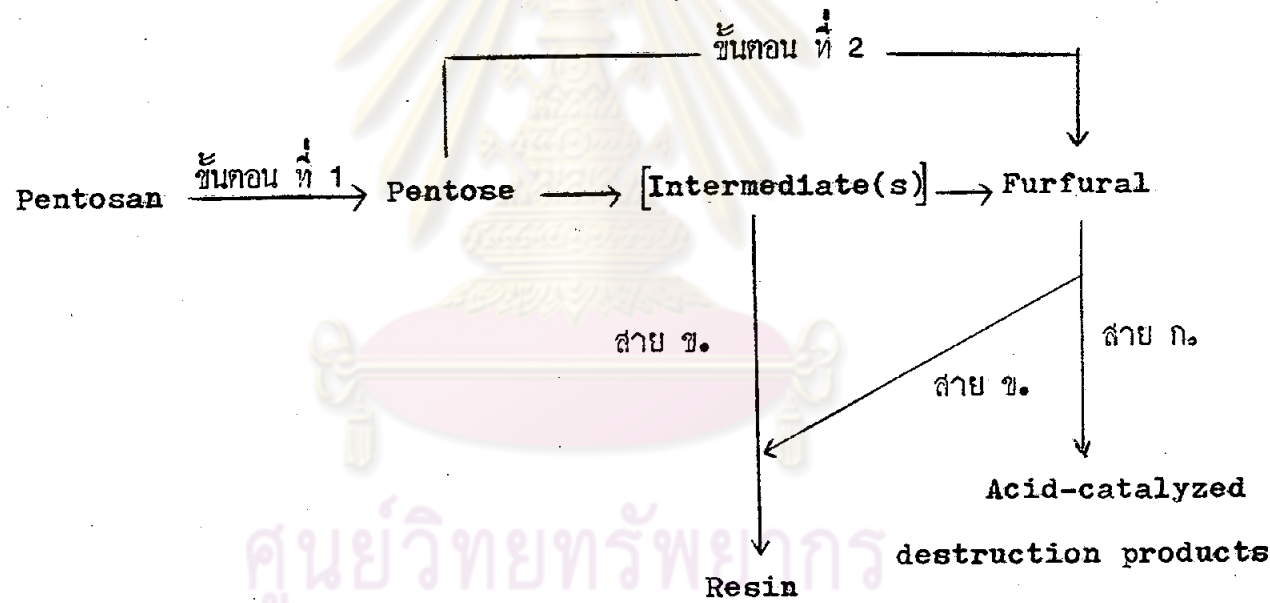
นั่นแสดงว่าในการ เก็บเฟอร์ฟูรัล สิ่งที่ต้องระมัดระวังเป็นอย่างยิ่งก็คือ ปฏิกิริยาจากสาย ก. ส่วนปฏิกิริยาสาย ข, ค และ ง. จะเกิดขึ้นได้น้อยมาก

ถ้าหากปฏิกิริยาสาย ก. เกิดขึ้นไม่มาก และเพอร์ฟูราลถูกเก็บในที่ไม่วอนจนเกินไป โดยทั่วไปการเก็บเพอร์ฟูราลอย่างน้อยที่สุดต้องมี antioxidant หรือเก็บในสภาวะที่กำจัดอากาศออก (deaerated system)

จลนศาสตร์ของการเกิดเพอร์ฟูราล (Kinetics of formation)

ในการสังเคราะห์หรือผลิตเพอร์ฟูราลจากวัตถุดิบที่มี Pentosan เป็นองค์ประกอบ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น Dunlop, A.P., (23) ได้ชี้ให้เห็นว่าเกิดขึ้นหลายขั้นตอน

ภาพที่ 4 แผนภูมิแสดงจลนศาสตร์ของการเกิดเพอร์ฟูราลจากการทดลองของ Dunlop, A.P.



ขั้นตอนที่ 1 การสลายตัวของ Pentosan ในวัตถุดิบให้กลายเป็นน้ำตาล Pentoses (acid catalyzed hydrolysis) ปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะถูกเร่งถ้าสภาวะของปฏิกิริยามีอุณหภูมิ และความเข้มข้นของกรดพอเหมาะ

ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนแปลงจากน้ำตาล Pentose ให้เป็นเพอร์ฟูราล ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Pentose ที่เกิดขึ้น ตลอดจนความ

เข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสภาวะ

อัตราเร็วของปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 จะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าในขั้นตอนที่ 2 ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม พบว่าการเปลี่ยนแปลงของ Pentosan เพื่อให้เป็นน้ำตาล Pentose นั้น จะเกิดขึ้นได้เร็วก่อนที่จะมีเฟอร์ฟูรัลเกิดขึ้น ในกรณีนี้สิ่งที่อาจเกิดขึ้นได้ คือ การเกิดสารอื่น (intermediate products) ขึ้น ระหว่างขั้นตอนที่ 2 การเกิดอาจเกิดขึ้นหนึ่งหรือหลายชนิดยังไม่ทราบแน่นอน จากขั้นตอนของปฏิกิริยากังกล่าวนี้เอง Dunlop, A.P. ได้ชี้ให้เห็นถึงผลของอัตราผลผลิตของเฟอร์ฟูรัลจะขึ้นอยู่กับผลของปฏิกิริยากังนี้

1. ในสภาวะที่เป็นกรด เฟอร์ฟูรัลที่เกิดขึ้นอาจถูกทำลายไ้ทันที (direct acid destruction) ตามปฏิกิริยาสาย ก.
2. สารอื่นที่เกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนของปฏิกิริยาการเกิดเฟอร์ฟูรัล (intermediate product (s)) อาจทำปฏิกิริยากับเฟอร์ฟูรัลให้สารใหม่ที่มีลักษณะเป็น resin ตามปฏิกิริยาสาย ข.
3. สารอื่นที่เกิดขึ้น หรืออาจเป็นเฟอร์ฟูรัลเอง จะเกิดปฏิกิริยากับ Lignin หรือสารที่เป็นส่วนประกอบอื่น ๆ ของวัตถุดิบที่ใช้ให้สารใหม่ที่มีลักษณะเป็น resin ตามปฏิกิริยาสาย ค.

กวนเหตุผลดังกล่าว เฟอร์ฟูรัลที่เกิดขึ้นในขณะทำ acid hydrolysis ต้องถูกแยกออกจากปฏิกิริยาในทันที มิฉะนั้นจะเกิดเป็นสารประกอบที่ไม่ระเหยเป็นไอ ภายใต้สภาวะของความเข้มข้นสูง และมีอุณหภูมิสูง โดยมีโลหะบางชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอันเป็นการป้องกันไม่ให้ปริมาณของเฟอร์ฟูรัลที่ไหลล้น (23) (33)

### ประโยชน์ของเฟอร์ฟูรัล

เฟอร์ฟูรัลได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในหลาย ๆ ทาง เช่น

1. ในทางเภสัชกรรม และวิทยาศาสตร์การแพทย์ เฟอร์ฟูรัลนอกจาก



ตัวมันเองจะสามารถใช้บรรเทาอาการของโรค Parkinsonism (34) . ยังใช้ เป็นยาฆ่าแมลง (insecticide), กำจัดรา (fungicide), กำจัดวัชพืช (herbicide) โดยใช้ได้ผลก็เช่นเดียวกันกับฮอร์โมนคลอรีน (35) นอกจากนี้เฟอรฟูราลยังใช้ประโยชน์เป็นตัวทำละลาย (vehicle) สำหรับสี เพื่อใช้ในการซ่อมเนื้อเยื่อต่าง ๆ โดยไม่ทำให้เนื้อเยื่อหดตัว หรือแข็งตัว และรวมทั้งไม่ระคายเคืองต่อตา และจมูก ซึ่งคุณสมบัติข้อนี้จะดีกว่าการใช้ฮอร์โมนคลอรีน (36) ในปัจจุบันได้มีการนำเอาเฟอรฟูราลไปใช้ เป็นวัตถุเคมีในการผลิต หรือสังเคราะห์สารประกอบอนุพันธ์ของมันมากมาย เช่น ในการเตรียมเภสัชเคมีภัณฑ์ ตัวอย่าง เช่น Nitrofurazone (5 - nitro - furfural semicarbazone) ซึ่งสามารถใช้เป็นยาฆ่าเชื้อโรคได้อย่างดี นอกจากนี้ยังมีอนุพันธ์ของเฟอรฟูราลที่ปัจจุบันยังใช้เป็นยาอยู่ เช่น Furosemide และ Nitrofurantoin เป็นต้น (37)

2. ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ เฟอรฟูราลก็ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ มากมาย เช่น นำไปใช้เป็นน้ำยาล้างสี และน้ำยาล้างน้ำมันชักเงา (paint and varnish remover) ใช้ในการผลิตสารอื่น ๆ เช่น ไนลอน และใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมยาง (23)

สิ่งที่น่าสนใจประการหนึ่งก็คือ ถ้าเกิดผลจากการทำ acid hydrolysis นั้นหมายความว่าสามารถนำไปใช้ เป็นวัตถุเคมีในการผลิต activated carbon ได้อย่างดี (23) (38) นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ เป็นแหล่งเชื้อเพลิงในเตาไอน้ำ (boiler) ได้ด้วย

การสังเคราะห์เฟอรฟูราล

ได้มีการนำเอาวัสดุที่เหลือใช้จากกรรมกรรรมมากมายมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต เช่น

จากขี้ข้าวโพด (corncoobs) (25) (39) (40) (41) (42)

2. จากชานอ้อย (bagasse) (39) (41) (43)
3. จากเมล็ดที่ไถจากข้าวเจ้า และข้าวโอ๊ต  
(rice hulls and oat hulls) (39) (44)
4. จากเปลือกของเมล็ดทานตะวัน (sunflower - seed husks) (40)
5. จากเปลือกของเมล็ดฝ้าย (cotton - seed husks) (44)
6. จากเปลือกถั่วลิสง (peanut hulls) (45)
7. จากเปลือกเมล็ดชา (tea husks) (46)
8. จากฟางข้าว (rice straw) (41)
9. จากรำข้าว (rice bran) (26)
10. จากกะลามะพร้าว (coconut shell) (47)

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับกรดฟูโรอิก

ชื่อทางเคมี

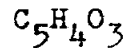
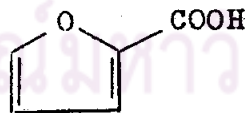
2 - Furoic acid

$\delta$  - Furoic acid

2 - Furancarboxylic acid

Pyromucic acid

สูตร โครงสร้าง



น้ำหนักโมเลกุล 112.08

C 53.58%, H 3.60%, O 42.82%

แนวทางการสังเคราะห์ และคุณสมบัติบางประการ

กรกฟูโรอิกมีคุณสมบัติเป็นของแข็ง มีลักษณะเป็นรูปผลึกยาว (elongated monoclinic prisms) กรกนี้ละลายได้น้อยในน้ำเย็น (1 กรัมต่อ 26 มล.) และละลายได้ดีในน้ำร้อน (1 กรัมต่อ 4 มล. น้ำเดือด) และละลายได้ดีในกัวทาละลายอินทรีย์บางชนิด

mp. 130-132° ซ. หรือ 133-134° ซ.

bp. 760 230-232° ซ.; bp. 20 141-144° ซ.

