

การใช้ไตรไลซ์คาร์บาเมตด้วย เบลีในสภาวะแวดล้อมของไม้ เซลล์



นาย สมชาย สวณะปรีชา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชา เคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2530

ISBN 974-568-172-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

012961

i 10297030

BASIC HYDROLYSIS OF CARBAMATES IN MICELLAR ENVIRONMENT

MR. SOMCHAI SAVANAPRECHA

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1987

ISBN 974-568-172-5

Thesis Title Basic Hydrolysis of Carbamates in Micellar Environment

By Mr. Somchai Savanaprecha

Department Chemistry

Thesis Advisor Nop Utrapiromsuk, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University Partial Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.

*Thavorn Vajarabhaya*

( Professor Thavorn Vajarabhaya, Ph.D. )

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

*Maen Amorasit* .....Chairman  
(Associate Professor Maen Amorasit)

*Nop Utrapiromsuk* .....Member  
(Nop Utrapiromsuk, Ph.D.)

*Pipat Karntiang* .....Member  
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

*Supon Chotiwana* .....Member  
(Supon Chotiwana, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การใช้ไฮโดรไลซ์คาร์บาเมตด้วย เบสในสภาวะแวดล้อมของ ไม เซลล์
ผู้ฉินิสิต	นาย สมชาย สวณะปรีชา
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.นพ อุตราภิรมย์สุข
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2529



บทคัดย่อ

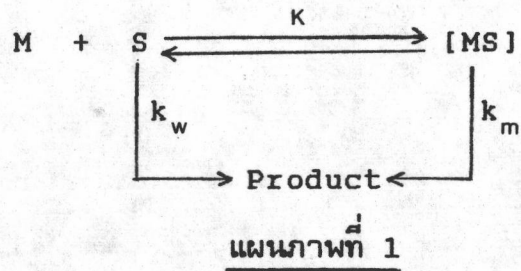
โครงสร้างของคาร์บาเมตมีอิทธิพลอย่างมากต่ออัตราเร็วของการไฮโดรไลซ์ของคาร์บาเมตด้วย เบสภายใต้สภาวะการทดลองที่มี  $pH=11.2$  และอุณหภูมิ  $10^{\circ}C$  ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ทันทีเมื่อคาร์บาเมตนั้นมีโครงสร้างที่สามารถทำให้เกิด สารมัธยันตร์แบบวงแหวน หรือ แบบไฮโซไซยาเนตได้ กลุ่มอนุพันธ์ของคาร์บาเมต ได้แก่ ฟีนิล เอน-ฟีนิลคาร์บาเมต(I) ฟีนิล เอน-เมทิล-เอน-ฟีนิลคาร์บาเมต(II) ฟีนิล เอน-ออโรคาร์บอกรีฟีนิลคาร์บาเมต(III) ฟีนิล เอน-พาราคาร์บอกรีฟีนิลคาร์บาเมต(IV) ฟีนิล เอน-เมทิล-เอน-ออโรคาร์บอกรีฟีนิลคาร์บาเมต(V) และ ฟีนิล เอน-เมทิล-เอน-พาราคาร์บอกรีฟีนิลคาร์บาเมต(VI) พบว่าไม่สามารถติดตามการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บาเมต II และ VI ได้ และ อัตราเร็วของปฏิกิริยาในสารละลายปรกติ ( $k_w$ ) สามารถจัดได้ เป็นลำดับดังนี้

$$V > I \approx IV > III$$

แต่ในสภาวะแวดล้อมของ ไม เซลล์ ลำดับของอัตราเร็วของปฏิกิริยา ( $k_m$ ) จะตรงข้ามจาก เดิม กล่าวคือ

$$III > IV > I > V$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในไมเซลล์จะเป็นไปตามแผนภาพที่ 1



จากผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่า เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ซึ่งทำให้เกิดไมเซลล์ชนิดที่มีประจุบวก สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ 6-570 เท่าโดยประมาณ ซึ่งเร็วกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีไมเซลล์ ขณะที่ค่าอัตราส่วนจลนพลศาสตร์ ( $k_m / k_w$ ) ล้วนมีค่ามากกว่าหนึ่ง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในไมเซลล์มากกว่า ภายนอกไมเซลล์ นอกจากนี้ ตำแหน่งของการวางตัวของสารตั้งต้นในสภาวะแวดล้อมของไมเซลล์ก็มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วย

Thesis Title Basic Hydrolysis of Carbamates in Micellar Environment.

Name Mr. Somchai Savanaprecha

Thesis Advisor Nop Utrapiromsuk, Ph.D.