ในปัจจุบันกรกฟูโรอิกได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในทางเภสัชกรรมไม่มากนัก นอกจากการใช้เป็นวัตถุกันบูดในการสังเคราะห์ หรือผลิตภัณฑ์บางอย่างก็ว่า กรกฟูโรอิก และอนุพันธ์ที่เป็น 5 - substituted - 2 - furoic acid เช่น 5 - methyl- , or 5 - chloro - 2 - furoic acid ตลอดจนเกลือของกรกฟูโรอิกสามารถใช้เป็นสารถนอมอาหาร (food preservatives) ในสภาวะที่มี pH 2 - 5.5 ได้ดี เช่น ใช้ในปริมาณ 0.01 - 0.5% ในพวกของหมักคอง ในน้ำผลไม้ และในเนยเทียม (margarine) สารต่าง ๆ เหล่านี้มีอำนาจฆ่าโคทั้งเชื้อแบคทีเรีย และเชื้อรา (46)

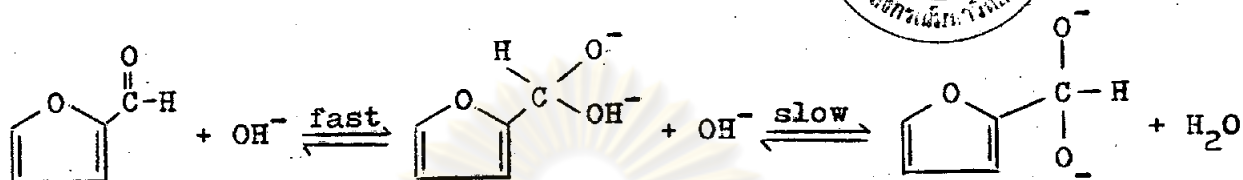
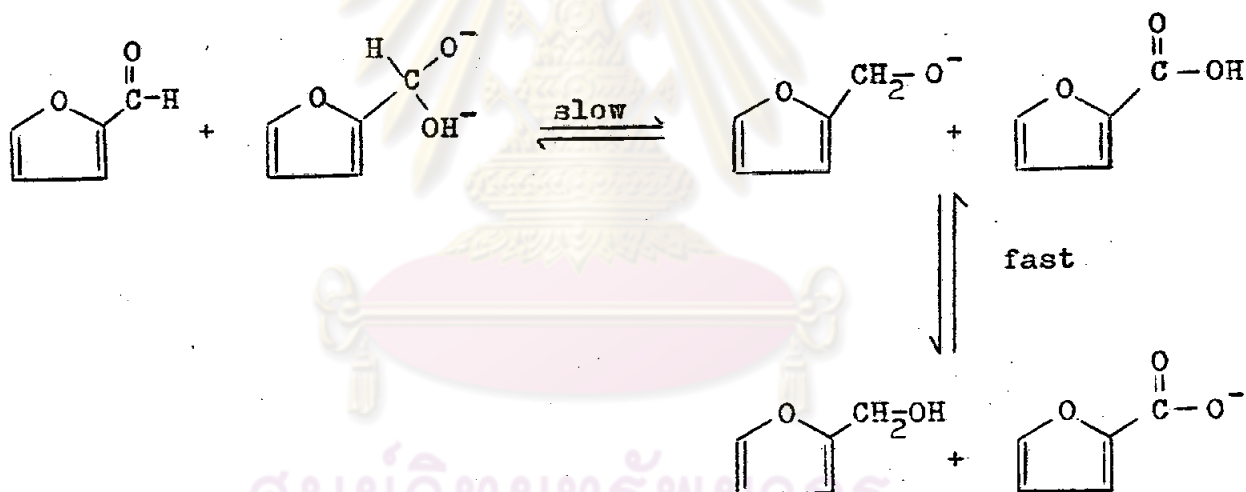
สิ่งที่น่าสนใจประการหนึ่งก็คือ จากการวิจัยของ Noguchi Research Foundation ประเทศญี่ปุ่นได้นำเอากรกฟูโรอิกไปเป็นวัตถุกันบูดอย่างหนึ่งในการสังเคราะห์ กรกกลูตามิก (glutamic acid) (49) ซึ่งเขาใจว่าจะนำไปสังเคราะห์ monosodium glutamate ต่อไป สำหรับสารตัวนี้ในขณะนี้ใช้เป็นผงชูรสในการประกอบอาหารกันอย่างมากมาย จึงน่าจะได้มีการวิจัยในขณะนี้ monosodium glutamate จากวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรกรรม เช่น จากขังข้าวโพกควาย

ในการสังเคราะห์ แนวทางที่สำคัญที่สุดที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันก็คือ อาศัยปฏิกิริยาของ "cannizzaro reaction" ซึ่งอาจจะอยู่ในสภาวะของสารละลายที่เป็นด่างแก่ของ

aqueous or alcoholic alkali

กลไก สำหรับขบวนการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

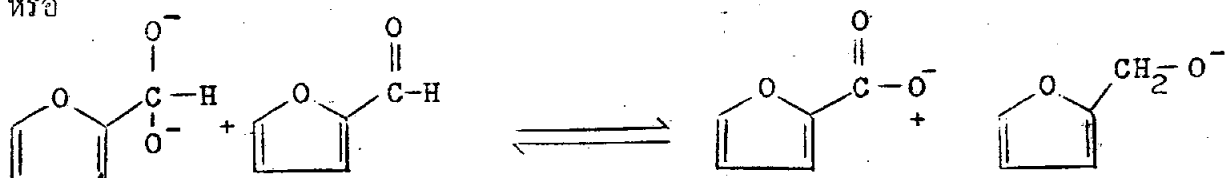
เป็นดังนี้ (50)

1. Addition of hydroxyl ion2. Hydride - transfer reaction

Furfuryl alcohol Furancarboxylate

anion

หรือ



จะเห็นได้ว่าในสภาวะของ cannizzaro reaction นั้น เพอร์ฟิวราล จะเกิดปฏิกิริยาทั้ง reduction and oxidation ให้ทั้งแอลกอฮอล์ และกรด การจำกัดสภาวะของปฏิกิริยาให้เหมาะสม จะสามารถทำให้เพอร์ฟิวราลเกิดปฏิกิริยา oxidation ให้กรดฟูโรอิกสูงขึ้น โดยมีผู้นำเอาแนวทางของปฏิกิริยานี้ไปใช้ในการสังเคราะห์มากมาย โดยโคพยายามคัดแปลงสภาวะของปฏิกิริยา หรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย เพื่อให้ได้ปริมาณของกรดฟูโรอิกเกิดขึ้นมามาก แต่มีแอลกอฮอล์เกิดขึ้นมาน้อย ทั้งนี้เนื่องจากแอลกอฮอล์นอกจากจะมีอิทธิพลต่อผลของกรดฟูโรอิกที่เกิดขึ้น ยังมีผลทำให้เกิดความยุ่งยากในการสกัดเอาแอลกอฮอล์ออกจากปฏิกิริยาคด้วย สำหรับขบวนการสังเคราะห์กรดฟูโรอิกอาจทำได้ดังนี้

1. ภายใต้สภาวะของ cannizzaro reaction โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย (50) เพอร์ฟิวราลที่ทำให้เข้มข้นที่ 5 - 8 ช. สามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายของโซดาแมกเนต (อุณหภูมิของปฏิกิริยาไม่ควรเกิน 20 ช.) เกิดเป็น sodium furate ซึ่งเมื่อนำเอาสารละลายของปฏิกิริยาไปสกัด furfuryl alcohol ออกด้วยอีเธอร์ แล้วนำส่วนชั้นของน้ำที่แยกออกไปทำให้เป็นกรดจะได้กรดฟูโรอิกเกิดขึ้นประมาณ 28% (ผลตามทฤษฎี) จากสภาวะดังกล่าวจะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาเกี่ยวข้อง แต่จากการทดลองของ Kharasch, M.S., and Foy, M. พบว่าปฏิกิริยาภายใต้สภาวะ เช่นนี้จะถูกเร่งด้วยสารพวกเปอร์ออกไซด์ที่มีอยู่ในเพอร์ฟิวราลนั่นเอง (51)

2. ภายใต้สภาวะของ cannizzaro reaction โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย โดยมีพยายามทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน และภายใต้สภาวะของการทดลองต่าง ๆ กัน เพื่อทำให้ปริมาณของกรดฟูโรอิกที่เกิดขึ้นมีมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีการใช้ oxidizer เข้าช่วย ทั้งนี้เพื่อทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

2.1 จากการทดลองของ Isenhour, L.L. ได้สังเคราะห์กรดฟูโรอิกจากเพอร์ฟิวราล โดยอาศัยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของโซดาแมกเนต โดยมีก๊าซออกซิเจนเป็น oxidizer และมี  $Ag/Ag_2O$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 50 - 60 ช. (52)

2.2 Harrison, R.J., and Moyle, M. ใช้ทำการ  
 สังเคราะห์กรกฟุโรอิกภายใต้สภาวะที่คล้ายคลึงกัน เพียงแต่ใช้  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{O}$  เป็นตัวเร่ง  
 ปฏิกิริยาในปริมาณ 10% โดยน้ำหนักเพื่อฟิวราลที่ใช้ (53)

ในการทดลองทั้ง 2 วิธีดังกล่าว สิ่งสำคัญของปฏิกิริยาที่ใช้  
 ให้เห็นก็คือ การผ่านก๊าซออกซิเจนนั้นต้องผ่านกล่อเวลา ทั้งนี้เนื่องจากผลในทางปฏิกิริยาแล้ว  
 ยังมีผลต่อการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ด้วย สำหรับในแง่คุณสมบัติของปฏิกิริยาที่เหมาะสม  
 คุณสมบัติที่สามารถควบคุมได้ถ้าหากอัตราเร็วของการเติมเพอร์ฟิวราล และสารละลายของโซคาแมก  
 เมว ตลอดจนการผ่านก๊าซออกซิเจนอยู่ในสภาวะที่เหมาะสม กล่าวคือ ควรมีความเข้มข้นของ  
 เพอร์ฟิวราลประมาณ 0.05 - 0.15% และของโซคาแมกเมวประมาณ 2.5% ในสารละลาย  
 เท่านั้น ทั้งนี้เพื่อผลของการควบคุมคุณสมบัติของปฏิกิริยา และป้องกันการเกิด resin อัน  
 เนื่องมาจากไม่มีการผสมของ เพอร์ฟิวราลในสารละลายของค่างอย่างแรง ในสภาวะเช่นนี้พบว่า  
 ปริมาณของแอดกอสอดจะ เกิดขึ้นในปริมาณที่น้อยที่สุด โดยสรุปแล้วสภาวะของการทดลองค่อนข้าง  
 กว้าง เพียงแต่ว่าปฏิกิริยาจะ เกิดได้ก็ขึ้นกับสารละลายของปฏิกิริยาที่มีสภาวะความเป็นค่าง  
 (degree of alkalinity) เหมาะสม สารละลายต้องถูกผ่านด้วยออกซิเจน  
 หรืออากาศอย่างดี (จะดียิ่งขึ้นถ้าสามารถทำให้สารละลายอยู่ในสภาวะของหยาดเล็ก ๆ  
 (fine spray) ในขณะที่ผ่านก๊าซออกซิเจน) และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมรวมด้วย  
 ผลของกรกฟุโรอิกที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีดังกล่าวจะสูงถึง 75 - 90%

### 3. การสังเคราะห์โดยอาศัยปฏิกิริยาแบบอื่น

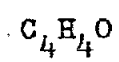
นอกจากอาศัยปฏิกิริยาของ cannizzaro reaction  
 ดังกล่าว การสังเคราะห์กรกฟุโรอิกจากเพอร์ฟิวราลยังสามารถทำได้อีกหลายวิธี โดยใช้  
 oxidizer ค่าง ๆ กันไป เช่น การใช้ potassium dichromate/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  (54)  
 การใช้  $\text{H}_2\text{O}_2$  ในสารละลาย MeOH - NaOH, (55) การใช้พวก halogen  
 เช่น คลอรีน หรือโบรมีนในสารละลายของโซคาแมกเมว (56) เป็นต้น

ความร่วนไปเกี่ยวกับฟิวแรน

ชื่อทางเคมี

- Furan
- Furfuran
- Divinylene oxide
- Oxole
- Tetrole

สูตรโครงสร้าง



น้ำหนักโมเลกุล 68.07

C 70.57% , H 5.92% , O 23.50%

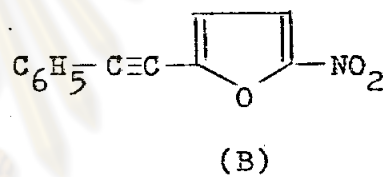
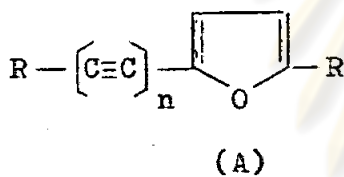
แนวทางการสังเคราะห์ และคุณสมบัติบางประการ

ฟิวแรนเป็นสารประกอบพวก heterocyclic compounds ของออกซิเจนอีกชนิดหนึ่ง ในธรรมชาติพบอยู่ในปริมาณค่อนข้างน้อยใน coal tar, ใน rosin ที่ได้จากไม้สน ซึ่งไม่สามารถนำมานำมาดัดในทางอุตสาหกรรมได้ ฟิวแรนมีคุณสมบัติเป็นของเหลว ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายได้ดีในแอลกอฮอล์ และอีเธอร์ เมื่อฟิวแรนได้รับความร้อนสูง ๆ หรือเมื่อถูกกับกรดแร่ (mineral acids) จะกลายเป็น resins ซึ่งผลเช่นนี้จะเกิดขึ้นเช่นเดียวกับกับทั้งฟิวแรนไว้ในอากาศ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา autoxidation ฟิวแรนมีค่าคงที่ทางฟิสิกส์ต่าง ๆ ดังนี้

bp. 758 31-32° ซ.

$n_D^{20}$  1.4216, 1.4200  
 $d_4^{19.4}$  0.9371       $d_4^{20}$  0.9290

ในทางเภสัชวิทยา พิวแรนมีคุณสมบัติในทางระงับความรู้สึก และระงับอาการปวด (57) แต่เนื่องจากอาการพิษสูงมาก ในปัจจุบันจึงไม่มีผู้ใดนำมาใช้เป็นยา ประโยชน์ของพิวแรน จึงมีเพียงในแง่ของการนำเอาไปใช้เตรียม หรือสังเคราะห์อนุพันธ์ของพิวแรน หรือสารประกอบอื่น ๆ อย่างมากมาย เช่น ใช้ในการเตรียมสารประกอบของ **furylacetylene compounds (A)** จากรายงานของ **Glazunova, N.B., et al.** พบว่า **nitrofurylphenylacetylene (B)** มีคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย และเชื้อราได้ (58) หรือการใช้พิวแรนเป็นวัฏกติกในการเตรียม **maleic acid (59)** เป็นต้น



สำหรับการสังเคราะห์ หรือการผลิตพิวแรนในทางอุตสาหกรรมนั้น ถึงแม้จะผลิตได้จาก **butadiene** แต่ในทางที่สะดวก และให้ผลผลิตค่อนข้างสูง ก็คือ การผลิตโดยใช้เฟอร์ฟูราด หรือกรกฟูโรอิกเป็นวัฏกติก

1. การสังเคราะห์จากเฟอร์ฟูราด

1.1. การสังเคราะห์พิวแรนจากเฟอร์ฟูราด โดยอาศัย Hot Alkali  
**Hurd, C.D.; Goldsby, A.R.; and Osborne E.N.**

พบว่า **fused alkali** เช่น ที่ได้จากโซดาแมกเผา (**fused NaOH**) หรือได้จาก **soda lime** ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงจะสามารถทำหน้าที่เป็นทั้ง

**oxidizer** โดยการเปลี่ยนแปลงหมู่อัลดีไฮด์ในโมเลกุลให้เป็นอนุมูลของกรกได (ในสภาพของเกลือโซเดียม) และในขณะเดียวกันจะทำหน้าที่เป็น **decarboxylating**

**agent** สำหรับเกลือของกรกที่เกิดขึ้นด้วย โดยหลักการ เช่นนี้ จึงได้นำมาสังเคราะห์



พิวแรนจากเฟอร์ฟูรัล โดยตรง โดยอาศัยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 ขั้นตอน (60)



ด้วยหลักการ เช่นนี้สามารถสังเคราะห์พิวแรนได้ 40 - 60%

(ความปริมาณของเฟอร์ฟูรัลที่ละลายตัวไป)

### 1.2 Thermal Decarbonylation of Furfural (Pyrolysis)

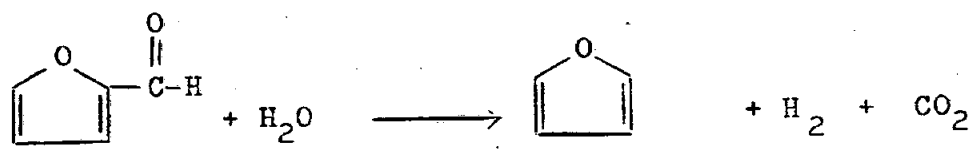
ภายใต้อิทธิพลของความร้อนสูง ๆ 680 - 900 °C. เฟอร์ฟูรัลจะถูกเปลี่ยนแปลงไปเป็นพิวแรน และสารประกอบอื่น โดยอาศัยปฏิกิริยา decarbonylation แต่จากผลของการทดลอง (61) พบว่าภายใต้สภาวะของการทดลองต่าง ๆ มากมาย จะเกิดผลผลิตพิวแรนในปริมาณที่ต่ำ (3.4 - 16.5%) วิธีนี้จึงไม่เหมาะในการนำมาใช้ผลิตในชั้นอุตสาหกรรม

### 1.3 Thermal and Catalytic Decarbonylation of Furfural

ในการสังเคราะห์ด้วยหลักการของ Thermal decarbonylation โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยนี้ การสังเคราะห์พิวแรนจากเฟอร์ฟูรัล จะให้ผลผลิตที่สูงขึ้น แต่ภายใต้อิทธิพลของความร้อนที่ลดต่ำลง ได้มีผู้ทดลองสภาวะของปฏิกิริยาต่าง ๆ ตลอดจนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ มากมายในการผลิตพิวแรนจากเฟอร์ฟูรัล เช่น

Manly, G.D., and O' Halloran, J.P. ได้

ทำการสังเคราะห์พิวแรน โดยให้ไอของเฟอร์ฟูรัลในความดันต่ำ ๆ ใช้สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ , ในอัตราส่วน 99.7 : 0.3, ที่อุณหภูมิ 200 - 350 °C ผลของการสังเคราะห์ที่โดยวิธีนี้จะได้พิวแรน 95 - 100% (62)



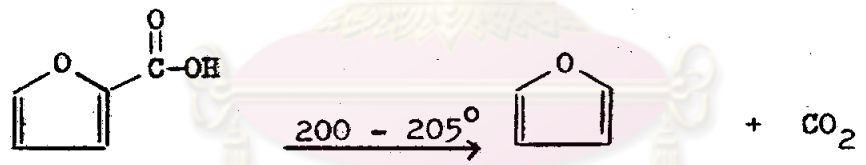
Dunlop, A.P., and Huffman, G.W.

สังเคราะห์ฟิวแรนโดยการทำให้เฟอร์ฟูราลรวมกับ Pd catalyst ร้อนที่ 190 - 225 องศาเซลเซียส โดยมี 0.01 - 0.1 โมเลกุล Ca (OAc)<sub>2</sub> ต่อโมเลกุลของเฟอร์ฟูราล (63) รวมกาย

2. การสังเคราะห์จากกรดฟูโรอิก

Thermal decarboxylation of 2 - furoic acid

ในสภาวะที่ทำให้กรดฟูโรอิกร้อนจนใกล้จุดเดือดของมัน คือ ที่ประมาณ 200 - 205 องศาเซลเซียส กรดฟูโรอิกจะถูก decarboxylate ให้ฟิวแรน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



การผลิตฟิวแรนด้วยวิธีนี้มีข้อยุ่งยากตรงที่ว่า ถ้าใช้ของหมึกของปฏิกิริยาต่ำเกินไป ปฏิกิริยา decarboxylation ก็ไม่เกิดขึ้น หรือถ้าสูงเกินไปก็จะเกิดปัญหาการระเหิดของกรดฟูโรอิกออกมาจากสภาวะของปฏิกิริยา ทั้งสองกรณีจะมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ ปริมาณของฟิวแรนก็จะได้น้อยกว่าความเป็นจริง จากการทดลองของ Wilson, W.C. (64) พบว่าสามารถสังเคราะห์ฟิวแรนได้ประมาณ 72 - 78% (ผลตามทฤษฎี)

เนื่องจากปริมาณของฟิวแรนที่ได้ยังไม่สูงนัก จึงมีผู้พยายามเปลี่ยนแปลงสภาวะของปฏิกิริยาโดยการหาตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย เช่น ให้กรดฟูโรอิกเกิดปฏิกิริยา decarboxylation ในตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูง เช่น ในตัวทำละลาย

quinoline และมี copper oxide (CuO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (65) (66)  
ควมสภาวะของปฏิกิริยากังกล่าวสามารถสังเคราะห์ลิทัวแรนไคถึงประมาณ 90% (ผลตามทฤษฎี)