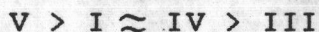
Department Chemistry

Academic year 1986

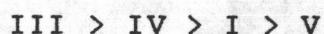


### ABSTRACT

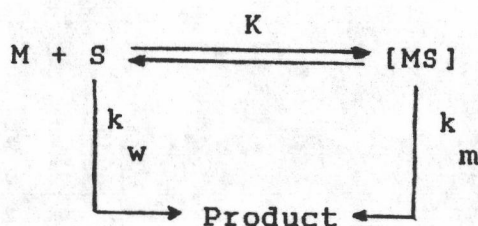
The structure of carbamates have a great influence on the rate of the reaction of basic hydrolysis of carbamates at pH 11.2 and temperature 10°C. The reaction will occur under this condition only when the structure of the carbamate can produce either cyclic or isocyanate intermediate. The carbamate derivatives Phenyl N-phenylcarbamate (I), Phenyl N-methyl-N-phenyl carbamate (II), Phenyl N-(o-carboxyphenyl)carbamate (III), Phenyl N-(p-carboxyphenyl)carbamate (IV), Phenyl N-methyl-N-(o-carboxyphenyl)carbamate (V), and Phenyl N-methyl-N-(p-carboxyphenyl)carbamate (VI) were studied. The compound No. II and VI can not be followed and in the aqueous solution, the reaction rate ( $k_w$ ) is in the following order;



But in the micellar environment the order of the reaction rate ( $k_m$ ) is completely reverse, namely;



The reaction in the micelle is follow Scheme 1.



Scheme 1

The result of this experiment shows the catalytic effect of cationic micelles of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) by 6-570 times faster than without micelle. The kinetic ratios ( $k/k$ ) being all greater than one in all cases indicated that the reaction within the micelle is more predominant than outside the micelle. The location of the substrates also plays the importance roles in the micellar environment.

## ACKNOWLEDGEMENT



I would like to express my deep gratitude to my advisor, Dr. Nop Utrapiromsuk, who guided me entire period of this research work. I would also like to express my sincere thanks to Assistant professor Dr. Supawan Tantayanon who encouraged and back up every thing to me, and Dr. Trevor J. Broxton from La Trobe University, Australia who donated some chemical reagents for this research works.

I am also grateful to Associate professor Dr. Phichai Tovivich and Mr. Somchai Pisolyabootr for their help.

Finally, I would like to express my greatest appreciation to my parents , and to pay special thanks to all of my friends for their encouragement throughout the entire study.

This research was partially supported by a grant from Graduate School of Chulalongkorn University.





## CONTENTS

	Pages
Abstract in Thai .....	iv
Abstract in English .....	vi
Acknowledgement .....	viii
List of Figures .....	xi
List of Tables .....	xii
 Chapter	
I Introduction .....	1
II Experiment .....	11
Synthesis of N-methyl anthranilic acid .....	12
Synthesis of Phenyl N-phenyl carbamate .....	13
Synthesis of Phenyl N-methyl-N-phenyl carbamate .....	13
Synthesis of Phenyl N-(o-carboxyphenyl) carbamate .....	14
Synthesis of Phenyl N-(p-carboxyphenyl) carbamate .....	14
Synthesis of Phenyl N-methyl-N-(o-carboxy phenyl) carbamate .....	15
Synthesis of Phenyl N-methyl-N-(p-carboxy phenyl) carbamate .....	15

Chapter	Pages
Kinetic experiment .....	30
Preliminary study of kinetic experiments ...	31
Preparation of the stock solution .....	34
Preparation of 0.1M sodium hydroxide solution	34
Test of surfactant .....	34
Preparation of 0.1M CTAB .....	35
Preparation of 0.05M carbamates .....	35
Preparation of the kinetic stock solution ...	35
Kinetic procedure .....	37
Determination of cmc of the CTAB .....	40
III Results and Discussion .....	46
APPENDIX I .....	51
APPENDIX II .....	53
APPENDIX III .....	55
REFERENCES .....	93
VITA .....	96

## List of Figures

Figure		pages
1	Cross section of spherical ionic micelle .....	3
2	IR spectrum of N-methyl anthranilic acid .....	17
3	NMR spectrum of N-methyl anthranilic acid .....	18
4	IR spectrum of carbamate No.I .....	19
5	NMR spectrum of carbamate No.I .....	20
6	IR spectrum of carbamate No.II .....	21
7	NMR spectrum of carbamate No.II .....	22
8	IR spectrum of carbamate No.III .....	23
9	NMR spectrum of carbamate No.III .....	24
10	IR spectrum of carbamate No.IV .....	25
11	NMR spectrum of carbamate No.IV .....	26
12	IR spectrum of N-methylisatoic anhydride .....	27
13	IR spectrum of carbamate No.VI .....	28
14	NMR spectrum of carbamate No.VI .....	29
15	A plot of $\log(k_{obs})$ VS pH of various carbamate	31
16	The typical raw data of carbamate No.III .....	38
17	A plot of $\log(A_{\infty} - A_t)$ VS time .....	39
18	The typical plot of $k_{obs}$ VS $C_D$ of carbamate No.III .....	42
19	The plot of $1/(C_D - cmc)$ VS $1/(k_w - k_{obs})$ of carbamate No.III .....	44
20	The position of the substrate which affects to the reaction .....	49

## List of Tables

Table		Pages
1	Observed melting and boiling points of starting materials .....	12
2	Elemental analysis of various carbamates .....	16
3	Data of average $k_{obs}$ at various pH at temperature $20^{\circ}\text{C}$ .....	33
4	Standardization of NaOH against 0.100M KHP ..	34
5	Amount of 0.1M CTAB for desired concentration .....	36
6	Data of $k_{obs}$ VS $C_D$ of various carbamate derivatives .....	41
7	Typical calculation of parameters for equation 1 .....	43
8	Data from plot of $1/(k_w - k_{obs})$ VS $1/(C_D - \text{cmc})$ from equation 1 .....	45