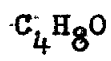
ความรู้อื่นๆเกี่ยวกับเตทระไฮโครพิวแรน

ชื่อทางเคมี

- Tetrahydrofuran
- Diethylene oxide
- Tetramethylene oxide

ชื่อย่อ THF

สูตรโครงสร้าง



น้ำหนักโมเลกุล 72.10

C 66.63%, H 11.18%, O 22.19%

แนวทางการสังเคราะห์ และคุณสมบัติทางประการ

เตทระไฮโครพิวแรน จัดเป็นสารประกอบพวก heterocyclic ether

ชนิดหนึ่ง มีลักษณะ เป็นของเหลว และมีกลิ่นคล้าย diethyl ether สามารถรวมตัว  
ได้กับน้ำ และสารละลายอินทรีย์หลายชนิด THF มีค่าคงที่ทางฟิสิกส์บางอย่างดังนี้

mp.	- 108.5° ซ.		
bp.	760 64-66° ซ.	bp.	176 25° ซ.
$\eta_D^{20}$	1.4070	$\eta_D^{25}$	1.4040
$d_4^{20}$	0.8892		

ในปัจจุบัน เททระไฮโดรฟิวแรนได้ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในทาง เป็นตัวทำละลาย และในทางใช้เป็นตัวกุกิยในการผลิตสารบางอย่าง เช่น พลาสติกเบอร์บางชนิด และ พลาสติก polyurethan resins ทั้งนี้เนื่องจากความต้องการ เททระไฮโดรฟิวแรนมีสูง จึงได้มีการพยายามศึกษาแนวทางการผลิตที่เป็นไปได้อย่างมากมาย ซึ่งพอสรุปการสังเคราะห์ หรือการผลิตในชั้นอุตสาหกรรมได้ดังนี้

### 1. Furfural Process

### 2. Reppe process

**Furfural Process** ก็เป็นแนวทางการสังเคราะห์ หรือผลิต เททระไฮโดรฟิวแรนจากฟิวแรน ซึ่งสามารถสังเคราะห์จากเฟอร์ฟูรัลได้นั้นเอง ปัญหาของแนวทางการสังเคราะห์โดยวิธีนี้ก็จะเกิดจากวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเฟอร์ฟูรัลเท่านั้น ในบางแห่ง วัสดุเหลือใช้จากการเกษตรกรรม เช่น ชังข้าวโพด อาจไม่มี จึงทำให้การเตรียมฟิวแรน และ เททระไฮโดรฟิวแรนจากเฟอร์ฟูรัล เป็นไปได้น้อยมาก

### การสังเคราะห์ เททระไฮโดรฟิวแรนจากฟิวแรน

ปฏิกิริยาที่เข้ามาเกี่ยวข้องกับ **catalytic hydrogenation of furan** ในสภาวะต่าง ๆ กัน ในขบวนการดังกล่าวสิ่งที่จะต้องคำนึงถึงก็เหมือนกับในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารอื่นโดยทั่วไป เช่น ชนิด หรือคุณสมบัติของสารที่ใช้เป็นตัวกุกิย หรือตัวกุกิย ชนิด และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ระยะเวลา อุณหภูมิของปฏิกิริยา และความดันของการไฮโดรเจนที่ใช้ จากอิทธิพลดังกล่าวจึงมีผู้ทดลอง **catalytic hydrogenation of furan** มากมาย เพื่อให้ได้ปริมาณ และคุณภาพของ เททระไฮโดรฟิวแรนที่เกิดขึ้นสูงที่สุด เช่น

Starr, D., and Hixon, R.M. (67) (68)

ใช้ตัวเร่ง

สังเคราะห์ เททระไฮโดรฟิวแรนจากฟิวแรนภายใต้สภาวะของการทดลอง โดยใช้

PdO - Pd (69)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนฟิวแรนที่ใช้ใน 30 กรัมแรก จะใช้ตัว

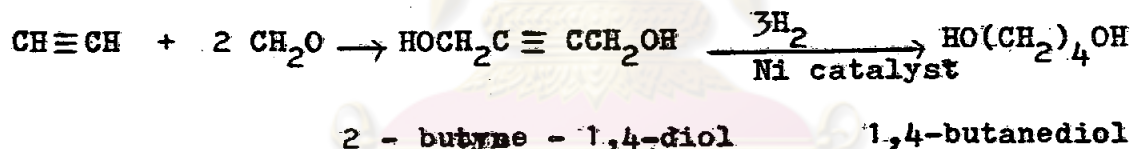
เร่งปฏิกิริยา 0.4 กรัม หลังจากนั้นถ้าหากเพิ่มหัวเร่งลงไปเป็นปฏิกิริยาอีก 30 กรัม จะ  
 ก่อเกิด PdO-Pd ลงไปครั้งละ 0.2 กรัม นอกจากนี้ผู้ทดลองได้ชี้ให้เห็นว่า  
 ปฏิกิริยา catalytic hydrogenation จะเกิดขึ้นได้ก็ภายใต้ความกดดันของก๊าซ  
 ไฮโดรเจน ตั้งแต่ 45 - 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว ซึ่งสำคัญของปฏิกิริยาที่ผู้ทดลองได้เน้นก็คือ  
 ในปฏิกิริยา catalytic hydrogenation ทุกปฏิกิริยา ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น  
 ที่ใช้ (หัวเร่ง) จะมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อปริมาณ และคุณภาพของสารที่ได้รับ (เตตระ  
 ไฮโดรพิวแรน) ดังนั้นก่อนนำหัวเร่งมาใช้ควรทำให้บริสุทธิ์ โดยนำมากลั่นใหม่เสียก่อน นอก  
 จากนี้ที่ผลที่มีผลต่อผลผลิตก็การกระทำคือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบ exothermic  
 ในสภาวะที่ทำการทดลองอุณหภูมิของปฏิกิริยาจะประมาณ 40 - 50 °C. และเนื่องจากพิวแรน  
 มีจุดเดือดเพียง 31 - 32 °C. จึงต้องระมัดระวังในทุกกรณีที่มีความเกี่ยวข้องกับพิวแรน จาก  
 ผลการทดลองของ Starr, D., and Hixon, R.M. ในผลการสังเคราะห์  
 90 - 93% (ทฤษฎี) (67) (68) (69)

Cloke, J.B., and Ayers, O. ทำการสังเคราะห์เตตระไฮโดร-  
 พิวแรน โดย catalytic hydrogenation of furan ในสารละลายของ  
 n - butyl alcohol โดยใช้ Raney nickel catalyst (70) , 10%  
 ที่ 50 °C. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของแอลกอฮอล์เช่นนี้ ผู้ทดลองพบว่าปฏิกิริยาจะเกิด  
 ขึ้นได้ขึ้น แก่ปัญหาที่ตามมาก็คือ การแยกแอลกอฮอล์จากเตตระไฮโดรพิวแรนที่ได้ (71)

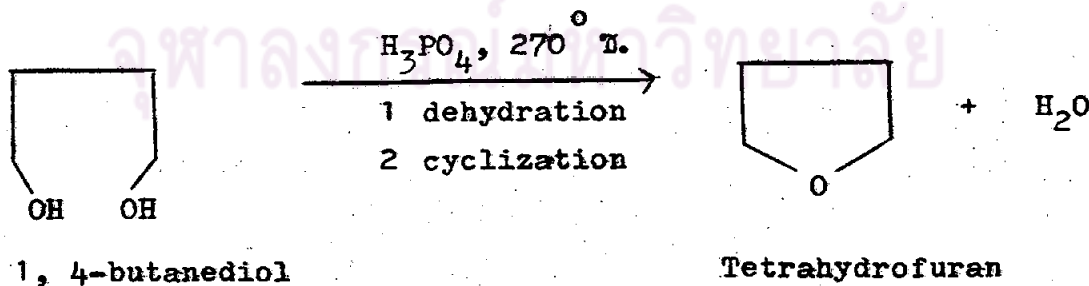
Banford, W.H.; Lewiston, N.Y.; and Manes, M.M. ทำการ  
 สังเคราะห์เตตระไฮโดรพิวแรน โดยใช้ active nickel (72) และก่อนการทำ  
 catalytic hydrogenation of furan ผู้ทำการทดลองได้เน้นในแง่ของ  
 ความบริสุทธิ์ของพิวแรนที่ใช้เช่นกัน การทำให้พิวแรนบริสุทธิ์โดยการกลั่นนั้น Banford  
 และคณะพบว่ายังได้ผลไม่ดีพอ ทางที่ดีที่สุดคือ การนำเอาพิวแรนไปสกัดด้วยสารละลายเจือจาง  
 ของโซดาแอช (3% NaOH) หรือโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (10% KOH) การทำให้  
 พิวแรนบริสุทธิ์เช่นนี้จะมีผลทำให้ผลผลิตของเตตระไฮโดรพิวแรนเพิ่มจาก 85 - 90% เป็น  
 98% นอกจากนี้ยังมีผลทำให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานานขึ้นเป็น 3 เท่า (72)

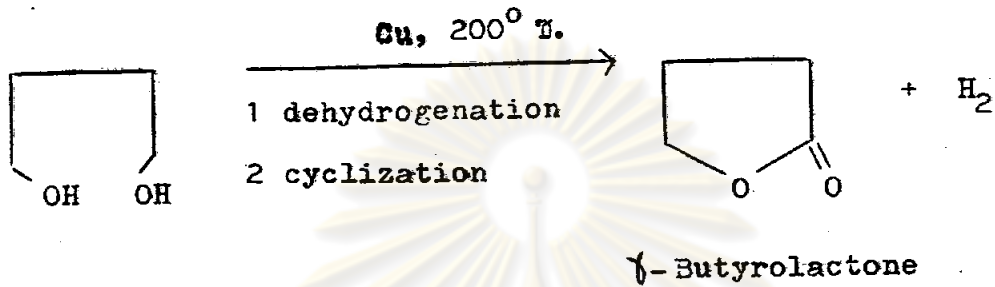
นอกจากนี้ยังมีผู้ทดลอง **catalytic hydrogenation of furan** อีกมากมาย ซึ่งโดยสรุปแล้วสถานะของปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ก็มีเพียง **palladium** หรือ **nickel** ในรูปของสารบริสุทธิ์ หรืออยู่ในรูปของส่วนผสมแบบทั้งคืน ทั้งนี้เพราะเหตุว่าปฏิกิริยา **catalytic hydrogenation** โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ดีในสถานะที่องค์การอนุกรมของปฏิกิริยาต่ำ และไร้อาณัติของลิแกนด์ไฮโดรเจนไม่สูงไปนัก (73) (74) ซึ่งมีข้อดีที่จะทำได้แก่เกิดอะโรมาติกวงที่มีความบริสุทธิ์สูงไม่เกิดการแตกตัวของ **C - O link**. ในเมเลกุล และไม่ต้องการอุปกรณ์การผลิตที่ทนต่อความดันสูง ซึ่งมีราคาแพง

**Reppe Process** เป็นแนวทางการสังเคราะห์อะโรมาติกอะไโรมาติกอื่นทางหนึ่ง โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่าง **acetylene** และ **formaldehyde** เป็นวัตถุดิบทั้งต้น



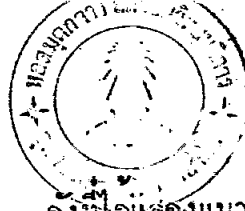
จาก 1-4 butanediol ที่ได้นี้เองได้มีผู้นำไปใช้เป็นวัตถุดิบมากมายในการใช้ในการผลิตอะโรมาติกอะไโรมาติกอื่น และบิวไทโรแลคโตน (75)





ในปัจจุบัน ในทางอุตสาหกรรมมีแนวโน้มที่จะผลิตเอทิลอะซิโตนจาก 1, 4 - บิวเทนไดออลมากยิ่งขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์จากอีเทน ซึ่งได้จาก เพอร์ฟูราล, และการสังเคราะห์เพอร์ฟูราลจากวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรกรรม เช่น ชัก ช้าวโกลนที่มีปัญหาในบางท้องถิ่นที่อาจไม่มีวัตถุดิบเหล่านั้น เช่น **Ivanskii, V.I., and Dolgov, B.N (76)** ทำการสังเคราะห์เอทิลอะซิโตน โดยใช้ปฏิกิริยา **dehydration and cyclization** ของ 1, 4 - บิวเทนไดออล มี  $NiO : Al_2O_3 : SiO_2$  ในอัตราส่วน 60 : 15 : 25 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 190 - 260° ซ. และทำการสังเคราะห์บิวไทโรแลคโตน โดยใช้  $Cu : Al_2O_3 : SiO_2$  ในอัตราส่วน 60 : 15 : 25 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 150 - 200° ซ. โดยผ่านปฏิกิริยา **dehydrogenation and cyclization**

แนวทางการผลิตเอทิลอะซิโตน (และบิวไทโรแลคโตน) อีกทางหนึ่งในทางอุตสาหกรรมที่น่าสนใจ ก็คือ การผลิตโดยอาศัยวัตถุดิบที่มาจาก **maleic acid** หรือ **maleic anhydride** หรือ **succinic acid** หรือ



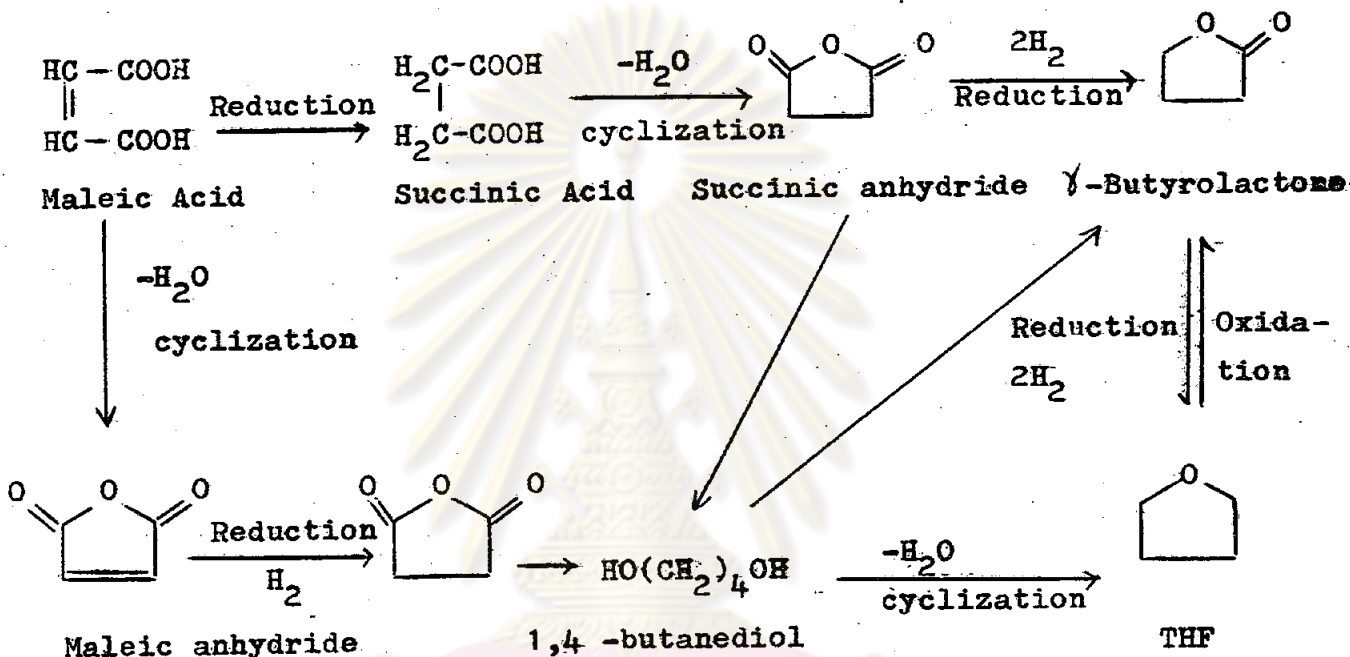
(77) (78) (79)

กิ่งที่โค่นแสดงแนวทางการสังเคราะห์

succinic anhydride

ไวคิงภาพที่ 5

ภาพที่ 5 แผนภูมิแสดงแนวทางการสังเคราะห์เททระไฮโดรฟิวแรน และบิวไทโรแลคโตนจากวัตถุดิบต่าง ๆ



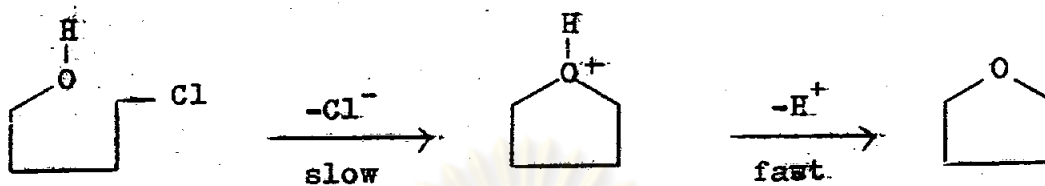
จากแนวทางกิ่งกล่าวในการสังเคราะห์เททระไฮโดรฟิวแรน (และบิวไทโรแลคโตน)

จาก maleic acid หรือ maleic anhydride หรือจาก succinic acid หรือ succinic anhydride ในสภาวะของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะให้ผลที่ได้ไม่เหมือนกัน ในบางสภาวะจะให้เททระไฮโดรฟิวแรนสูงที่สุด (80) ในบางสภาวะจะให้บิวไทโรแลคโตนสูงที่สุด (81) และในบางสภาวะจะเกิดผลในรูปของส่วนผสมของเททระไฮโดรฟิวแรน, บิวไทโรแลคโตน และ 1,4 - บิวเทนไดออล (82) ในปริมาณสัดส่วนแตกต่างกันไปแล้วแต่สภาวะของปฏิกิริยา

ยังมีวิธีการสังเคราะห์เททระไฮโดรฟิวแรนอีกวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นวิธีการที่ง่าย แต่ให้ผลไม่ค่อยสูงนัก และปฏิกิริยาใช้เวลานานมาก คือ การใช้ tetramethylene

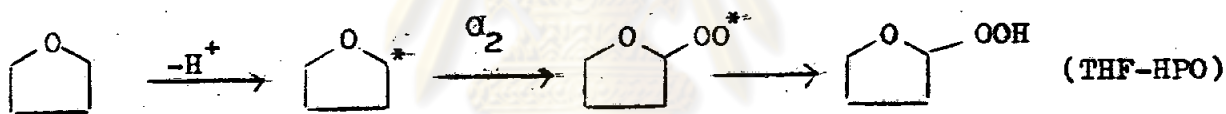


chlorohydrin นำไปละลายในน้ำแล้วปล่อยให้แห้งหลาย ๆ อาทิตย์ที่ 40 °C. เมื่อ  
นำไปกลั่นทำให้บริสุทธิ์ จะได้เอเทอร์ไฮโดรฟิวแรนประมาณ 73% (83)



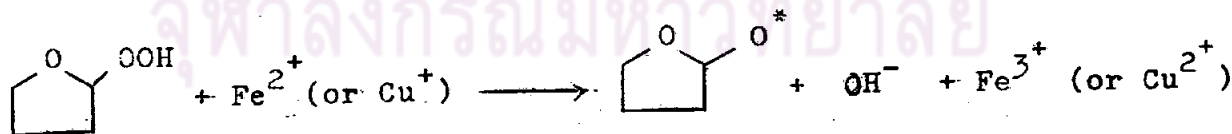
Autoxidation of Tetrahydrofuran

เอเทอร์ไฮโดรฟิวแรนที่มีคุณสมบัติคล้ายกับสารประกอบอีเธอร์ควอน ๆ กล่าวคือ  
เมื่อตั้งทิ้งไว้ในอากาศจะเกิดปฏิกิริยา autoxidation ให้สารพวก  
hydroperoxide (84) - (87)

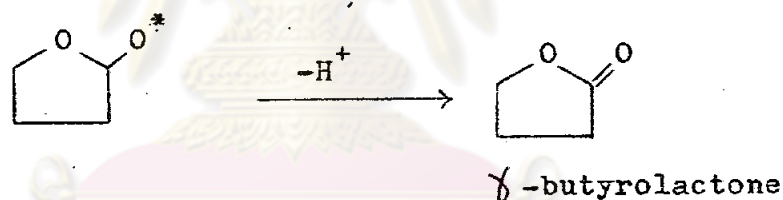
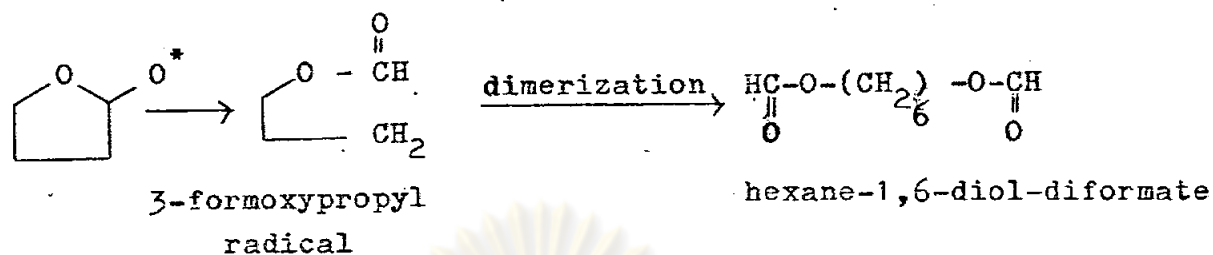


Tetrahydrofuran hydroperoxide  
L-(hydroperoxy)-tetrahydrofuran

THF - HPO ที่เกิดขึ้นจะเกิดการสลายตัวให้สารประกอบหลายชนิดในสภาวะ  
ที่เหมาะสม โดยมี ferrous or cuprous salt อุดหนุน (85) หรือมีแสง  
และความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (86)



2-tetrahydrofuran-2-yloxy radical



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังกล่าว เมื่อเก็บเตตระไฮโดรฟิวแรนทิ้งไว้ จะพบว่า  
 ความบริสุทธิ์จะลดต่ำลง เนื่องจากมี THF - HPO ปนมาด้วยเสมอ หรือในบางสภาวะ  
 ความบริสุทธิ์ของ เตตระไฮโดรฟิวแรนจะลดต่ำลงไปมาก THF - HPO นอกจากจะมีความ  
 เกี่ยวพันกับความบริสุทธิ์แล้ว การนำเตตระไฮโดรฟิวแรนที่มี THF - HPO ไปใช้ใน  
 บางปฏิกิริยา เช่น การทำปฏิกิริยากับโบคส์-เอ็มเมอร์โกล์ หรือโซดาแมกเนทในสารละลาย  
 เข้มข้น หรือในสภาพของแข็ง อาจเกิดการระเบิดขึ้นได้ หรือในการทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่น  
 หรือในการทำให้แห้ง โดยใช้ lithium aluminium hydride ก็เช่น  
 กัน ควรมีความระมัดระวังในเรื่องนี้ด้วยก็ได้ โดยมีเหตุผลสารที่จะใช้เป็นตัว antioxidant

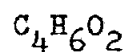
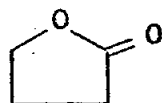
เพื่อช่วยลด หรือป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยา autoxidation ทำให้ได้เคทระไฮโดร-  
 พิวแรนที่บริสุทธิ์สูงขึ้น มี THF - HPO เกิดขึ้นน้อยที่สุดเมื่อตั้งทิ้งไว้นาน ๆ เช่น การใช้  
 p-cresol 0.05 - 1.0%, (88) hydroquinone 0.05 - 1.0%, (89)  
 4 - 4 - thiobis - (6-tertiary - butyl - m - cresol) 0.01 -  
 0.10% (90) เป็น antioxidant or stabilizer ในกรณีที่เคทระไฮโดรพิวแรน  
 มี THF - HPO ปนอยู่ด้วย ในการทำให้บริสุทธิ์ ปราศจากเปอร์ออกไซด์ และนำ  
 การใช้ไปกัดเชื่อมไฮดรอกไซด์ (ของแข็ง หรือสารละลายเข้มข้น) ควรหลีกเลี่ยง เพราะ  
 อาจเกิดการระเบิด ทางที่ที่ที่สุด คือ การกลั่นกับ lithium aluminium  
 hydride, cuprous chloride (91) ถึงแม้จะระมัดระวังก่อนทำการกลั่นก็ควรทดสอบปริมาณ  
 เปอร์ออกไซด์ ถ้าหากมีมากจนเกินไปก็ไม่ควรนำมาใช้ ในทางปฏิบัติเคทระไฮโดรพิวแรน  
 หลังจากทำให้บริสุทธิ์เมื่อตั้งทิ้งไว้ แม้จะมี antioxidant อยู่ด้วยก็จะมีเปอร์ออกไซด์  
 เกิดขึ้นมาเสมอ การใช้จึงควรมีความระมัดระวังอย่างยิ่ง

ความรู้อื่นๆเกี่ยวกับนิวโทโรแลคโตน

ชื่อทางเคมี

- γ - Butyrolactone
- γ - Hydroxybutyric acid lactone
- 3 - Hydroxybutyric acid lactone
- 4 - Hydroxybutanoic acid lactone

สูตรโครงสร้าง



น้ำหนักโมเลกุล 86.09

C 55.80%, H 7.03%, O 37.17%

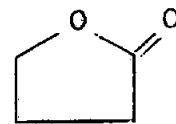
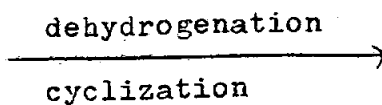
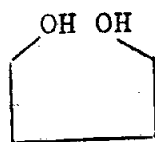
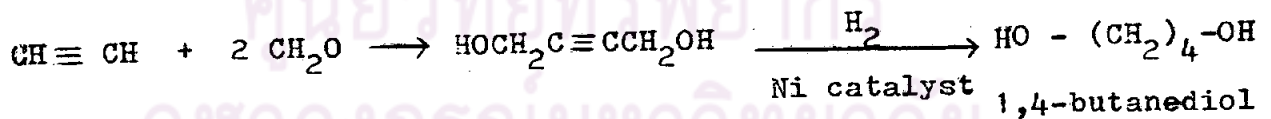
แนวทางการสังเคราะห์ และคุณสมบัติบางประการ

บิวไทโรแลคโตนเป็นสารประกอบพวก **cyclic ester** มีลักษณะเป็นของเหลว (oily liquid) สามารถรวมตัวได้กับน้ำ ละลายได้ดีในแอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์ มีค่าคงที่ทางฟิสิกส์ ดังนี้

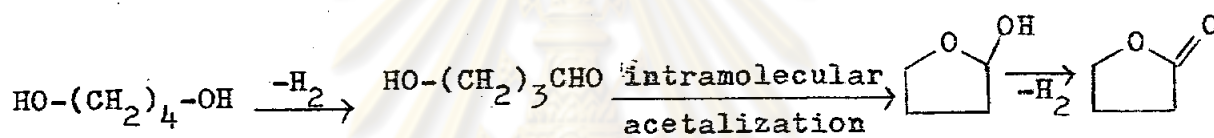
$$\begin{aligned} \text{bp.} &= 760 \text{ } 204^\circ - 206^\circ \text{ ซ.} \\ \eta_{\text{D}}^{25} &= 1.4318 - 1.4348 \quad \eta_{\text{D}}^{20} = 1.4365 \\ d_0^0 &= 1.1441, \quad d_0^{15} = 1.1286, \quad d_4^{25} = 1.1254 \end{aligned}$$

คุณสมบัติของบิวไทโรแลคโตนส่วนใหญ่ในปัจจุบันนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิต หรือสังเคราะห์สารต่าง ๆ มากมาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิต 2-พัยร์โรลิโคน, **polivinylypyrrolidone (PVP)**, **succinic acid**, **maleic acid**, **succinic anhydride**, **maleic anhydride** เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมหลายชนิดอีกด้วย

สำหรับการสังเคราะห์บิวไทโรแลคโตน ในทางอุตสาหกรรมบิวไทโรแลคโตนสามารถผลิตมาได้จาก การ **dehydrogenation** ของพวก **aliphatic glycols (dihydroxy alcohols)** เช่น **1-4 butanediol** ซึ่งสารตัวนี้สามารถผลิตมาได้โดยอาศัยปฏิกิริยาเริ่มต้นระหว่างอะซิทีลีน และฟอร์มัลดีไฮด์ (75) (76)



จากแนวทางการสังเคราะห์ดังกล่าว ได้มีผู้พยายามหาสภาวะของปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ปริมาณของบิวไทโรแลคโตนสูงที่สุดในปฏิกิริยา dehydrogenation ที่เกิดขึ้น เช่น Oka, S. (92) (93) ได้ชี้ให้เห็นว่าปริมาณของบิวไทโรแลคโตนที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และสัดส่วนขององค์ประกอบของสารที่ใช่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การใช้ copper - zinc oxide เมื่อเปรียบเทียบกับ copperchromite และ copperchromite-zinc oxide จะให้บิวไทโรแลคโตน 95% , 53% และ 78% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 210 - 240 °C. สำหรับกลวิธีของปฏิกิริยานั้น Stenberg, V.I., and Perkins, R.J. (94) รวมทั้ง Oka, S. ได้สรุปไว้เหมือนกันดังนี้



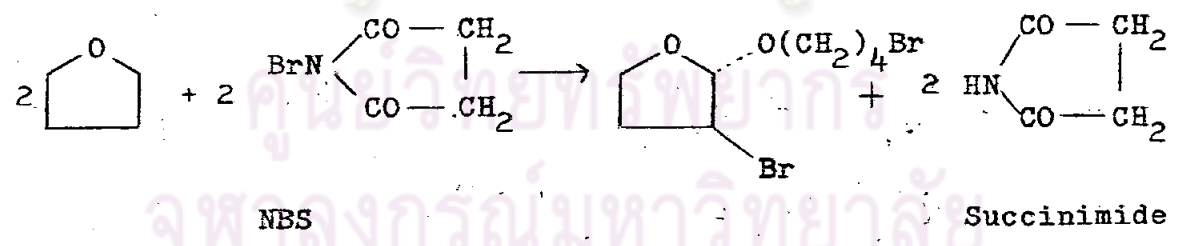
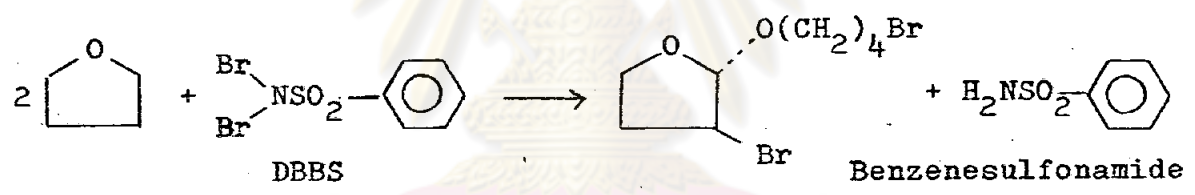
ในการผลิตบิวไทโรแลคโตนจาก 1, 4 - บิวเทนไดออลนี้ โดยทั่วไปสภาวะของปฏิกิริยา และชนิด ตลอดจนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีอิทธิพลสำคัญอย่างยิ่งต่อผลที่ได้ไว้ เพราะในบางสภาวะแทนที่จะได้บิวไทโรแลคโตน (93) กลับจะได้เคทระไฮโดรพิวแรนเป็นผลส่วนใหญ่แทน (76)

การผลิตบิวไทโรแลคโตนในอุตสาหกรรมอีกแนวทางหนึ่งก็คือ การผลิตโดยอาศัยวัตถุดิบจาก maleic acid หรือ maleic anhydride หรือ succinic acid หรือ succinic anhydride ซึ่งที่โลกด้ามาแล้ว (77) (78) (79) ซึ่งก็เช่นเดียวกันกับการผลิตมาจาก 1, 4 - บิวเทนไดออลที่กล่าวถึงถึงสภาวะ และตัวเร่งของปฏิกิริยาให้ เพื่อให้ผลผลิตของบิวไทโรแลคโตนที่ได้มีค่อนข้างสูง (81) เช่น Franko-Filipasic, B.R.; Kolyer, J.M.; and Burks, R.E., Jr. สังเคราะห์บิวไทโรแลคโตนจาก succinic anhydride โดยใช้ 4.5% Pd - C ในปริมาณ 8% ของ succinic anhydride ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา hydrogenation ที่ 75 °C. ให้บิวไทโรแลคโตนได้สูง

ถึง 94% (95)

การสังเคราะห์ไฮโดรไลติกโพลีเอสเตอร์จากเอทิลอะซิเตท

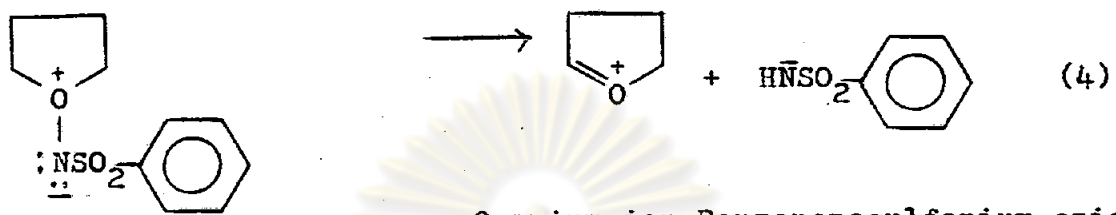
1. ในการสังเคราะห์ไฮโดรไลติกโพลีเอสเตอร์จากเอทิลอะซิเตทนั้นสามารถทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลอะซิเตทกับ oxidiser ต่าง ๆ กัน เช่น ในการทดลองของ Kamiya, Y.; Takemura, S.; and Ueno, Y. พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างเอทิลอะซิเตทกับสารประกอบพวก N - Haloamide เช่น N - N - dibromobenzenesulfonamide (DBBS), N - bromosuccinimide ในสารละลายที่ไม่มีน้ำ ผลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ trans - 2 - (4-bromobutoxy) - 3 - bromotetrahydrofuran เป็นส่วนใหญ่ (96)



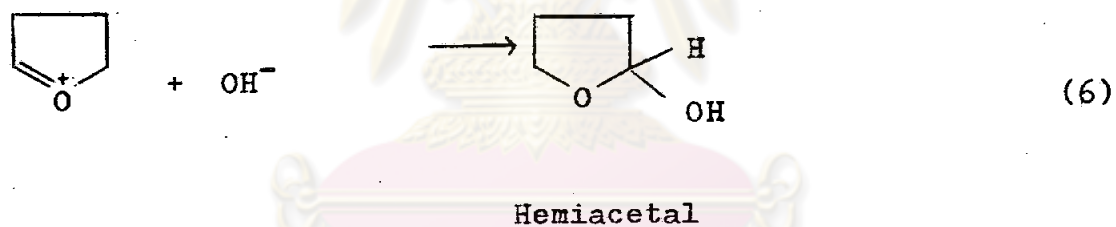
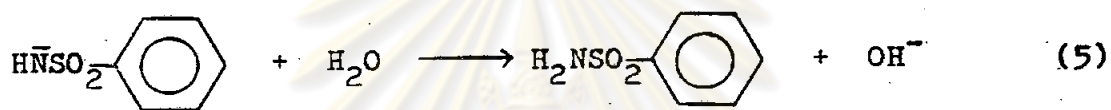
Kamiya, Y., and Takemura, S. พบว่า นอก

จาก trans - 2 - (4 - bromobutoxy) - 3 - bromotetrahydrofuran ที่เกิดขึ้นแล้ว จะมี  $\gamma$  - butyrolactone เกิดขึ้นตามมาด้วย ถ้าสภาวะของปฏิกิริยามีน้ำน้อยก็จะได้ผลน้อย จึงได้ทดลองปฏิกิริยาทั้งในสารละลายที่มีน้ำ พบว่า

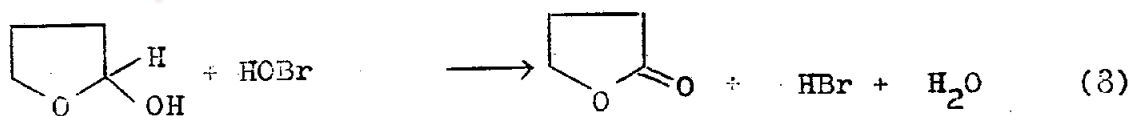




Oxonium ion Benzenesulfonium anion



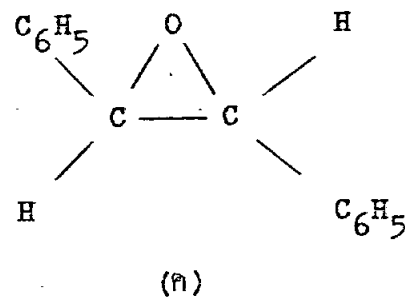
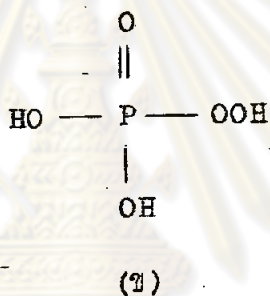
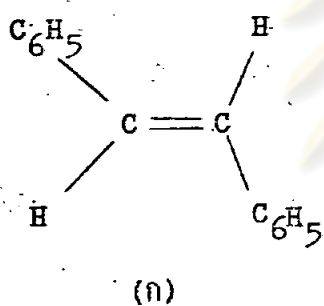
Hemiacetal



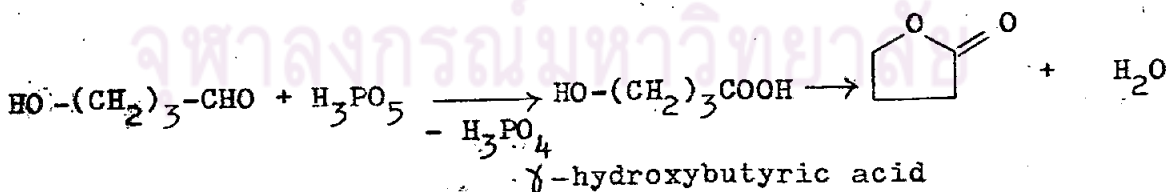
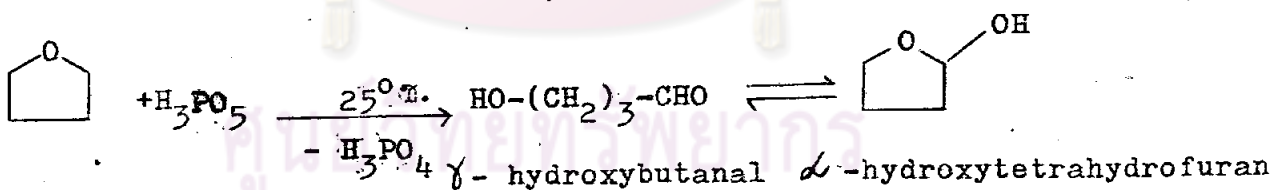


2. จากการวิจัยของ Ogata, Y.; Tomizawa, K.; and Ikeda, T.

พบว่า ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ trans - stilbene (ก) กับ peroxyphosphoric acid (ข) ในสภาวะละลายต่าง ๆ ผลของปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเป็น trans - stilbene oxide (ค) แต่ในสภาวะที่มีตัวทำละลายเป็น tetrahydrofuran จะไม่มี trans - stilbene oxide เกิดขึ้น และจะได้อะไรใหม่ ซึ่งจากการวิจัยแยกกันพบว่า เป็นอีพอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ tetrahydrofuran (84) (100) โดยให้ผล 34%



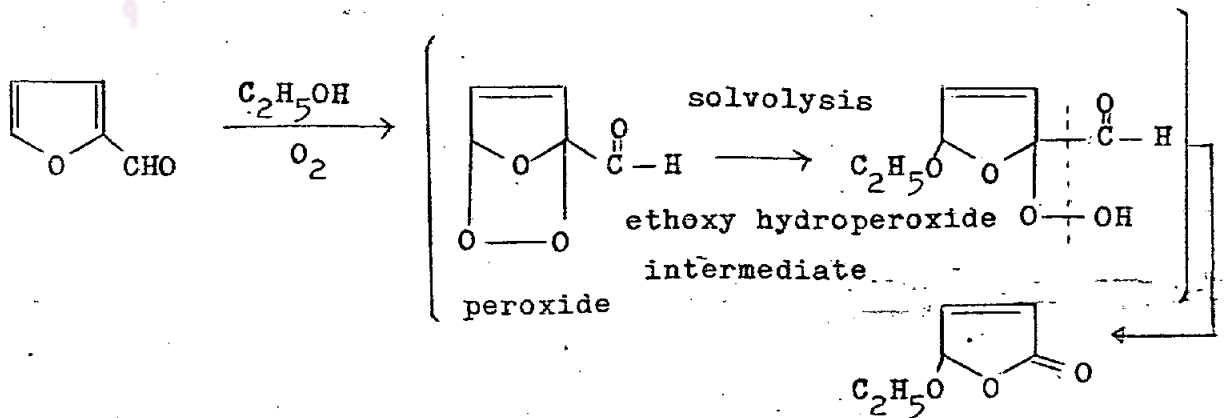
สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสรุปได้ดังนี้



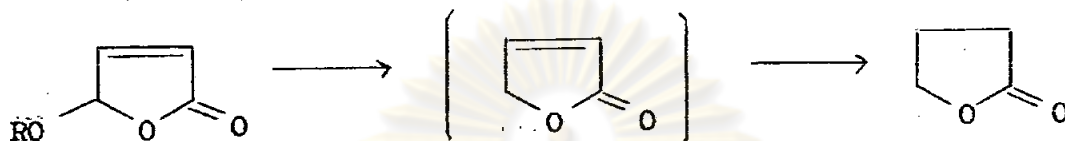
3. นอกจากการไฮดรอลิซสารประกอบพวก N - haloamide ดังที่กล่าว  
 Juenge, E.C; Spangler, P.L.; and Duncan, W.P. พบว่าสามารถไฮดรอลิซสาร  
 ประกอบพวก N - halogen เช่น 1, 3, 5 - trichloro - 2, 4, 6, -  
 trioxo - hexahydro - s - triazine (trichloroisocyanuric acid)  
 สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ เคทตระไฮโดรพิวแรนได ในทางทฤษฎีกรดตัวนี้เป็นทั้ง  
 halogenating agent และ oxidizing agent ในสภาวะของปฏิกิริยา  
 ที่ไม่มีน้ำอยู่ด้วย กรดตัวนี้จะทำหน้าที่เป็น halogenating agent ต่อเคทตระ-  
 ไฮโดรพิวแรน แต่ถ้าน้ำมีอยู่มาก จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยที่  
 $\alpha$  - methylene group of THF จะถูกเปลี่ยนไปเป็น carbonyl group  
 เกิดเป็นบิวไทโรแลคโตนไดประมาณ 19% (101)

นอกจากที่กล่าวมา ยังมีการใช้ oxidizer ต่าง ๆ กันไปใน  
 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ เคทตระไฮโดรพิวแรน โดยที่ไฮดรอกซีบิวไทโรแลคโตนต่าง ๆ กันไป  
 เช่น Berkowitz, L.M., and Rylander, P.N. ใช้ Ruthenium  
 tetroxide ในผลของบิวไทโรแลคโตนสามารถถึง 100% (102)

สิ่งที่น่าสนใจอย่างยิ่งประการหนึ่งก็คือ มีรายงานว่าเพื่อฟูลาดในสาร  
 ละลายของแอลกอฮอล์ โคบอลต์แสง (300 วัตต์) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง พร้อมกับ  
 ฆานกานออกซิเจน และมี eosin อยู่ด้วย จะให้ pseudo - ester ที่เรียกว่า  
 5 - ethoxy (or methoxy) - 2 - (5H) - furanone ถึง 53% (103) (104)  
 กังสมการผ่าน intermediate product ดังนี้



จาก 5 - ethoxy - 2 - (5H) - furanone ที่เกิด  
 ขึ้น น่าจะได้มีการทดลองนำไปทำ catalytic reduction ในสภาวะใดสภาวะหนึ่ง  
 ให้มีไฮโดรเจนได ซึ่ง เป็นเรื่องน่าศึกษาค้นคว้าอย่างยิ่ง เพราะถ้าทำได้จะเป็นการ  
 ลดขั้นตอนของการสังเคราะห์ที่มีไฮโดรเจนจากเฟอร์รูราลได้



ความรู้อื่นที่เกี่ยวข้องกับ 2 - พัยรโรลิโดน

ชื่อทางเคมี

2 - Pyrrolidinone

2 - Oxopyrrolidine

Δ - Pyrrolidone

2 - Ketopyrrolidine

2 - Pyrrolidone

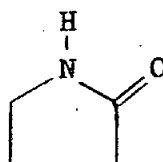
Pyrrolid - 2 - one

ชื่อสามัญ และชอน

Butyrolactam

Anhydride or Lactam of piperidinic acid

สูตรโครงสร้าง



$C_4H_7NO$

น้ำหนักโมเลกุล 85.10

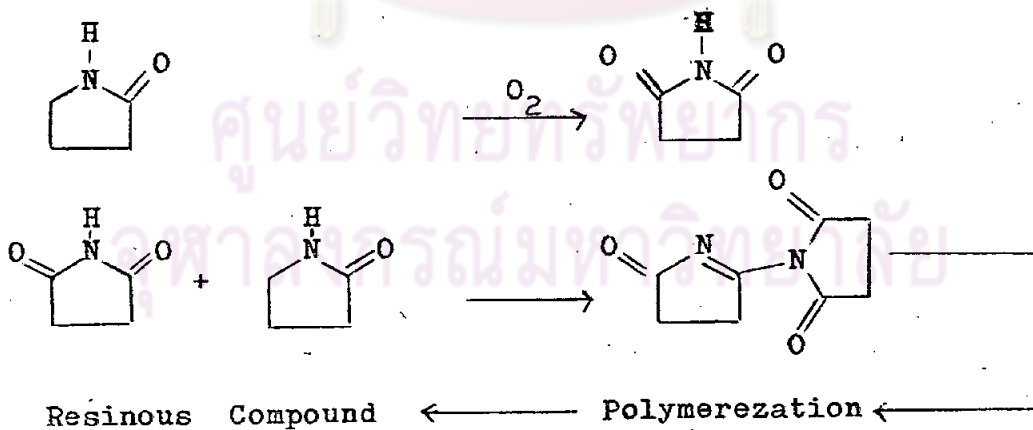
C 56.45% , H 8.29% , N. 16.46% , O 18.80%

แนวทางการสังเคราะห์ และคุณสมบัติบางประการ

ในสภาวะปกติ 2 - พัยโรลิโคนจะมีลักษณะ เป็นของเหลว แต่ถ้าวุณหภูมิต่ำกว่า 25° ซ., 2 - พัยโรลิโคนจะกลายเป็นของแข็ง ในสภาพของของเหลว 2 - พัยโรลิโคน มีค่าคงที่ทางฟิสิกส์บางอย่างดังนี้

bp. 760 245° ซ. bp. 9.2 113 - 114° ซ.  
 mp. 22-25° ซ. mp. (formonohydrate) 30° ซ.  
 $d_4^{25}$  1.116  $d_4^{20}$  1.111 - 1.120  
 $\eta_D^{30}$  1.4806  $\eta_D^{20}$  1.488

2 - พัยโรลิโคน เป็นของเหลวที่มีความคงตัวสูง แต่ในสภาวะที่ได้รับความร้อนสูง ๆ จะเกิดปฏิกิริยา thermal oxidation ให้สารประกอบ succinimide และ succinimide นี้เองจะทำปฏิกิริยากับ 2 - พัยโรลิโคน พร้อมกับเกิดการ polymerization ให้พวก resin ที่มีน้ำหนัก - ค่าคือไป (105)



คุณสมบัติที่น่าสนใจอีกประการหนึ่งก็คือ 2 - พัยโรลิโคน สามารถรวมตัวกับน้ำ และตัวทำละลายอินทรีย์ได้หลายชนิด ในกรณีของการรวมตัวกับน้ำ Lohr, L.J. พบว่า จะให้สารประกอบ 2 - พัยโรลิโคนในรูป monohydrate เท่านั้น

2 - pyrrolidone monohydrate จะมีค่าจุดหลอมเหลว เปลี่ยนแปลงไปจาก  
 2 - พัยรโรลิ โคนมอนิไฮเดรต เปลี่ยนจาก 24.6° ซ. ไปเป็น 29.3 - 30.6° ซ. (106)

สำหรับแนวทางการสังเคราะห์ หรือการผลิต 2 - พัยรโรลิ โคน พบว่าสามารถ  
 สังเคราะห์ได้มาจากสารประกอบหลายชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากนิวไทโรแลคโตน ใน  
 ปัจจุบันการผลิตในชั้นอุตสาหกรรมเริ่มมาจากนิวไทโรแลคโตนแทบทั้งสิ้น

### 1. การสังเคราะห์ 2 - พัยรโรลิ โคนจากนิวไทโรแลคโตน

1.1 Start, J.F. ได้ทำการสังเคราะห์ โดยอาศัยปฏิกิริยา  
 Amination or Ammonolysis ของนิวไทโรแลคโตนด้วยแอมโมเนียเหลว และมี  
 boric acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (107)



ผู้ทดลองได้สังเกตเห็นว่าตามปกติปฏิกิริยา liquid phase  
 ammonolysis ระหว่างนิวไทโรแลคโตนกับแอมโมเนียเหลวที่อุณหภูมิระหว่าง 200 -  
 250° ซ. ระยะเวลา 6 - 8 ชั่วโมงนั้น จะให้ผลการทดลองที่ไม่ดีนัก แต่ถ้าหากมีกรก  
 ขอรึกเป็นตัวเร่ง จะทำให้ทั้งปริมาณ และคุณภาพของ 2 - พัยรโรลิ โคนสูงขึ้น และเวลา  
 ของปฏิกิริยาจะสั้นกว่าด้วย

1.2 จากการทดลองของ Start, J.F. จะเห็นได้ว่า  
 ขอบข่ายของปฏิกิริยาคือ การใช้แอมโมเนียเหลว Yamamoto, K.; Hirata, F.;  
 and Oyama, I. จึงได้ทดลอง และสรุปได้ว่าจะสามารถใช้นิวไทโรแลคโตนทำปฏิกิริยากับ  
 แอมโมเนียเหลว คาร์โบเนต  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ภายใต้ความกดดันของแอมโมเนียที่เกิดขึ้น  
 จากการสลายตัวของแอมโมเนีย คาร์โบเนตที่ 200° ซ. โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้  
 2 - พัยรโรลิ โคนเกิดขึ้นประมาณ 93% (ทฤษฎี) (6)

1.3 นอกจากการใช้แอมโมเนียเหลว แอมโมเนียม คาร์ไบเนตแล้ว ยังสามารถใช้สารประกอบของแอมโมเนียตัวอื่น เช่น ใช้แอมโมเนียมคลอไรด์ ร่วมกับโซดา แคลเซียม ในปฏิกิริยา ammonolysis ของบิวไทโรแลคโตนได (108)

อิทธิพลที่มีผลต่อผลผลิตของปฏิกิริยา ammonolysis of butyrolactone

1. ในแง่ของอุณหภูมิของปฏิกิริยา จากการทดลองของ Sidel' kovskaya, F.P. (109) และ Start, J.F. (107) พบว่าในปฏิกิริยา amination ผลของ 2 - พัยโรโรลิโคนที่เกิดขึ้น จะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 160 - 200 °C. ถ้าอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 160 °C. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะช้า และถ้าอุณหภูมิที่สูงกว่า 220 °C. จะไม่มีผลต่อปริมาณของ 2 - พัยโรโรลิโคนที่ได้ แต่จะมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาเท่านั้น

2. ปริมาณของแอมโมเนียที่ใช้ ตามทฤษฎีแล้วปริมาณที่น้อยที่สุดคือ การใช้ 1 โมเลกุลของแอมโมเนียต่อ 1 โมเลกุลของบิวไทโรแลคโตน แต่ในทางปฏิบัติต้องใช้แอมโมเนียมากเกินไป การที่มีแอมโมเนียมากเกินไป 10 - 20% จะให้พัยโรโรลิโคนได้ 70 - 80% ในขณะที่ถ้าหากใช้แอมโมเนียเกิน 30 - 40% จะให้ผลถึง 90%

3. ความแรงของปฏิกิริยา ในบางสภาวะการใช้ความแรงของปฏิกิริยา นอกจากจะทำให้ผลของการสังเคราะห์ 2 - พัยโรโรลิโคนสูงขึ้น จะยังช่วยทำให้คุณภาพสูงขึ้นด้วย เช่น การใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณ 10% ของบิวไทโรแลคโตนที่ใช้

4. ในแง่ของความชื้นของแอมโมเนีย ไม่ค่อยมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา ถ้าหากปฏิกิริยานั้นอยู่ในสภาวะของไอของแอมโมเนียในปริมาณที่ใช้ (ไม่มีการระเหยของแอมโมเนียออกจากปฏิกิริยาก่อน)

2. การสังเคราะห์ หรือผลิต 2 - พัยโรโรลิโคนจากสารประกอบอื่น ๆ

2.1 สังเคราะห์จาก succinic anhydride

Schulz, A.; Stichnoth, O.; and Palm, A.

โคหำการสังเคราะห์ 2 - พัยโรลิโคโน โคนำ succinic anhydride มาละลาย  
ในทัวละลายที่เหมาระสม เช่น dioxane แล้วให้ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย และก๊าซ  
ไฮโดรเจนที่ความกดดัน 150 บรรยากาศ อุณหภูมิ 250 โคนมี Ni, Co, Pd  
หรือ Pt ในปริมาณ 1 - 10% โคนำหนักของ succinic anhydride  
ที่ใช้ (110)

## 2.2 สังเคราะห์จาก maleic anhydride

Lidov, R.E. (111) โคสังเคราะห์ 2 - พัยโรลิโคโน  
จาก maleic anhydride โดยอาศัยปฏิกิริยา amination and  
hydrogenation และใช้ Raney Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้ ในปัจจุบันได้มีการทดลองสังเคราะห์ หรือผลิต  
2 - พัยโรลิโคโนจากสารต่าง ๆ นอกจากที่กล่าวมามากมาย เช่น จาก succinimide  
maleic acid เป็นต้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย