



## โครงการ

# การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรหมู่ฟังก์ชันเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซูกิ-มียาอูระ Synthesis of palladium nanoparticles on functionalized graphene oxides as highly efficient catalysts for Suzuki-Miyaura reaction
ชื่อนิสิต	นายพงศกร เมฆขุนทด
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรหมู่ฟังก์ชันเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ

Synthesis of palladium nanoparticles on functionalized graphene oxides as highly efficient catalysts for Suzuki-Miyaura reaction

โดย  
นายพงศกร เมฆขุนทด

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2560

โครงการ การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกต้องแปรหมู่ฟังก์ชัน  
เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ


โดย นายพงศกร เมชขุนทด

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(อาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ่นอรุณทัย)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พร้อมพงศ์ เพียรพิณิจธรรม)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ ..... เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกต้อง  
แปรหมู่ฟังก์ชันเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซูซูกิ-  
มียาอูระ

ชื่อนิสิตในโครงการ นายพงศกร เมฆขุนทด เลขประจำตัว 5733131023

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.สกุสสุช อุณอรุโณทัย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

### บทคัดย่อ

ปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ถูกใช้อย่างกว้างขวาง เพราะนอกจากจะสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายแล้ว ยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ นอกจากนี้ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถลดการปล่อยของเสียโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นไปตามเป้าหมายหลักของเคมีสีเขียว ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ขึ้นมาเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO และ Pd/fn-rGO ทำได้โดยการรีดิวซ์ไอออน  $\text{Pd}^{2+}$  ด้วยกรดฟอร์มิกในสารละลายที่มีวัสดุรองรับกราฟีนออกไซด์ (GO) และกราฟีนออกไซด์ที่ถูกต้องแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (fn-GO) กระจายตัวอยู่ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR spectroscopy) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และอินดักทีฟพลาสมา-ออปติคัลอิมิสชันสเปกโทรสโกปี (ICP-OES) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ ซึ่งพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีผลผลิตร้อยละที่เทียบเท่ากับถึง 99% และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ซ้ำได้สูงถึง 6 ครั้งโดยไม่สูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/fn-rGO มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำตั้งแต่การใช้ครั้งแรกซึ่งไม่เป็นไปตามที่คาดไว้ ผู้วิจัยเชื่อว่าเกิดจากการใช้ตัวรีดิวซ์ที่ไม่แรงพอในการเตรียม Pd/fn-rGO รวมทั้งอาจเกิดปฏิกิริยาแข่งขันขึ้นในระบบนี้

คำสำคัญ: กราฟีนออกไซด์, ปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ, ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์, อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียม

Project Title            Synthesis of palladium nanoparticles on functionalized graphene oxides as highly efficient catalysts for Suzuki-Miyaura reaction

Student Name            Mister Pongsakorn Mekkhunthod            Student ID 5733131023

Advisor Name            Sakulsuk Unarunotai, Dr.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

### Abstract

Currently, heterogeneous catalysts are widely used because they are not only easy to be removed from reaction mixtures but also are reusable. Moreover, using them can reduce the amount of heavy metal wastes released into the environment which helps fulfilling a primary goal of green chemistry. In this study, we prepared heterogeneous catalysts Pd/rGO and Pd/fn-rGO for Suzuki-Miyaura reaction. Catalysts Pd/rGO and Pd/fn-rGO were synthesized by reducing Pd<sup>2+</sup> ions using formic acid in the presence of solid supports graphene oxide (GO) and p-phenylenediamine functionalized graphene oxide (fn-GO), respectively. All catalysts were characterized by Raman spectroscopy, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Then, all catalysts were tested on Suzuki-Miyaura reaction. We found that using Pd/rGO gave a product with excellent yields and the catalyst had high reusability of 6 cycles without any significant loss of catalytic activity. Unexpectedly, Pd/fn-rGO has shown low catalytic activity since the first cycle. We believe that the reducing agent was not strong enough for preparing Pd/fn-rGO and a competing reaction was also possible in this system.

Keywords:            Graphene oxide, Suzuki-Miyaura reaction, Heterogeneous catalyst, Palladium nanoparticles

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากอาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ่นอรุณทัย อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำแนะนำ คำปรึกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ ประธานกรรมการสอบโครงการ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพินิจธรรม กรรมการสอบโครงการ ที่กรุณาให้คำแนะนำ และเสียสละเวลาตรวจแก้ไขรายงานวิจัยฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณนายภพนิพิฐ ฉัตรมณีรุ่งเจริญ และนายตฤณ แซ่ตัน นิสิตระดับบัณฑิตศึกษา ที่ให้ความรู้คำแนะนำและมีส่วนช่วยเหลือต่าง ๆ ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลงด้วยดี

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2560

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสถานที่ เครื่องมือ และการสนับสนุนด้านต่าง ๆ อย่างดีเยี่ยม โดยงานวิจัยชิ้นนี้จะสำเร็จไม่ได้ หากขาดเครื่องมือที่เพียบพร้อมของภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อนึ่ง ผู้วิจัยหวังว่า งานวิจัยฉบับนี้จะมีประโยชน์อยู่ไม่มากก็น้อย จึงขอมอบส่วนดีทั้งหมดนี้ให้แก่เหล่าคณาจารย์ที่ได้ให้ความรู้และการช่วยเหลือจนทำให้ผลงานวิจัยเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่เกี่ยวข้อง และสำหรับข้อบกพร่องต่าง ๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นนั้น ผู้วิจัยขอน้อมรับผิดเพียงผู้เดียว และยินดีที่จะรับฟังคำแนะนำจากทุกท่าน เพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนางานวิจัยต่อไป

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
สารบัญแผนภาพ	ฌ
สารบัญตาราง	ญ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ฎ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	2
1.2.1 ปฏิกริยาซุซูกิ-มียาอูระ	2
1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา	3
1.2.3 กราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO)	3
1.2.4 พาราฟีนิลีนไดเอมีน (p-phenylenediamine)	4
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
1.4 วัตถุประสงค์	9
1.5 ขอบเขตงานวิจัย	9
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9
<b>บทที่ 2 การทดลอง</b>	10
2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	10
2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	10
2.1.2 สารเคมี	10
2.1.2.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา	10
2.1.2.2 ตัวทำละลาย	11
2.1.2.3 สารอื่น ๆ	11
2.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	11
2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Pd/rGO)	12
2.4 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (fn-GO)	13

2.5 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีน (Pd/fn-rGO)	13
2.6 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ	14
2.7 การทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.8 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับหาปริมาณการเข้าติดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของ แพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES	15
2.9 การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ	15
2.10 การคำนวณผลผลิตร้อยละจาก 1H-NMR spectrum (NMR yield)	16
<b>บทที่ 3 วิเคราะห์ผลการทดลอง</b>	18
3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	18
3.1.1 ลักษณะทางกายภาพของสารต่าง ๆ	18
3.1.2 เทคนิค Raman spectroscopy	19
3.1.3 เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	21
3.1.4 เทคนิค X-Ray diffraction (XRD)	22
3.1.5 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)	24
3.2 การคำนวณปริมาณแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ICP-OES	25
3.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่ง ปฏิกิริยา	26
3.3.1 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา	26
3.3.2 ทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา	28
<b>บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง</b>	30
เอกสารอ้างอิง	31
ประวัติผู้วิจัย	33



## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์	4
รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของพาราฟีนิลีนไดเอมีน	5
รูปที่ 2.1 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ (a) 4-ไอโอดีนแอนิโซล, (b) 4-เมทอกซีไอบีฟีนิล และ (c) ของผสมระหว่างสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์	16
รูปที่ 3.1 แสดง Raman spectra ของ GO, Pd/rGO, fn-GO และ Pd/fn-rGO	20
รูปที่ 3.2 แสดง IR spectra ของ GO, Pd/rGO, fn-rGO และ Pd/fn-rGO	22
รูปที่ 3.3 แสดง XRD pattern ของ GO, Pd/rGO, fn-GO และ Pd/fn-rGO	23
รูปที่ 3.4 แสดงภาพ SEM ของ (a) GO, (b) Pd/rGO, (c) fn-GO, และ (d) Pd/fn-rGO และภาพ SEM/EDS ของ (e) Pd/rGO และ (f) Pd/fn-rGO	24
รูปที่ 3.5 แสดงภาพถ่ายของผสมหลังจากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ (a) Pd/rGO และ (b) Pd/fn-rGO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	27

สารบัญแผนภาพ


	หน้า
แผนภาพที่ 1.1 แสดงปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ	2
แผนภาพที่ 1.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ	3
แผนภาพที่ 1.3 แสดงผลของขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่มีต่อ turnover frequency เมื่อ (a) พิจารณาพื้นที่ผิวทั้งหมดของอนุภาค และ (b) เมื่อพิจารณาเฉพาะจุดยอดและขอบของอนุภาค	5
แผนภาพที่ 1.4 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา GO-NHC-Pd <sup>2+</sup>	6
แผนภาพที่ 1.5 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา GO-NHC-Pd <sup>2+</sup>	7
แผนภาพที่ 1.6 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา	8
แผนภาพที่ 2.1 แสดงการเตรียมกราฟีนออกไซด์จากกราฟิตด้วยวิธีการตัดแปลงจากฮัมเมอร์	12
แผนภาพที่ 2.2 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	12
แผนภาพที่ 2.3 แสดงการตัดแปรพาราฟีนิลีนไดเอมีนลงบนกราฟีนออกไซด์	13
แผนภาพที่ 2.4 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกตัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน	13
แผนภาพที่ 2.5 แสดงปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระโดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-ไอโอดอานีโซล และ กรดฟีนิลโบโรนิก	14
แผนภาพที่ 3.1 แสดงความเข้มข้นของสารละลายแพลเลเดียมมาตรฐานและค่าสัญญาณจากเครื่อง ICP-OES	25
แผนภาพที่ 3.2 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO และ Pd/fn-rGO	26
แผนภาพที่ 3.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของกรดฟอร์มิก ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกตัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	28
แผนภาพที่ 3.4 กราฟแสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาในแต่ละครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา	29

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและปริมาณแพลเลเดียมที่ใช้ในปฏิกิริยา	6
ตารางที่ 1.2 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด	8
ตารางที่ 3.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของสาร	16
ตารางที่ 3.2 แสดงค่า Raman shift และค่า $I_D/I_G$ ของสารต่าง ๆ	19
ตารางที่ 3.3 แสดงร้อยละการเข้าติดของแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับ	25
ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาซูกิมิยาอูระ	26



## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ



$\text{CDCl}_3$	Deuterated chloroform
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dichloromethane
GO	Graphene oxide
rGO	Reduced graphene oxide
fn-GO	Functionalized graphene oxide
$^1\text{H}$ NMR	Proton nuclear magnetic resonance
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Potassium carbonate
Pd	Palladium
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Palladium(II) acetate
NHCs	Nitrogen heterocyclic carbene
HNG	High nitrogen-doped graphene
NG	Nitrogen-doped graphene

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปฏิกิริยาคู่ควบแบบไขว้ (cross-coupling reaction) เป็นปฏิกิริยาที่นักเคมีให้ความสนใจมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสาขาเคมีอินทรีย์ เนื่องจากสารอินทรีย์ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ การเชื่อมต่ออะตอมคาร์บอนเข้าด้วยกันนำไปสู่การสังเคราะห์สารชนิดใหม่ ๆ หรือช่วยลดขั้นตอนการสังเคราะห์สารชนิดหนึ่ง ๆ ลงได้ ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ เป็นปฏิกิริยาคู่ควบแบบไขว้ที่ใช้ในการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนซึ่งตีพิมพ์โดย Norio Miyaura และ Akira Suzuki ในปี ค.ศ. 1979<sup>[1]</sup> โดยมีสารตั้งต้น คือ ออร์แกนโบเรน และ สารประกอบอินทรีย์เฮไลด์ และมีแพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในปัจจุบัน มีการใช้ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระอย่างกว้างขวางทั้งทางด้านเภสัชกรรม ด้านผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ<sup>[2]</sup> และด้านเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ เป็นต้น

จากที่กล่าวไปข้างต้นว่าปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระใช้แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ในครั้งแรก เช่น  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  แม้ว่าจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง แต่ก็เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งส่งผลให้เกิดความยุ่งยากในการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนอกจากจะทำให้เสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการแยกแล้ว หากทำการแยกได้ไม่เพียงพอ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็จะมีบริสุทธิ์เท่าที่ควร ด้วยเหตุนี้จึงมีความพยายามในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) สำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ ซึ่งสามารถแยกผลิตภัณฑ์และตัวเร่งออกจากกันได้ง่ายกว่า ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ทำให้ช่วยลดการปล่อยของเสียที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอันเป็นการช่วยรักษาสิ่งแวดล้อมซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มของโลกที่หันมาใส่ใจกับปัญหาสิ่งแวดล้อมมากขึ้นอีกด้วย โดยงานวิจัยนี้สนใจเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่ติดอยู่บนวัสดุรองรับ ซึ่งมีข้อดีอย่างแรกคือการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ุทำให้ง่ายต่อการแยกตัวเร่งปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ และอย่างที่สองคือความว่องไวต่อปฏิกิริยา เนื่องจากว่าอนุภาคระดับนาโนเมตรนั้นมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี และท้ายที่สุด การติดอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมลงบนวัสดุรองรับนั้นช่วยลดการถูกชะทิ้งไปของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียม จึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้<sup>[3,4]</sup>

วัสดุรองรับที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากชนิดหนึ่ง ได้แก่ กราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO) เนื่องจากทนความร้อนได้ดี, เสถียรต่อสภาวะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา, มีพื้นที่ผิวสูง และสามารถดัดแปรพื้นผิวได้ง่าย ทำให้กราฟีนออกไซด์มีสมบัติที่เหมาะสมในการใช้เป็นวัสดุรองรับให้อนุภาคระดับนาโนเมตรมาติดได้<sup>[5-10]</sup> อย่างไรก็ตาม แม้ว่ากราฟีนออกไซด์จะเป็นวัสดุรองรับที่ดี แต่ก็มีงานวิจัยที่พบว่ากราฟีนออกไซด์มีข้อเสียบางประการ คือ แผ่นกราฟีนออกไซด์นั้นพับมารวมตัวกันได้ง่าย และแรงกระทำระหว่างกราฟีนออกไซด์กับอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะค่อนข้างอ่อน จึงทำให้ทั้งสองจับกันได้ไม่ดีเท่าที่ควร<sup>[11-12]</sup>

จากข้อเสียของกราฟีนออกไซด์ดังกล่าว ทำให้มีนักวิจัยที่ต้องการแก้ไขข้อเสียนั้นโดยทำการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของกราฟีนออกไซด์ด้วยวิธีเจือไนโตรเจนให้กับกราฟีนออกไซด์ ผลคือกราฟีนออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนนั้นจับกับอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะได้ดีขึ้น มีความเสถียรมากขึ้น และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำหลายครั้งมากขึ้น<sup>[13]</sup>

และจากที่กล่าวมาทั้งหมด ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรหมู่ฟังก์ชันเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ โดยคาดหวังว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง

## 1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

### 1.2.1 ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระเป็นหนึ่งในปฏิกิริยาควบคู่แบบไขว้ซึ่งเชื่อมต่ออะตอมคาร์บอนของ 2 โมเลกุลเข้าด้วยกันโดยใช้แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (palladium-catalyzed cross coupling reaction)<sup>[14]</sup> ซึ่งจัดว่าเป็นปฏิกิริยาของสารในกลุ่มเคมีโลหะอินทรีย์ (organometallic compound) โดยมีสารตั้งต้นคือออร์แกโนโบรอน (organoborane) และออร์แกนิกเฮไลด์ (organic halide) ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.1



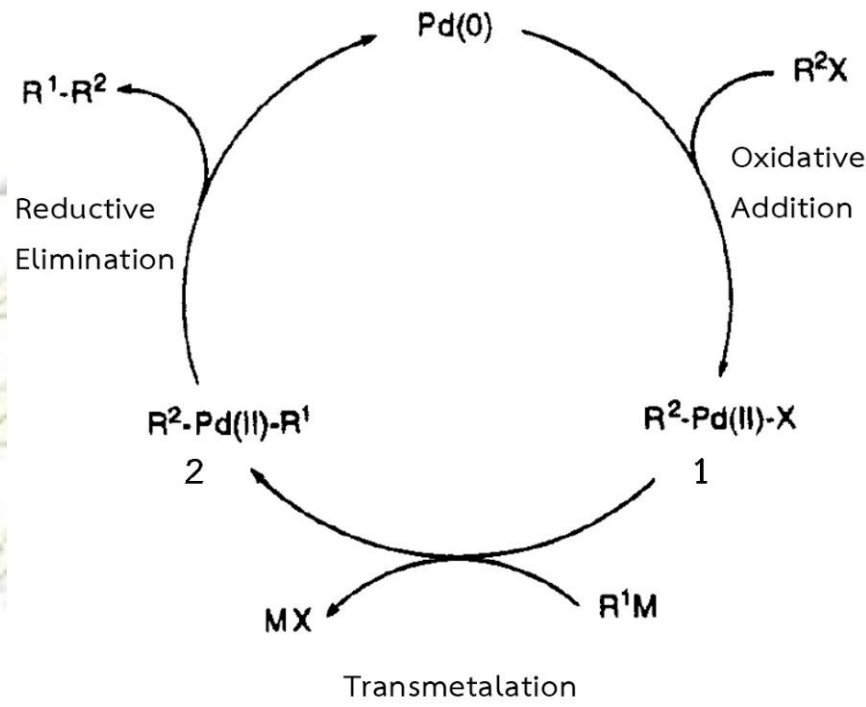
แผนภาพที่ 1.1 แสดงปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

โดยปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระนั้นเกิดผ่านกลไก 3 ขั้นตอนประกอบไปด้วย oxidative addition, transmetalation และ reductive elimination ตามลำดับ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในสารกลุ่มเคมีโลหะอินทรีย์ โดยภาพรวมกลไกที่เกิดขึ้นแสดงในแผนภาพที่ 1.2 และสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างคร่าว ๆ ได้ดังนี้

ขั้นที่ 1 เกิดปฏิกิริยา oxidative addition ในขั้นตอนนี้แพลเลเดียมจะทำปฏิกิริยากับออร์แกนิกเฮไลด์เกิดการสลายพันธะระหว่างหมู่แฮลคิลและเฮไลด์ ในขณะเดียวกันแพลเลเดียมจะสร้างพันธะกับหมู่แฮลคิลและเฮไลด์ที่แยกออกจากกัน เกิดเป็นออร์แกโนแพลเลเดียม (สารหมายเลข 1) ซึ่งระหว่างขั้นตอนนี้แพลเลเดียมจะถูกออกซิไดซ์จาก Pd<sup>0</sup> ไปเป็น Pd<sup>2+</sup> โดยขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดอัตรา

ขั้นที่ 2 เกิดปฏิกิริยา transmetalation เป็นการเคลื่อนย้ายลิแกนด์จากโมเลกุลหนึ่งไปยังอีกโมเลกุลหนึ่ง ซึ่งในปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ ขั้นตอนนี้ยังไม่มีสารระบุแน่ชัดว่ากลไกที่เกิดขึ้นนั้นเป็นอย่างไร แต่พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือออร์แกโนแพลเลเดียมชนิดใหม่ (สารหมายเลข 2) โดยขั้นตอนนี้ต้องอาศัยเบสในการเกิดปฏิกิริยาด้วย

ขั้นที่ 3 เกิดปฏิกิริยา reductive elimination ซึ่งมักจะเกิดเป็นขั้นสุดท้ายในกลไกการเกิดปฏิกิริยาของโลหะอินทรีย์ ในขั้นตอนนี้อร์แกนแพลเลเดียม (สารหมายเลข 2) เกิดปฏิกิริยากำจัดลิแกนด์ออกและสร้างพันธะกันเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยการกำจัดลิแกนด์จะต้องอยู่ในตำแหน่ง cis ซึ่งกันและกันเท่านั้นจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ ส่วนแพลเลเดียมนั้นถูกรีดิวซ์จาก  $Pd^{2+}$  กลายเป็น  $Pd^0$  และกลับไปเร่งปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่น ๆ ต่อไป



แผนภาพที่ 1.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาซูกุจิ-มียาอูระ

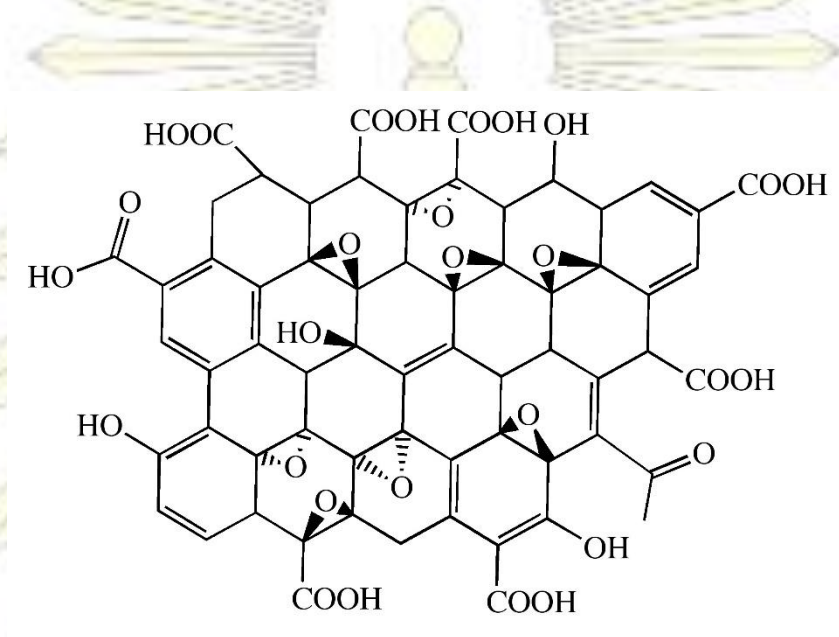
### 1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เติมลงในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น หรือทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลง และเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและคุณสมบัติเหมือนเดิม โดยสามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างจากสารตั้งต้น

### 1.2.3 กราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO)

กราฟีนออกไซด์เป็นโครงสร้างคาร์บอนที่ต่อกันเป็นร่างแหชั้นเดียว โดยบนอะตอมคาร์บอนจะมีหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ต่ออยู่ เช่น ไฮดรอกซิล (hydroxyl) อีพอกไซด์ (epoxide) และคาร์บอกซิล (carboxyl) เป็นต้น [15] ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ซึ่งทำให้กราฟีนออกไซด์มีคุณสมบัติในการกระจายตัวในน้ำได้ดี อีกทั้งกราฟีนออกไซด์นั้นสามารถทนความร้อนได้สูงและมีความแข็งแรง จึงมักถูกใช้เป็นวัสดุรองรับให้อนุภาคต่าง ๆ มาเกาะ

โดยการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีฮัมเมอร์<sup>[16]</sup> (modified Hummers' method) ซึ่งใช้ในการทดลองนี้ โดยอาศัยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ) และสารละลายเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก (conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ในการออกซิไดซ์กราไฟต์ให้กลายเป็นกราฟีนออกไซด์ นอกจากนี้เมื่อทำการรีดิวซ์แผ่นกราฟีนออกไซด์ จะทำให้ได้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide, rGO) ซึ่งมีความสามารถในการกระจายตัวในน้ำที่ต่ำกว่ากราฟีนออกไซด์ เนื่องจากการรีดิวซ์จะทำให้หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ บนผิวกราฟีนออกไซด์หายไป เช่น อีพอกไซด์ ซึ่งหมู่เหล่านี้ช่วยให้กราฟีนออกไซด์กระจายตัวในน้ำได้ดี



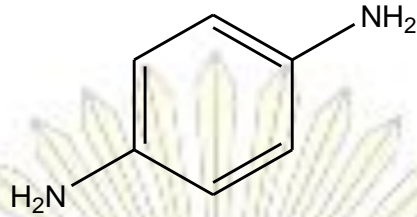
รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์

#### 1.2.4 พาราฟีนิลินไดเอมีน (p-phenylenediamine)

พาราฟีนิลินไดเอมีนเป็นสารอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุลคือ  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  ลักษณะทางกายภาพเป็นผลึกของแข็งสีขาวแต่เมื่อสัมผัสกับอากาศจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นของแข็งสีชมพูออกแดง และสีจะเข้มขึ้นถ้าสัมผัสอากาศเป็นเวลานาน โดยปกติพาราฟีนิลินไดเอมีนถูกใช้ในอุตสาหกรรมสีย้อมผม และเป็นสารที่อาจก่อให้เกิดอาการระคายเคืองและเป็นสารก่อมะเร็งได้<sup>[17]</sup>

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของพาราฟีนิลินไดเอมีนดังแสดงในรูปที่ 1.2 จะพบว่าเป็นอนุพันธ์ของอนิลิน (aniline) ซึ่งมีหมู่อะมิโนอยู่ที่ตำแหน่งพารา ทำให้พาราฟีนิลินไดเอมีนนั้นมีหมู่อะมิโนถึง 2 ตำแหน่ง โดยหมู่อะมิโนสามารถติดลงบนผิวของกราฟีนออกไซด์ได้ง่ายด้วยการทำปฏิกิริยา nucleophilic substitution ระหว่างหมู่อีพอกไซด์ของกราฟีนออกไซด์และหมู่อะมิโนของพาราฟีนิลินไดเอมีน<sup>[18-19]</sup> และหมู่อะมิโนอีกหมู่ที่อยู่ตรงข้ามกับหมู่ที่ติดกับกราฟีนออกไซด์ยังช่วยเพิ่มความเสถียรให้อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมอีกด้วย



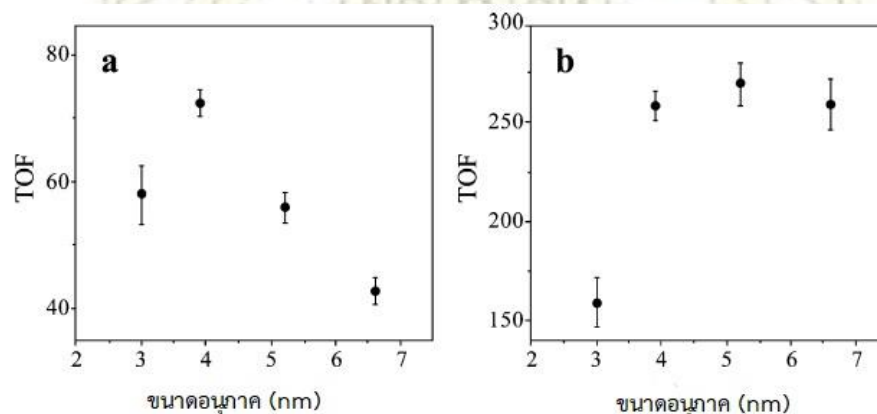


รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของพาราฟีนีลีนไดเอมีน

### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

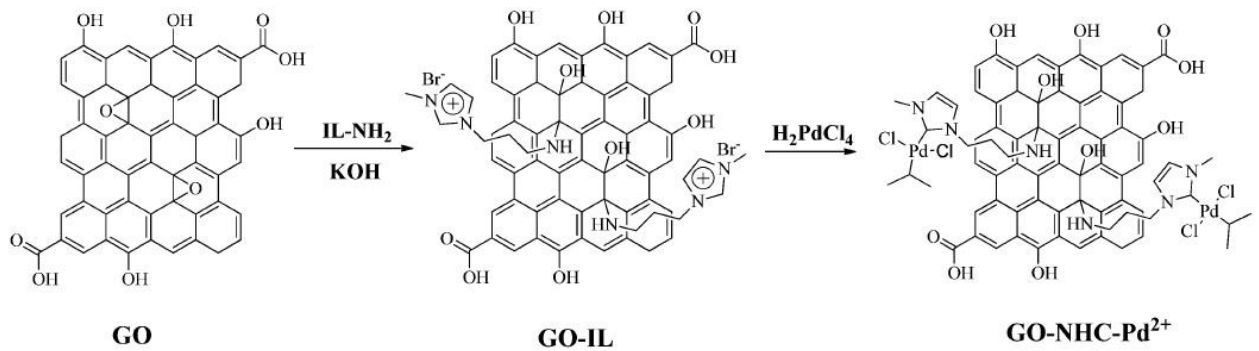
เนื่องจากปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระเป็นเครื่องมือที่สำคัญในงานด้านเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ อีกทั้งยังถูกใช้อย่างมากในทางอุตสาหกรรม ทำให้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระจำนวนมาก โดยในที่นี้จะกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับหัวข้อวิจัยนี้

ในปี ค.ศ. 2008 ที่มวิจัยของ El-Sayed ได้ทำการศึกษาผลของขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมต่อปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ<sup>[20]</sup> โดยพิจารณาจากค่า turnover frequency (TOF) ซึ่งคำนวณจากจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ต่อจำนวนโมลของอะตอมแพลเลเดียมต่ออนาที โดยถ้าการเร่งปฏิกิริยาเกิดบริเวณผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า TOF จะมีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาค แต่จากผลการทดลองพบว่า ค่า TOF ลดลงเมื่ออนุภาคใหญ่ขึ้น ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.3 (a) แสดงให้เห็นว่าการเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เกิดบริเวณพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา และจาก แผนภาพที่ 1.3 (b) ที่ทำการวัดเฉพาะที่จุดยอดและขอบของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียม ค่า TOF มีค่าคงที่ ทำให้ทราบว่าปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระนั้นจะเกิดที่จุดยอดและขอบของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมเท่านั้น



แผนภาพที่ 1.3 แสดงผลของขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่มีต่อ turnover frequency เมื่อ (a) พิจารณาพื้นที่ผิวทั้งหมดของอนุภาค และ (b) เมื่อพิจารณาเฉพาะจุดยอดและขอบของอนุภาค

ในปี ค.ศ. 2013 ทีมวิจัยของ Ningzhao Shang ได้ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาซุกุคิ-มียาอูระ<sup>[21]</sup> โดยทำการติดไนโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บิน (NHCs) ลงบนกราฟีนออกไซด์จากนั้นจึงทำการติดอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมลงบนกราฟีนออกไซด์ที่ดัดแปรหมู่ฟังก์ชันแล้ว แสดงในแผนภาพที่ 1.4 และทำการทดลองเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นคือโบโรเบนซีนและกรดฟีนิลโบโรนิก แล้วทำการทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวัดจากปริมาณผลิตภัณฑ์และความสามารถในการใช้ซ้ำได้โดยที่ได้ผลิตภัณฑ์ไม่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ



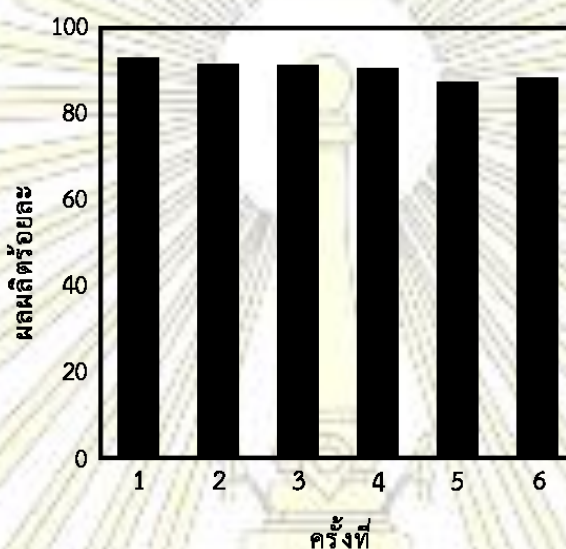
แผนภาพที่ 1.4 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา GO-NHC-Pd<sup>2+</sup>

โดยผลการทดลองพบว่ากราฟีนออกไซด์ที่ติด NHCs ลงไปมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากกว่ากราฟีนออกไซด์ปกติ วัดจากปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ถึง 94% ส่วนกราฟีนออกไซด์ปกติได้ปริมาณผลิตภัณฑ์เพียง 90% ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและปริมาณแพลเลเดียมที่ใช้ในปฏิกิริยา

ลำดับที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณแพลเลเดียม (ร้อยละโดยโมล)	ร้อยละผลผลิต
1	GO-Pd <sup>2+</sup>	0.25	90
2	G-NHC-Pd <sup>0</sup> -Vc	0.25	92
3	G-NHC-Pd <sup>0</sup> -N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.25	77
4	Pd/C	0.25	92
5	Pd/C	0.125	83
6	GO-NGC-Pd <sup>2+</sup>	0.5	94
7	GO-NGC-Pd <sup>2+</sup>	0.25	93
8	GO-NGC-Pd <sup>2+</sup>	0.125	90
9	GO-NGC-Pd <sup>2+</sup>	0.05	88
10	GO-NGC-Pd <sup>2+</sup>	0.01	84

อีกทั้งสามารถใช้ซ้ำได้โดยที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ก็ไม่ได้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญถึง 6 ครั้ง ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.5 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากกราฟีนออกไซด์ที่ทำการติดไนโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บอนลงไป มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระสูง ทั้งเรื่องผลผลิตร้อยละและจำนวนครั้งที่สามารถใช้ซ้ำได้



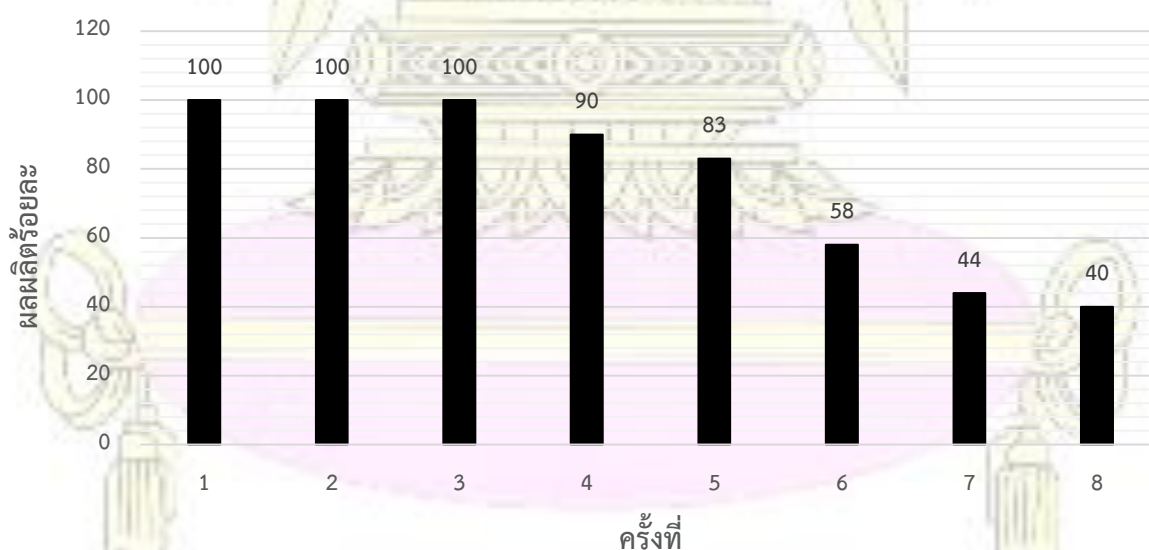
แผนภาพที่ 1.5 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา GO-NHC-Pd<sup>2+</sup>

ในปี ค.ศ. 2014 ทีมวิจัยของ Ayooob Bazgir ได้ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน<sup>[22]</sup> โดยศึกษาว่าปริมาณของไนโตรเจนที่ติดอยู่บนกราฟีนออกไซด์มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทีมวิจัยสังเคราะห์ขึ้นมีด้วยกัน 3 ชนิด คือ palladium nanoparticle-high nitrogen-doped graphene (Pd NPs-HNG), palladium nanoparticle-nitrogen-doped graphene (Pd NPs-NG) และ palladium nanoparticle-reduced graphene oxide (Pd NPs-RGO) ซึ่งมีปริมาณไนโตรเจน 11.24%, 3.2% และ 0% ตามลำดับ จากนั้นได้ทำไปทดสอบเร่งปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ โดยใช้ 1-ไอโอดอ-4-เมทิลเบนซีนและกรดฟีนิลโบโรนิก เป็นสารตั้งต้น ผลการทดสอบพบว่าปริมาณไนโตรเจนนั้นมีผลต่อผลผลิตร้อยละ โดย Pd NPs-HNG ที่มีปริมาณไนโตรเจนสูง ให้ผลผลิตร้อยละสูงถึง 98% รองลงมาคือ Pd NPs-NG 81% และ Pd NPs-RGO ที่ไม่มีไนโตรเจนให้ผลผลิตร้อยละเพียง 59% เท่านั้น ดังแสดงในตารางที่ 1.2 งานวิจัยนี้จึงแสดงให้เห็นว่าปริมาณไนโตรเจนนั้นมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ดัดแปรหมู่ฟังก์ชันด้วยไนโตรเจน

ตารางที่ 1.2 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ลำดับที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ผลผลิตร้อยละ
1	Pd NPs-HNG	38
2	Pd NPs-HNG	51
3	Pd NPs-HNG	98
4	Pd NPs-HNG	15
5	Pd NPs-HNG	40
6	Pd NPs-HNG	59
7	Pd NPs-HNG	48
8	Pd NPs-NG	81
9	Pd NPs-RGO	59
10	Pd NPs-HNG	Trace
11	HNG	Trace

ในปี ค.ศ. 2015 ทีมวิจัยของ Melania Gomez-Martinez ได้ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ<sup>[23]</sup> โดยทำการติดออกตะเดซิลเอมีน (octadecylamine) ลงบนกราฟีนออกไซด์ก่อนทำการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมลงบนกราฟีนดออกไซด์ที่ตัดแปรหมู่ฟังก์ชัน จากนั้นทดลองนำไปเร่งปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระที่มี 4-โบโรโมแอนิโซลและกรดฟีนิลโบโรนิกเป็นสารตั้งต้น โดยผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งสามารถใช้ซ้ำได้ถึง 5 ครั้งโดยได้ผลผลิตร้อยละมากกว่า 80% ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.6



แผนภาพที่ 1.6 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.4 วัตถุประสงค์

- 1.4.1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูก ดัด แปร หมู่ ฟังก์ชันเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ
- 1.4.2 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียม ระหว่างแบบที่รองรับบนกราฟีนออกไซด์และแบบที่รองรับบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรหมู่ ฟังก์ชัน

#### 1.5 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.5.1 งานวิจัยชิ้นนี้ศึกษาและพัฒนาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในปฏิกิริยา ซูซูกิ-มียาอูระ
- 1.5.2 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันทำโดยการเจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้พาราฟิโนลีนไดเอมีน
- 1.5.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่รองรับบนกราฟีนออกไซด์แบบไม่ดัดแปรหมู่ ฟังก์ชันและแบบดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน
- 1.5.4 ศึกษาผลของหมู่อะมิโนที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.5.5 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา วัดจากปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ และ จำนวนครั้งของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ปริมาณผลิตภัณฑ์ไม่ลดลง

#### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมอยู่บนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรหมู่ฟังก์ชันสำหรับใช้เป็น ตัวเร่ง เร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระได้อย่างมีประสิทธิภาพ และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

##### 2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (nuclear magnetic resonance spectrometer), Varian Mercury 400 MHz
2. เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR spectrometer), NICOLET 6700
3. เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer), DXR
4. เครื่อง powder X-ray diffractometer (XRD), Rigaku D/Max-2200 Ultima
5. เครื่อง inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), iCAP 6000 SERIES
6. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (rotary evaporator)
7. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (hotplate with magnetic stirrer)
8. เครื่องทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง (freeze dryer)
9. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง
10. เครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ (vacuum dryer)

##### 2.1.2 สารเคมี

###### 2.1.2.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา

1. ผงกราไฟต์
2. โซเดียมไนเตรท
3. โปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
5. กรดซัลฟิวริก
6. กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์
7. แพลเลเดียมอะซีเตท
8. กรดฟอร์มิก
9. พาราฟีนลีนไดเอมีน
10. โซเดียมไฮดรอกไซด์
11. 4-ไอโอดีนแอนิโกล

12. กรดฟีนิกโบโรนิก

13. โพลีแซลไซม์คาร์บอน

#### 2.1.2.2 ตัวทำละลาย

1. น้ำ Milli Q
2. เอทานอล
3. ไดคลอโรมีเทน
4. คลอโรฟอร์มดี

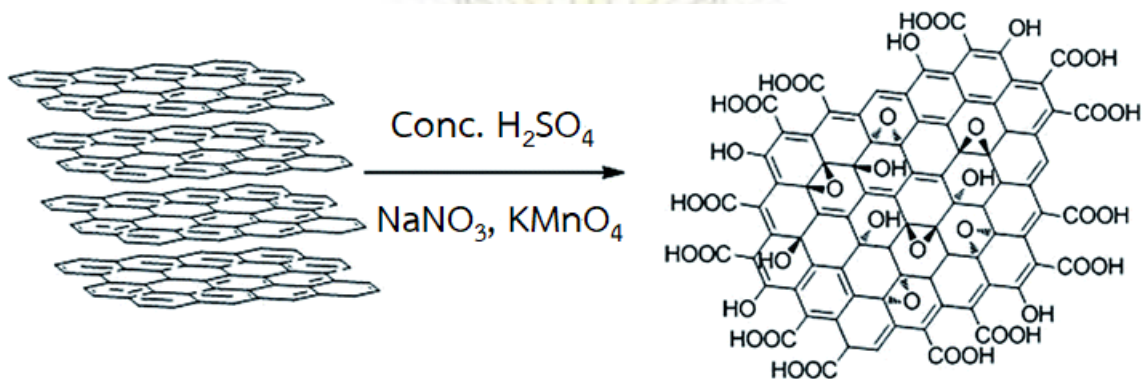
#### 2.1.2.3 สารอื่น ๆ

1. น้ำปราศจากไอออน
2. แอซีโตน
3. น้ำแข็งแห้ง
4. กรดกำถอง
5. โพลีแซลไซม์โบรไมด์
6. โซเดียมซัลเฟต
7. กระจกกรอง

## 2.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

ซึ่งผงกราไฟต์ (graphite powder) ปริมาณ 2 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 400 มิลลิลิตร จากนั้นเติม โซเดียมไนเตรท ( $\text{NaNO}_3$ ) ปริมาณ 1 กรัม และสารละลายเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก (concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 15 นาทีด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก (hotplate with magnetic stirrer) เมื่อกวนเสร็จนำบีกเกอร์ไปแช่ในอ่างน้ำแข็งซึ่งวางอยู่บนเครื่องกวนแม่เหล็ก ค่อย ๆ เติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ) ลงไปปริมาณ 6 กรัม เมื่อเติมเสร็จให้ตั้งทิ้งไว้ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา นำบีกเกอร์ที่บรรจุสารออกมาจากอ่างน้ำแข็ง นำไปวางไว้บนเครื่องกวนแม่เหล็กเพื่อกวนต่อไปอีก 24 ชม. จากนั้นทำการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตอีก 6 กรัม พร้อมทั้งใช้แท่งแก้วช่วยกวนด้านบนเพื่อให้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตทำปฏิกิริยาอย่างทั่วถึงจนสารละลายมีลักษณะหนืดคล้ายกับกาว ต่อจากนั้นเตรียมน้ำแข็งมาปริมาณ 500 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 1 ลิตร เติมน้ำลงไป 100 มิลลิลิตร แล้วนำสารที่เตรียมได้ก่อนหน้านี้นี้เทลงไปและทำการกวนบนเครื่องกวนแม่เหล็ก นำสารที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อแยกตะกอนเป็นเวลา 10 นาที ที่ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที ล้างตะกอนด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยมวล จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนเป็นเวลา 10 นาที ที่ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที สุดท้ายนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1 M HCl) แล้วจึงนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนอีกครั้งเป็นเวลา 10 นาที ที่ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที แล้วนำ

ตะกอนที่ได้ไปกระจายในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) และทำการลดความเป็นกรดด้วยการนำไปไดอะไลซิส (dialysis) จนได้ pH=7 แล้วนำไปทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง<sup>[24]</sup> (freeze dry)



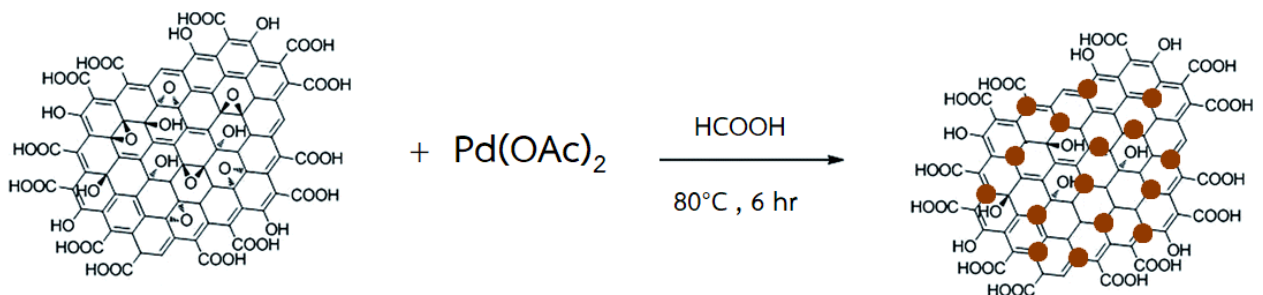
กราไฟต์

กราฟีนออกไซด์

แผนภาพที่ 2.1 แสดงการเตรียมกราฟีนออกไซด์จากกราไฟต์ด้วยวิธีการดัดแปลงจากฮัมเมอร์

### 2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Pd/rGO)

ซึ่งแพลเลเดียมอะซีเตตจำนวน 3.0 มิลลิกรัม เติมนลงในกราฟีนออกไซด์ 120 มิลลิกรัม ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ 60 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมกรดฟอร์มิกเข้มข้น (HCOOH) 6 มิลลิลิตร นำไปกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบ 6 ชั่วโมง นำสารทั้งหมดไปล้างกรดฟอร์มิกที่เหลือออกด้วยการนำไปไดอะไลซิสเป็นเวลา 2 วัน จนมีค่า pH ประมาณ 7 วัดค่า pH โดยใช้ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์สุดท้ายนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำให้แห้งโดยการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง



กราฟีนออกไซด์

แพลเลเดียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

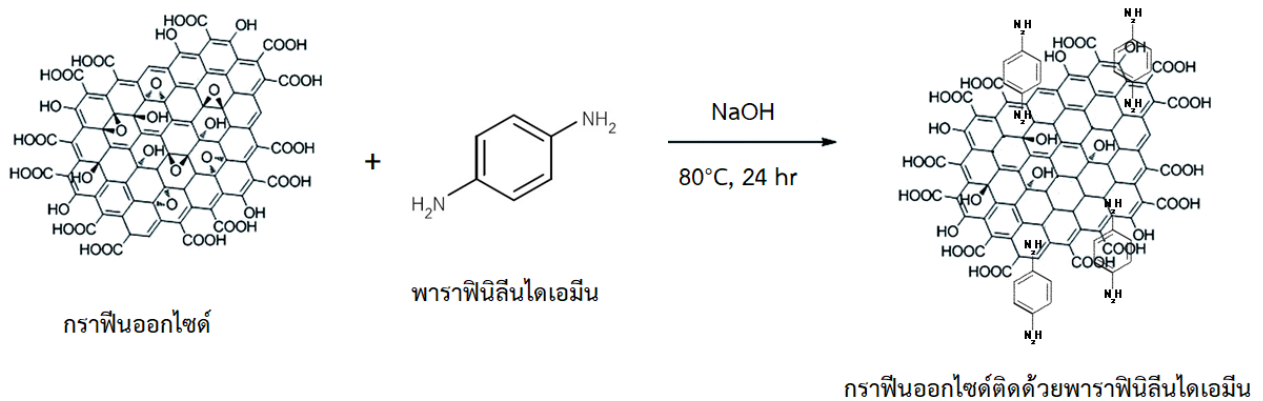
● = แพลเลเดียม

แผนภาพที่ 2.2 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์



## 2.4 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลินไดเอมีน (fn-GO)

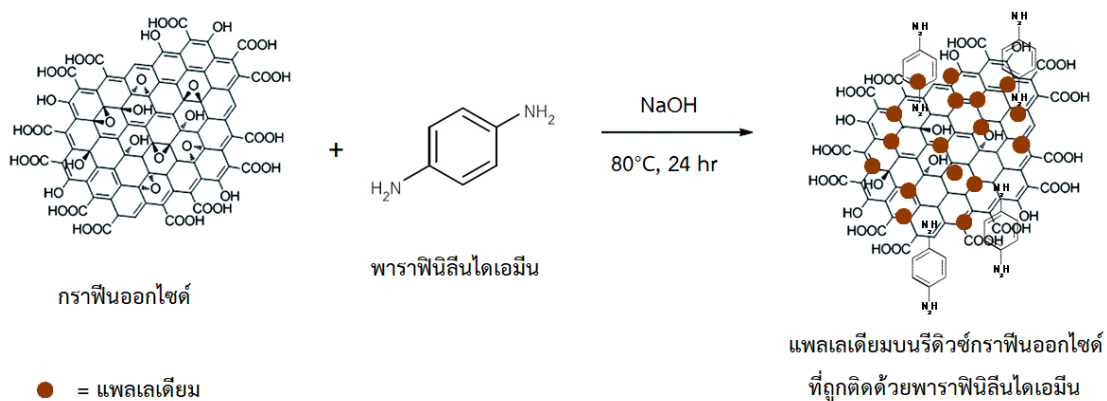
ซึ่งพาราฟีนิลินไดเอมีน 22 มิลลิกรัม และไฮดรอกซีกราฟีนออกไซด์ 200 มิลลิกรัม เติมนลงในกราฟีนออกไซด์ 200 มิลลิกรัมที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ 400 มิลลิลิตร จากนั้นไปทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำให้สารตัวอย่างเป็นกลางโดยการไตอะไลซิส และทำให้แห้งโดยการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการดัดแปรพาราฟีนิลินไดเอมีนลงบนกราฟีนออกไซด์

## 2.5 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลินไดเอมีน (Pd/fn-rGO)

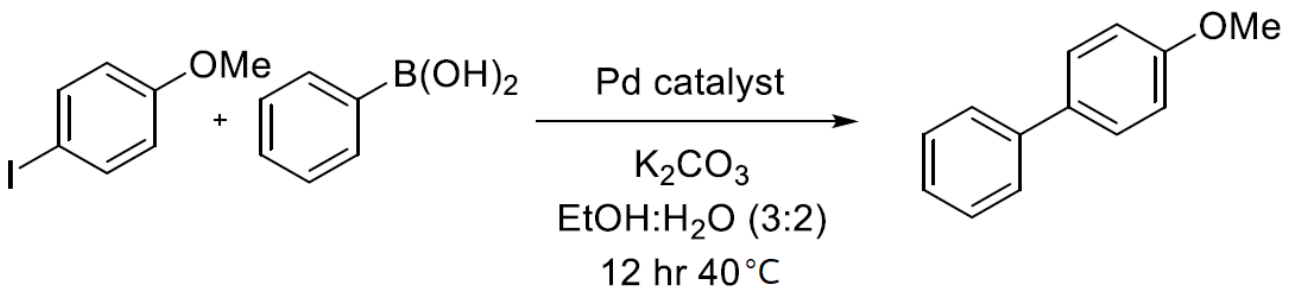
ซึ่งแพลเลเดียมอะซีเตตจำนวน 1.5 มิลลิกรัม เติมนลงในกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลินไดเอมีน 120 มิลลิกรัม ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ 60 มิลลิลิตร จากนั้นเติมกรดฟอร์มิกเข้มข้น 6 มิลลิลิตร นำไปกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบ 6 ชั่วโมง นำสารทั้งหมดไปล้างกรดฟอร์มิกที่เหลือออกด้วยการนำไปไตอะไลซิสเป็นเวลา 2 วัน จนมีค่า pH ประมาณ 7 และทำให้แห้งด้วยการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง



แผนภาพที่ 2.4 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลินไดเอมีน

## 2.6 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

ซิง 4-ไอโอดอแอนนิโซล ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ) 50 มิลลิกรัม (0.2 มิลลิโมล) กรดฟีนิลโบโรนิก ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ ) 42 มิลลิกรัม (0.3 มิลลิโมล) โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 90 มิลลิกรัม (0.6 มิลลิโมล) และตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่เตรียมได้ ปริมาณเท่าที่คำนวณได้ในหัวข้อ 3.3 ใส่ลงในหลอดทำปฏิกิริยา แล้วเติมตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำอัตราส่วน 3:2 โดยปริมาตร ปริมาตร 6 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาให้นำหลอดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไปปั่นเหวี่ยงเป็นเวลา 20 นาที ที่ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากของผสม ใช้หลอดหยดดูดชั้นของเหลวออกโดยไม่ให้มีตัวเร่งปฏิกิริยาติดขึ้นมาแล้วนำไปใส่ในขวดรูปกรวย จากนั้นล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวทำละลายชนิดเดียวกันกับที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาปริมาตร 6 มิลลิลิตร แล้วนำไปปั่นเหวี่ยงอีกรอบเป็นเวลา 20 นาที ที่ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที ดูดชั้นของเหลวออกใส่ลงในขวดรูปกรวยใบเดิม ทำวิธีเดิมซ้ำอีก 1 รอบ เมื่อเสร็จแล้วส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานำไปทำให้แห้งด้วยเครื่องทำให้แห้งด้วยระบบสุญญากาศ (vacuum dryer) ส่วนชั้นของเหลวที่เก็บได้นำไปเติมไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ปริมาตร 15 มิลลิลิตร เพื่อทำการสกัดโดยใช้กรวยแยก โดยเก็บชั้นไดคลอโรมีเทนที่อยู่ชั้นล่าง ทำการกำจัดความชื้นด้วยโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) หลังจากนั้นระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (rotary evaporator) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงสีขาว สุดท้ายนำไปเติมคลอโรฟอร์มดี ( $\text{CDCl}_3$ ) เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ผลิตภัณฑ์ และวัดผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์



แผนภาพที่ 2.5 แสดงปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระโดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-ไอโอดอแอนนิโซล และ กรดฟีนิลโบโรนิก

## 2.7 การทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แห้งแล้วมาใช้ต่อ โดยทำเหมือนข้อ 2.6 ทุกขั้นตอน จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  แล้ววัดผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์ โดยทำซ้ำทั้งหมด 6 ครั้ง

## 2.8 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับหาปริมาณการเข้าติดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบน

### ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES

ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จำนวน 5 มิลลิกรัม นำไปย่อยด้วยกรดกัดทอง 1.5 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อนที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายที่ย่อยเสร็จไปกรองด้วยกระดาษกรอง แล้วปรับปริมาตรของสารละลายจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร ส่วนสารละลายมาตรฐานเตรียมจากสารละลายสต็อกแพลเลเดียมมาตรฐาน (Pd stock solution) ความเข้มข้น 1,000 ppm โดยเตรียมที่ความเข้มข้น 0.75, 1, 1.5, 2, และ 10 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

## 2.9 การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

กำหนดให้ มวลโมลาร์ของ 4-ไอโอดอแอนนิโซล = 234.04 g/mol

มวลโมลาร์ของ กรดฟีนิลโบโรนิก = 121.93 g/mol

มวลโมลาร์ของ แพลเลเดียม = 106.42 g/mol

สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา คือ 4-iodoanisole 50 mg = 0.2136 mmol

phenylboronic acid 42 mg = 0.3445 mmol

จากแผนภาพที่ 2.5 จะเห็นว่าอัตราส่วนสารตั้งต้นในปฏิกิริยาเป็นแบบ 1:1 ดังนั้นสารกำหนดปริมาณในปฏิกิริยานี้คือ 4-ไอโอดอแอนนิโซล

กำหนดให้ความเข้มข้นแพลเลเดียมที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา = 1.4% mol Pd

$$1.4 \% \text{mol} = \frac{X \text{ mmol Pd}}{0.2136 \text{ mmol 4-iodoanisole}} \times 100$$

$$X = 0.004272 \text{ mmol Pd} = 0.455 \text{ mg Pd}$$

ดังนั้นจะต้องใช้ แพลเลเดียมจำนวน 0.455 มิลลิกรัม

### กรณีของ Pd/rGO

มีปริมาณแพลเลเดียม = 1.07 %wt/wt

$$\text{ดังนั้นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{100 \text{ mg catalyst}}{1.07 \text{ mg Pd}} \times 0.455 \text{ mg Pd} = 30.2 \text{ mg catalyst}$$

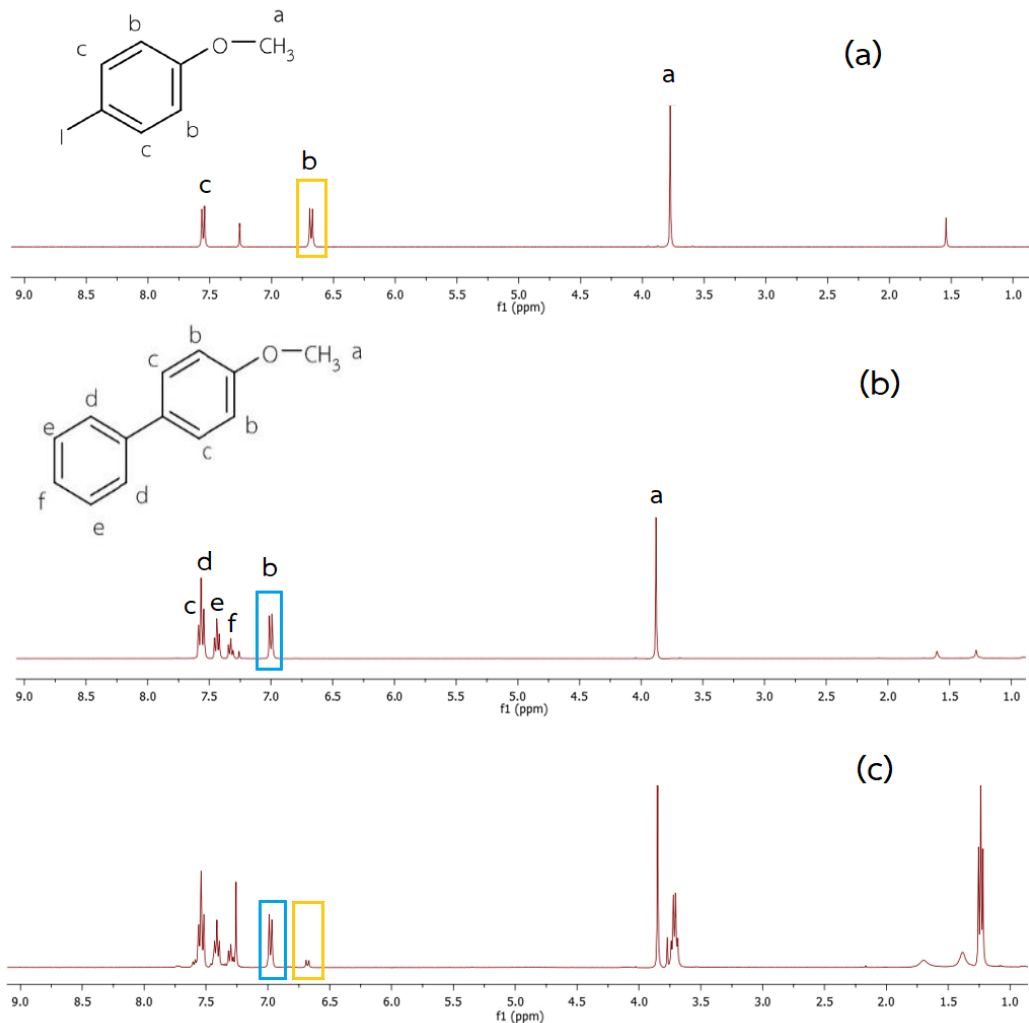
### กรณีของ Pd/fn-rGO

มีปริมาณแพลเลเดียม = 9.3 %wt/wt

$$\text{ดังนั้นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{100 \text{ mg catalyst}}{9.3 \text{ mg Pd}} \times 0.455 \text{ mg Pd} = 34.7 \text{ mg catalyst}$$

## 2.10 การคำนวณผลผลิตร้อยละจาก $^1\text{H-NMR}$ spectrum (NMR yield)

งานวิจัยนี้จะวัดความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยพิจารณาจากค่าผลผลิตร้อยละที่คำนวณจาก  $^1\text{H-NMR}$  spectrum (NMR yield) ตัวอย่างของ  $^1\text{H-NMR}$  spectrum แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดง  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ (a) 4-ไอโอดอานนิโซล, (b) 4-เมทอกซีไบฟีนิล และ (c) ของผสมระหว่างสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

เมื่อพิจารณา  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของสารตั้งต้น 4-ไอโอดอานนิโซล รูปที่ 2.1 (a) พบพีกสัญญาณ 3 ตำแหน่งแสดงถึงกลุ่มโปรตอน 3 ชนิด โดยพีกที่ upfield มากที่สุด คือ พีกที่ 3.77 ppm (s,  $3\text{H}_a$ ) ซึ่งเป็นโปรตอนของหมู่เมทิล โดยมีการเคลื่อนไปฝั่ง downfield มากกว่าปกติ เนื่องจากหมู่เมทิลนี้อยู่ติดกับอะตอมออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ทำให้เกิดการ deshield และเนื่องจากไม่มีโปรตอนข้างเคียงจึงทำให้พีกมีลักษณะ singlet ถัดมาเป็นโปรตอนในวงอะโรมาติกซึ่งมีอยู่ 2 กลุ่ม คือ  $\text{H}_b$  และ  $\text{H}_c$  โดยปรากฏพีกที่ 6.67 ppm (d,  $2\text{H}_b$ ) และ 7.55 ppm (d,  $2\text{H}_c$ ) ตามลำดับ โดยสาเหตุที่กลุ่มโปรตอนตำแหน่ง b upfield มากกว่าตำแหน่ง c เพราะหมู่เมทอกซี (methoxy) ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนส่งอิทธิพลต่อโปรตอนตำแหน่งออร์โธทำให้

เกิดการ shield มากกว่าตำแหน่ง c และโปรตอนทั้ง 2 กลุ่มเกิดการ coupling ระหว่างกัน ทำให้พีคมีลักษณะ doublet

เมื่อพิจารณา  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ 4-เมทอกซีไบฟีนิล (4-methoxybiphenyl) รูปที่ 2.1 (b) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ พบพีคสัญญาณ 6 ตำแหน่ง แสดงถึงกลุ่มโปรตอน 6 ชนิด โดยพีคที่ upfield มากที่สุด คือพีคที่ 3.9 ppm (s,  $3\text{H}_a$ ) ซึ่งเป็นโปรตอนของหมู่เมทิล โดยมีการเคลื่อนไปฝั่ง downfield มากกว่าปกติ เนื่องจากหมู่เมทิลนี้อยู่ติดกับอะตอมออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ทำให้เกิดการ deshield รวมทั้งไม่มีโปรตอนข้างเคียงจึงทำให้พีคมีลักษณะ singlet ต่อมาจะเป็นกลุ่มโปรตอนในวงอะโรมาติก เริ่มจากพีคที่ 7.10 ppm (d,  $2\text{H}_b$ ) ซึ่ง upfield มากที่สุดเนื่องจากอิทธิพลของหมู่เมทอกซี โดยมีลักษณะ doublet จากการ coupling กับ  $\text{H}_c$  พีคที่ 7.37 ppm (t,  $\text{H}_c$ ) เนื่องจาก coupling กับ  $\text{H}_e$  และมีค่าสัญญาณต่ำเพราะมีโปรตอนเพียง 1 ตัว พีคที่ 7.49 ppm (t,  $2\text{H}_e$ ) เนื่องจาก coupling กับ  $\text{H}_f$  และ  $\text{H}_d$  พีคที่ 7.57 (d,  $2\text{H}_d$ ) เนื่องจาก coupling กับ  $\text{H}_e$  และสุดท้าย พีคที่ 7.64 (d,  $2\text{H}_f$ ) เนื่องจาก coupling กับ  $\text{H}_b$

จะสังเกตเห็นว่าโปรตอนตำแหน่ง b ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์นั้นมีค่า chemical shift ที่แตกต่างกัน ทำให้เราสามารถหาค่าร้อยละผลผลิตได้จาก  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของของผสมหลังทำปฏิกิริยา รูปที่ 2.1 (c) โดยใช้ค่าพื้นที่ให้พีค  $\text{H}_b$  ซึ่งสมการที่ใช้คือ

$$\text{ผลผลิตร้อยละ} = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์}}{\text{พื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์} + \text{พื้นที่ใต้พีคของสารตั้งต้น}} \times 100$$

### บทที่ 3

#### วิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 3.1.1 ลักษณะทางกายภาพของสารต่าง ๆ

ตารางที่ 3.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของสารตั้งต้นและสารที่สังเคราะห์ได้ในขั้นตอนต่าง ๆ

สาร	ลักษณะทางกายภาพ	การกระจายตัวในน้ำ
ผงกราไฟต์ (graphite powder) 	ผงสีดำเข้ม เนื้อร่วนละเอียด น้ำหนักเบา	กระจายตัวในน้ำได้ไม่ดี ลอยอยู่เหนือชั้นน้ำ
กราฟีนออกไซด์ (GO) 	ผงสีน้ำตาล เนื้อฟูคล้ายโฟม น้ำหนักเบา	กระจายตัวในน้ำได้ดี เมื่อตั้งทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงจะ ตกตะกอน
อนุภาคระดับนาโนเมตร ของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์ก ราฟีนออกไซด์ (Pd/rGO) 	ผงสีดำ เนื้อร่วนละเอียด น้ำหนักเบา	สามารถกระจายตัวในน้ำ ได้ดี เมื่อตั้งทิ้งไว้ 10 นาที จะตกตะกอน

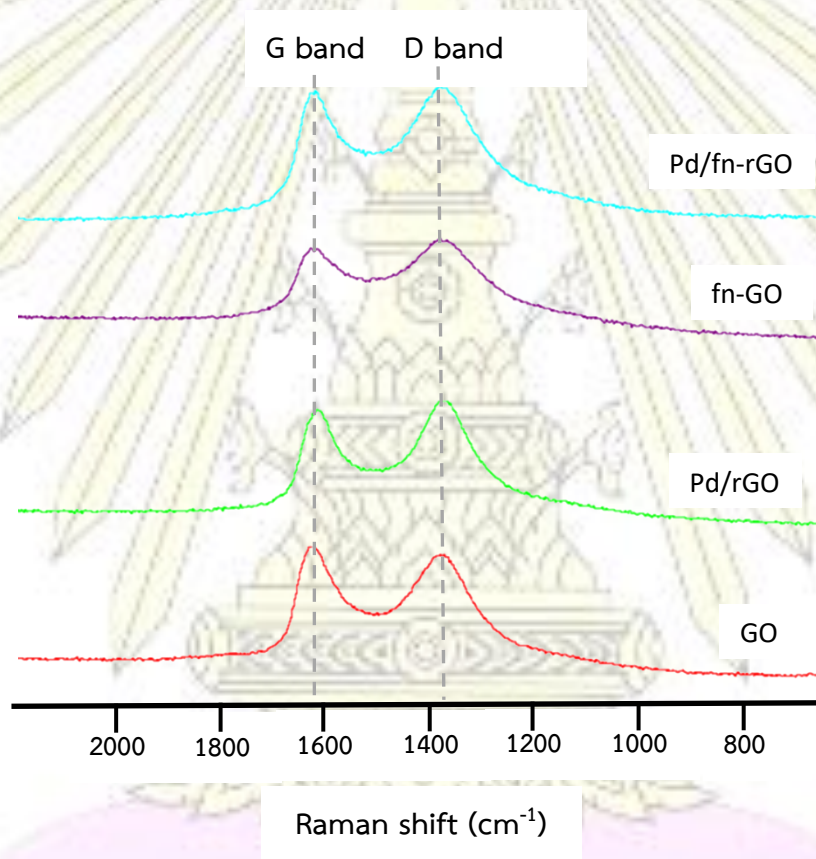
<p>กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (fn-GO)</p> 	<p>ผงสีดำ เนื้อร่วนละเอียด เนื้อไม่ฟู และหนักกว่ากราฟีนออกไซด์ปกติ</p>	<p>สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีมาก ไม่ตกตะกอน</p>
<p>อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (Pd/fn-rGO)</p> 	<p>ผงสีดำ เนื้อร่วนละเอียด</p>	<p>สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี เมื่อตั้งทิ้งไว้ 5 นาที จะตกตะกอน</p>

### 3.1.2 เทคนิค Raman spectroscopy (Raman)

เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  ( $sp^2$  carbon materials) โดยสามารถบอกปริมาณของตำหนิหรือความไม่เป็นระเบียบของวัสดุนั้น ๆ ได้ ผลการวิเคราะห์วัสดุที่ผู้วิจัยสังเคราะห์ขึ้น ได้แก่ GO, Pd/rGO, fn-GO และ Pd/fn-rGO แสดงด้วยรามานสเปกตราดังในรูปที่ 3.1 จากรามานสเปกตราก็จะปรากฏพีกหลัก 2 พีก คือ graphitic band (G band) และ defect band (D band) ซึ่งมีค่า Raman shift ดังที่แสดงในตารางที่ 3.2 โดยที่ G band จะสัมพันธ์กับปริมาณคาร์บอนชนิด  $sp^2$  ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์ของโครงสร้างกราฟีนบนกราฟีนออกไซด์ ส่วน D band จะสัมพันธ์กับปริมาณคาร์บอนชนิด  $sp^3$  ซึ่งแสดงถึงตำหนิบนโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ เช่น หมู่คาร์บอกซิล หรือ อะตอมออกซิเจนในวงอีแหวนพอกไซด์ เป็นต้น จากการวิเคราะห์พบว่า Raman shift ของ GO และ fn-GO มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าการดัดแปรพาราฟีนิลีนไดเอมีนลงบนกราฟีนออกไซด์ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างกราฟีนบนกราฟีนออกไซด์แต่อย่างใด แต่เมื่อพิจารณาว่า Raman shift ของ G band ของ Pd/rGO และ Pd/fn-rGO พบว่าเกิดการเลื่อนไปทางแดง (red shift) แสดงให้เห็นว่ามีการ

เปลี่ยนแปลง โครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ ซึ่งสาเหตุมาจากขั้นตอนการติดแพลเลเดียมมีการเติมกรดฟอร์มิกซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ลงไปเพื่อรีดิวซ์  $\text{Pd}^{2+}$  ให้เป็น  $\text{Pd}^0$  แต่ตัวรีดิวซ์นั้นก็ไปรีดิวซ์หมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ บนผิวกราฟีนออกไซด์ด้วย จึงมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ โดยที่มีปริมาณคาร์บอนชนิด  $\text{sp}^2$  ที่เป็นส่วนประกอบในวงอะโรมาติกเพิ่มขึ้น ส่งผลให้พลังงานในการสั่นของโครงสร้างกราฟีนออกไซด์นี้ลดลง ค่า Raman shift จึงลดลง<sup>[25,26]</sup>

เมื่อพิจารณาความเข้มของสัญญาณ กำหนดให้  $I_D$  แทนความเข้มของสัญญาณ D band และ  $I_G$  แทนความเข้มของสัญญาณ G band สัดส่วน  $I_D/I_G$  สามารถบอกปริมาณตำหนิบนพื้นผิวของกราฟีนออกไซด์ได้ โดยถ้า  $I_D/I_G$  มีค่ามาก แสดงว่าสารนั้นมีปริมาณตำหนิบนพื้นผิวมาก จากตารางที่ 3.2 พบว่าค่า  $I_D/I_G$  ของกราฟีนออกไซด์มีค่าเท่ากับ 0.94 ซึ่งต่ำกว่าสารตัวอื่น ๆ แสดงให้เห็นว่ากราฟีนออกไซด์มีตำหนิบนพื้นผิวน้อยกว่าสารอื่น ๆ โดยสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดตำหนิบนผิวกราฟีนออกไซด์นั้น เกิดจากการที่กราฟีนออกไซด์ถูกรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิก



รูปที่ 3.1 แสดง Raman spectra ของ GO, Pd/rGO, fn-GO และ Pd/fn-rGO



ตารางที่ 3.2 แสดงค่า Raman shift และค่า  $I_D / I_G$  ของสารต่าง ๆ

สาร	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )		Intensity (cps)		$I_D / I_G$
	D band	G band	$I_D$	$I_G$	
GO	1355	1600	301.2	319.1	0.94
Pd/rGO	1357	1591	196.5	184.8	1.06
fn-GO	1356	1601	245.6	232	1.06
Pd/fn-rGO	1355	1596	162.8	157.9	1.03

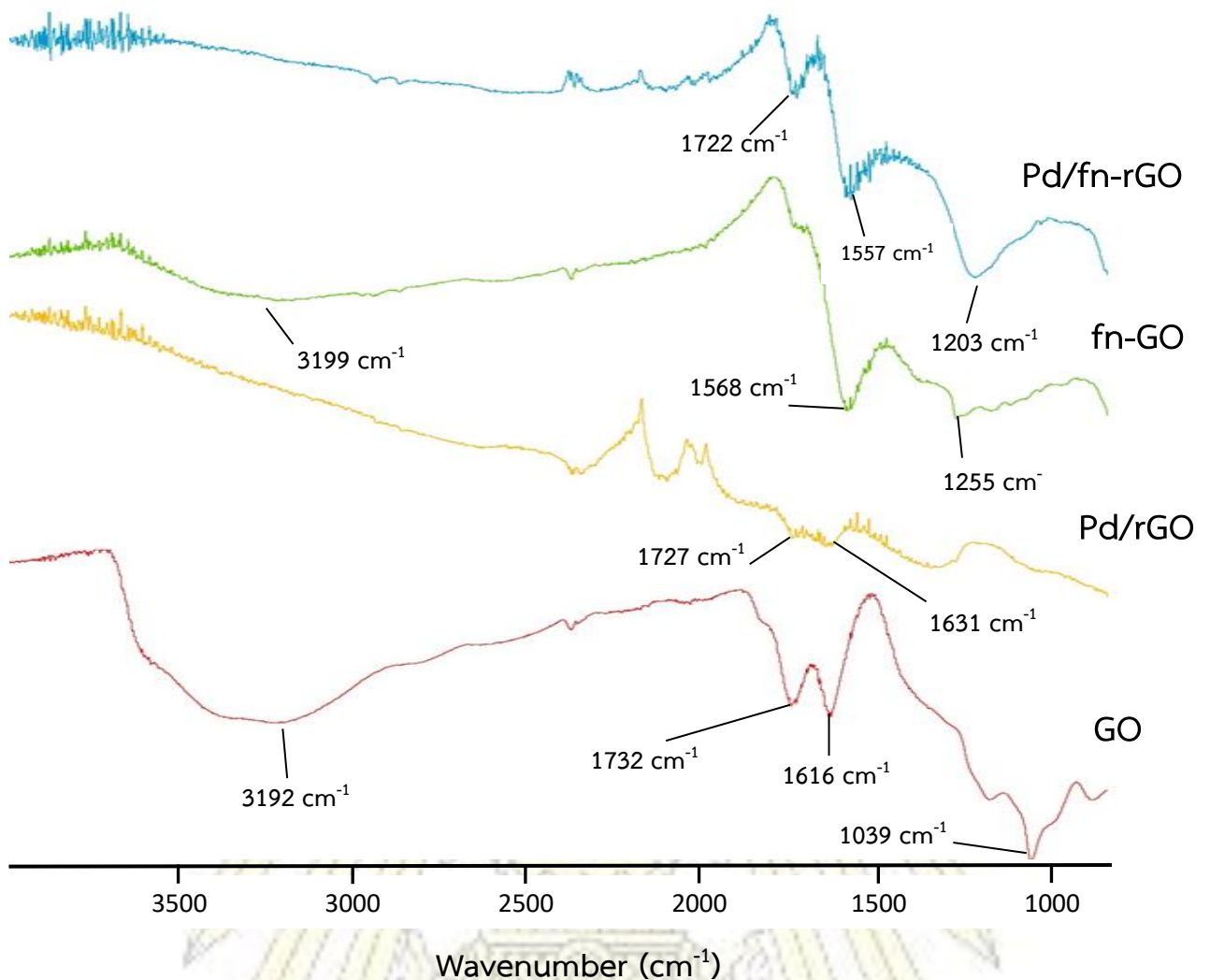
### 3.1.3 เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

จากข้อมูล IR spectrum ของกราฟีนออกไซด์ (GO) พบพิกที่  $1039 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกของ C-O stretching ของอีพอกไซด์ ถัดมาพบพิกที่  $1616 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1732 \text{ cm}^{-1}$  มีความเข้มสัญญาณปานกลาง เป็นพิกของ C=C stretching ของวงอะโรมาติกซึ่งเป็นโครงสร้างกราฟีนบนกราฟีนออกไซด์ และ C=O stretching ตามลำดับ และสุดท้ายพบพิกที่  $3192 \text{ cm}^{-1}$  มีลักษณะกว้างซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของ O-H stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล

จากกราฟ IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Pd/rGO) ยังพบพิกที่แสดงถึงโครงสร้างของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ คือพิกที่  $1631 \text{ cm}^{-1}$  ของ C=C stretching ของวงอะโรมาติกและพิกที่  $1727 \text{ cm}^{-1}$  ของ C=O stretching และจะสังเกตเห็นว่าพิก O-H stretching ของหมู่ไฮดรอกซิลมีค่าสัญญาณต่ำลงมาก โดยสาเหตุเกิดจากการถูกรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิกและการมี Pd เพิ่มขึ้นมาในโมเลกุล

จากกราฟ IR spectrum ของกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (fn-GO) พบพิกที่แสดงถึงโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์เพียงพิกเดียว คือพิกที่  $3199 \text{ cm}^{-1}$  ที่เป็น O-H stretching ส่วนพิกของ C=C stretching ของวงอะโรมาติก และ C=O stretching นั้นคาดว่าถูกพิกของหมู่อะมิโนบดบัง โดยหมู่อะมิโนปรากฏพิกขึ้นที่  $1255 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1568 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกของ C-N stretching และ N-H bending ตามลำดับ แต่ไม่พบพิกของ N-H stretching ซึ่งคาดว่าจะถูกพิกของ O-H stretching ทับอยู่ แสดงให้เห็นว่าสามารถดัดแปรพาราฟีนิลีนไดเอมีนลงบนกราฟีนออกไซด์ได้สำเร็จ

จากกราฟ IR spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (Pd/fn-rGO) พบพิกที่  $1722 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกของ C=O stretching ของกราฟีนออกไซด์ พิกของ C=C stretching ของวงอะโรมาติกคาดว่าถูกพิกของหมู่อะมิโนบดบังโดยหมู่อะมิโนปรากฏพิกขึ้นที่  $1203 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1557 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกของ C-N stretching และ N-H bending ตามลำดับ โดยจะสังเกตได้ว่าสเปกตรัมมีลักษณะคล้ายกันกับสเปกตรัมของกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน เพียงแต่ส่วนที่เป็นพิกของ O-H stretching ของหมู่ไฮดรอกซิลมีสัญญาณต่ำลงมาก โดยสาเหตุเกิดจากการถูกรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิกและการมี Pd เพิ่มขึ้นมาในโมเลกุลคล้ายกับกรณีของ Pd/rGO



รูปที่ 3.2 แสดง IR spectra ของ GO, Pd/rGO, fn-rGO และ Pd/fn-rGO

### 3.1.4 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

เทคนิค X-ray diffraction เป็นเทคนิคที่นิยมใช้พิสูจน์โครงสร้างผลึกของสารต่าง ๆ โดยสามารถบอกรูปแบบผลึก รวมถึงการเรียงตัวของอะตอมต่าง ๆ ในผลึกได้ โดยผลการวิเคราะห์แสดงใน XRD pattern ดังรูปที่ 3.3 จาก XRD pattern แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผู้วิจัยสังเคราะห์มีความเป็นผลึกต่ำมีลักษณะเป็นของแข็งอสัณฐาน เนื่องจากพีกมีความกว้าง

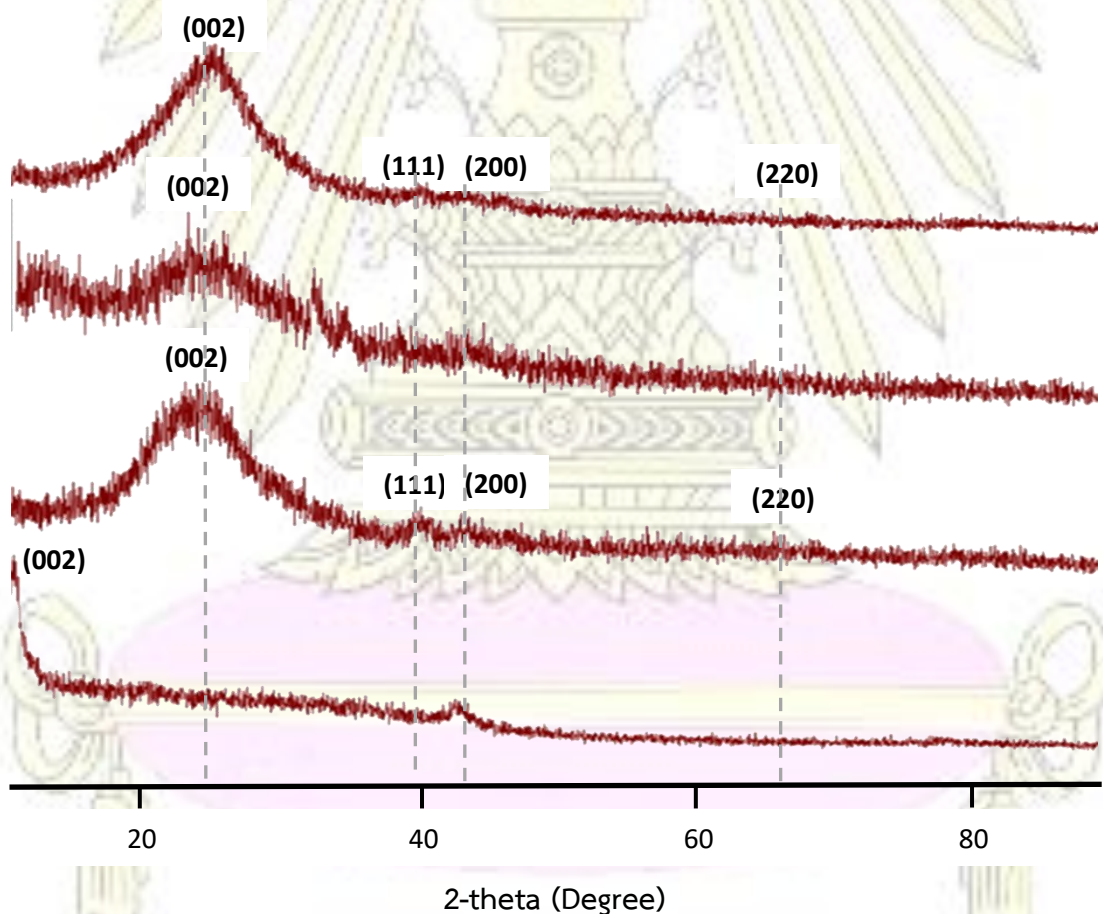
เมื่อพิจารณา XRD pattern ของกราฟีนออกไซด์ (GO) พบพีกที่  $2\theta$  เท่ากับ  $10.1^\circ$  ซึ่งเป็นของระนาบ (002) โดยมีลักษณะสูงและแหลมอันเป็นเอกลักษณ์ของกราฟีนออกไซด์ ในขณะที่  $2\theta$  ตั้งแต่  $15^\circ$  เป็นต้นไปจะพบพีกที่ค่าสัญญาณต่ำซึ่งมาจากส่วนที่เป็นโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานของกราฟีนออกไซด์<sup>[26]</sup>

เมื่อพิจารณา XRD pattern ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Pd/rGO) พบพีกปรากฏที่  $2\theta$  เท่ากับ  $26.1^\circ$  ซึ่งเป็นของระนาบ (002) ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ โดยมีการเลื่อนจาก  $2\theta$  ของกราฟีนออกไซด์ เนื่องจากกราฟีนออกไซด์ถูกรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิกทำให้อะตอมออกซิเจนหายไป ระยะห่างระหว่างระนาบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จึงลดลง ส่งผลให้มีการเลื่อนของพีก นอกจากนั้นยังพบ

พีกของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่  $2\theta$  เท่ากับ  $40^\circ$ ,  $47^\circ$  และ  $68^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111), (200) และ (311) ของโลหะแพลเลเดียมตามลำดับ โดยสัญญาณมีค่าค่อนข้างต่ำ เนื่องจากปริมาณโลหะแพลเลเดียมมีค่าน้อยมาก

เมื่อพิจารณา XRD pattern ของกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีน (fn-GO) พีกปรากฏที่  $2\theta$  เท่ากับ  $26.1^\circ$  ซึ่งเป็นของระนาบ (002) ของกราฟีนออกไซด์ โดยมีการเลื่อนจาก  $2\theta$  ของกราฟีนออกไซด์ปกติเล็กน้อย เนื่องจากพาราฟิโนลีนไดเอมีนมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ เมื่อทำการดัดแปรลงบนกราฟีนออกไซด์ จะทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของกราฟีนออกไซด์มีความห่างมากขึ้น ที่  $2\theta$  ตั้งแต่  $30^\circ$  เป็นต้นไปพบพีกที่ค่าสัญญาณต่ำและกว้างเนื่องมาจากความเป็นอสัณฐานของกราฟีนออกไซด์

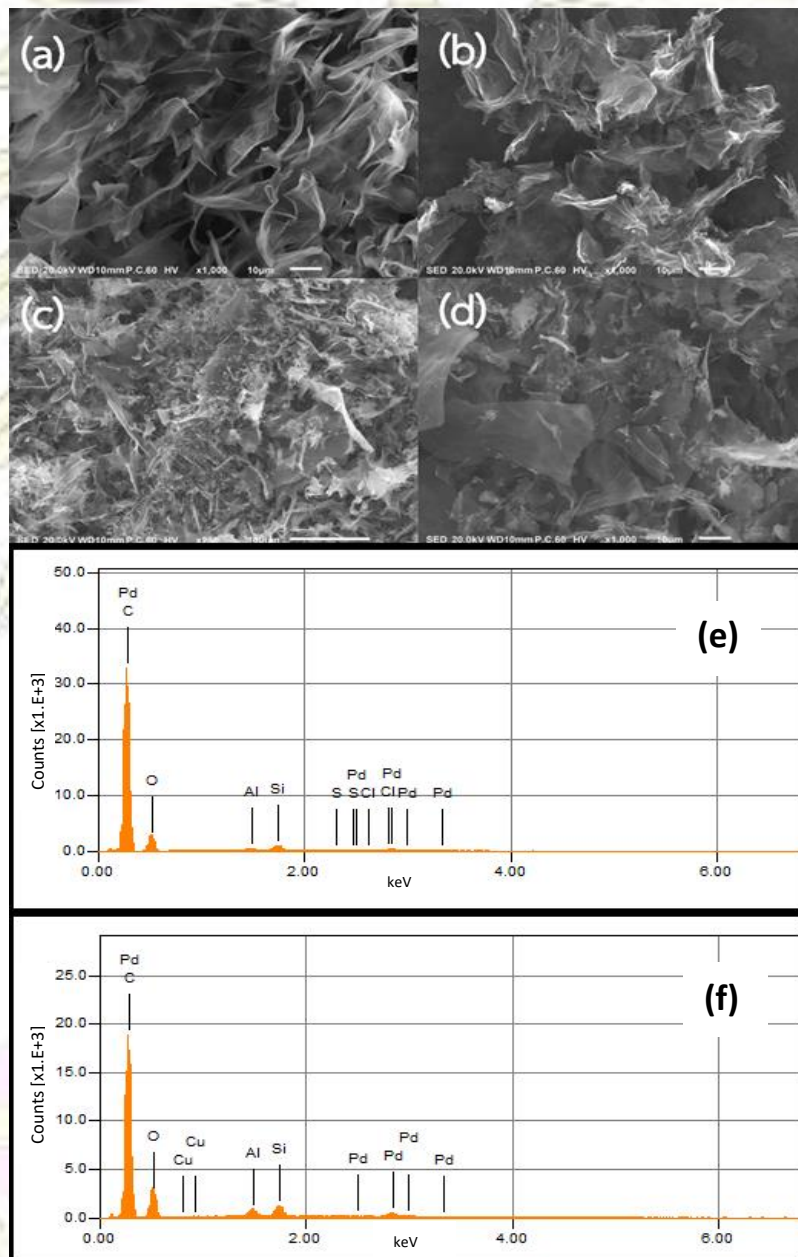
เมื่อพิจารณา XRD pattern อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีน (Pd/fn-rGO) พบพีกปรากฏที่  $2\theta$   $22.8^\circ$  ซึ่งเป็นระนาบ (002) ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีน โดยมีการเลื่อนจาก  $2\theta$  ของกราฟีนออกไซด์ เนื่องจากกราฟีนออกไซด์ถูกรีดิวซ์ด้วยกรดฟอร์มิกทำให้อะตอมออกซิเจนหายไป รวมทั้งมีพาราฟิโนลีนไดเอมีนดัดแปรอยู่บนผิวกราฟีนออกไซด์ด้วย ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบของกราฟีนออกไซด์ต่างไปจากเดิม ส่งผลให้มีการเคลื่อนของพีก ต่อมาพบพีกของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่  $2\theta$  เท่ากับ  $40^\circ$ ,  $47^\circ$  และ  $68^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111), (200) และ (311) ของโลหะแพลเลเดียมตามลำดับ โดยสัญญาณมีค่าค่อนข้างต่ำ เนื่องจากปริมาณโลหะแพลเลเดียมมีปริมาณน้อยมาก



รูปที่ 3.3 แสดง XRD pattern ของ GO, Pd/rGO, fn-GO และ Pd/fn-rGO

### 3.1.5 เทคนิค scanning electron microscopy (SEM)

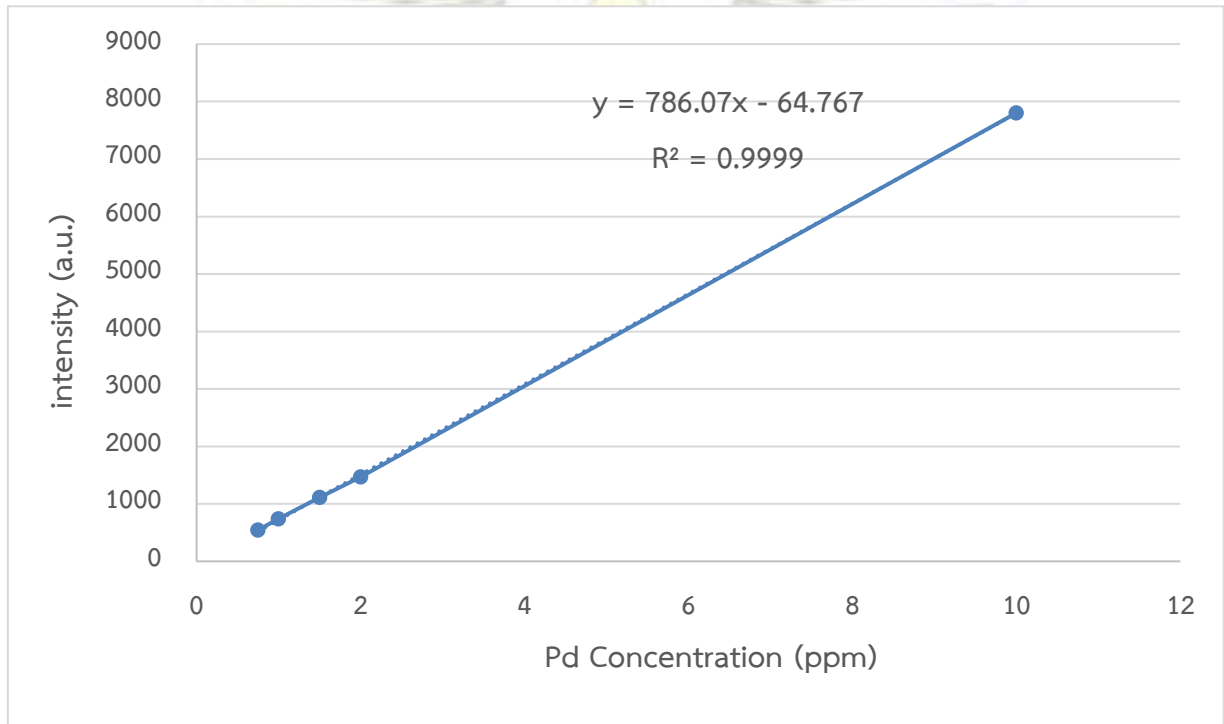
ในขั้นตอนนี้โครงสร้างสัณฐานวิทยา (morphology) ของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค scanning electron microscopy (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 จะสังเกตว่าสารทั้ง 4 คือ (a) GO, (b) Pd/rGO, (c) fn-GO และ (d) Pd/fn-rGO มีลักษณะทางกายภาพที่คล้ายกันโดยมีลักษณะเป็นแผ่นของกราฟีนออกไซด์ ซึ่งมีขนาดแผ่นเล็กไปจนถึงขนาดใหญ่ปะปนกัน ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ที่ไม่ได้ทำการคัดแยกขนาดของสาร ทำให้ได้สารที่มีขนาดต่าง ๆ ปนกันอยู่ และจากเทคนิค SEM/EDS ยังยืนยันได้ว่ามีแพลเลเดียม ติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น ดังแสดงในรูป 3.4 (e), (f)



รูปที่ 3.4 แสดงภาพ SEM ของ (a) GO, (b) Pd/rGO, (c) fn-GO, และ (d) Pd/fn-rGO และภาพ SEM/EDS ของ (e) Pd/rGO และ (f) Pd/fn-rGO

### 3.2 การคำนวณปริมาณแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ICP-OES

จากกราฟมาตรฐานของแพลเลเดียม (calibration curve) ในแผนภาพที่ 3.1 ได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 786.07x - 64.767$  และมีค่า  $R^2 = 0.9999$  จากสมการเส้นตรงนี้จะสามารถคำนวณปริมาณแพลเลเดียมที่อยู่บนวัสดุรองรับได้ โดยนำค่าสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ มาแทนในสมการเส้นตรง



แผนภาพที่ 3.1 แสดงความเข้มข้นของสารละลายแพลเลเดียมมาตรฐานและค่าสัญญาณจากเครื่อง ICP-OES

ตารางที่ 3.3 แสดงร้อยละการเข้าติดของแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Pd/rGO	Pd/fn-rGO
ร้อยละการเข้าติดของแพลเลเดียม (% loading, % wt/wt)	1.07	0.93

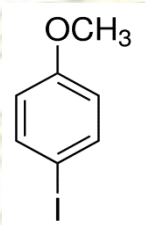
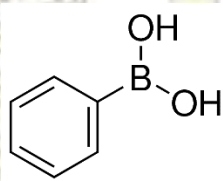
ตารางที่ 3.3 แสดงปริมาณแพลเลเดียมที่อยู่บนวัสดุรองรับแต่ละชนิด โดยจะสังเกตว่ามีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ทั้งที่ในขั้นตอนการติดแพลเลเดียมนั้น กรณีที่วัสดุรองรับเป็นกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟินิลินไดเอมีน มีการเติมแพลเลเดียมอะซีเตตน้อยกว่าครึ่งหนึ่ง แสดงให้เห็นว่าหมู่อะมิโนนั้นสามารถช่วยให้อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมติดอยู่บนกราฟีนออกไซด์ได้ดีขึ้น

### 3.3 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

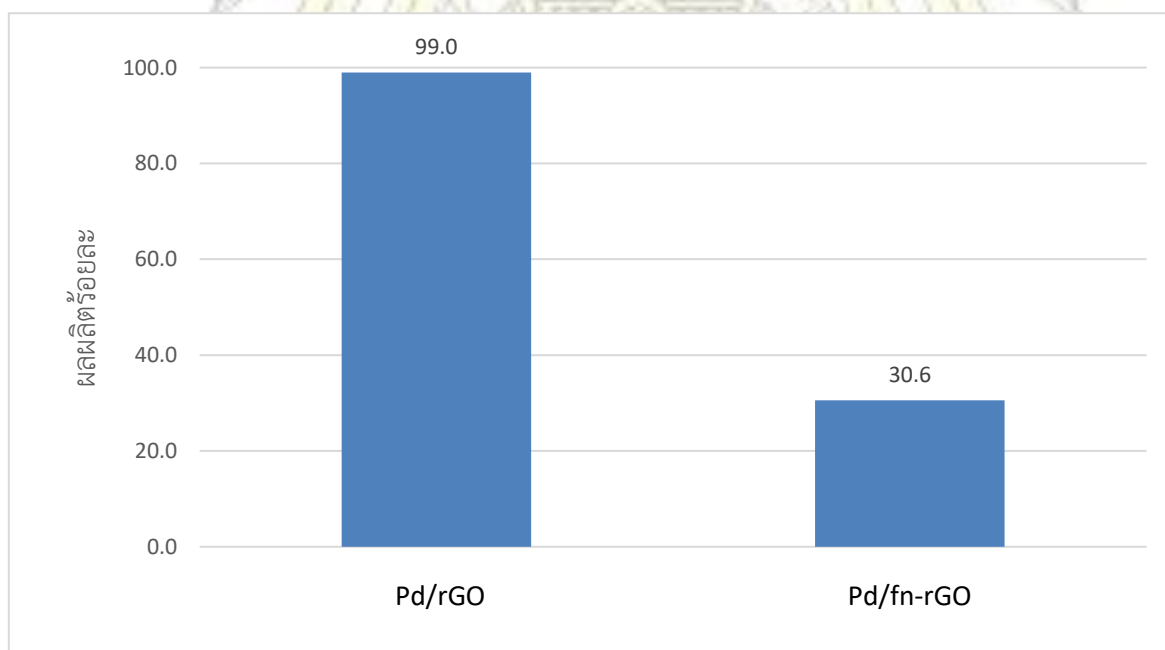
#### 3.3.1 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาซูกิ-มียาอูระ โดยมีสารตั้งต้นคือ 4-ไอโอดอเมทิลเบนซีน ซึ่งเป็นสารกำหนดปริมาณ กรดฟีนิลโบโรนิก โพแทสเซียมคาร์บอเนต ใช้ตัวทำละลายเอทานอล:น้ำ อัตราส่วน 3:2 โดยปริมาณสารตั้งต้นต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาซูกิ-มียาอูระ

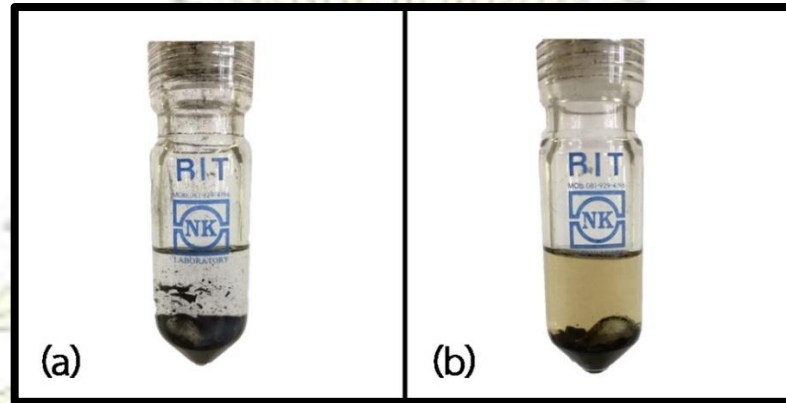
			$K_2CO_3$	ตัวเร่งปฏิกิริยา	
				Pd/rGO (1 %wt/wt)	Pd/fn-rGO (0.9 %wt/wt)
น้ำหนัก (mg)	50	42	90	30.2	34.7
จำนวนโมล (mmol)	0.21	0.34	0.65	0.004272	0.004272

ซึ่งผลการทดสอบเป็นดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pd/rGO ให้ผลผลิตร้อยละถึง 99% ส่วนชนิด Pd/fn-rGO ให้ผลผลิตร้อยละเพียง 30.6 % ซึ่งผลการทดลองที่ได้ตรงกันข้ามกับสมมติฐานของผู้วิจัยโดยสิ้นเชิง



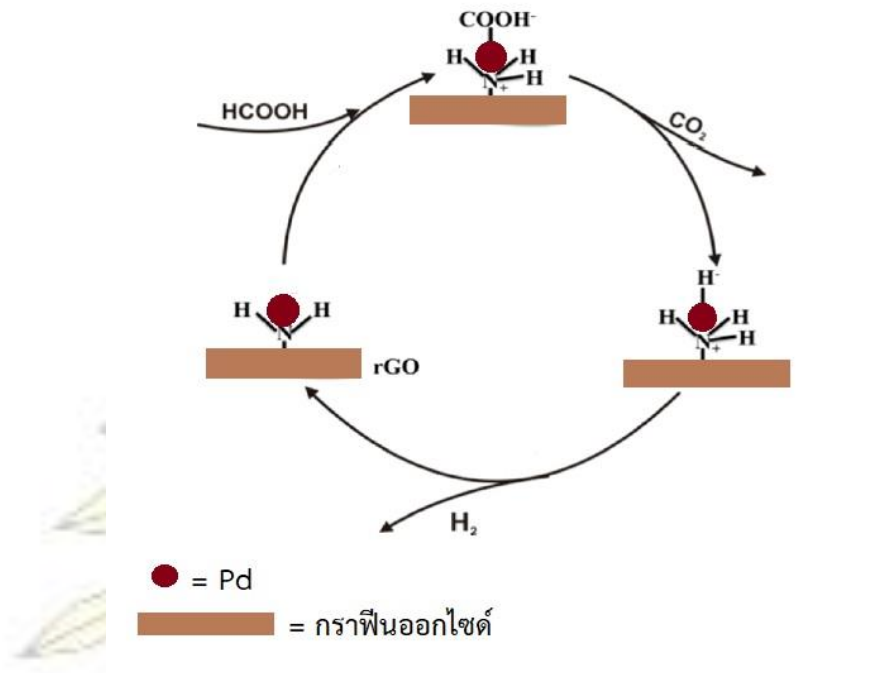
แผนภาพที่ 3.2 แสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/rGO และ Pd/fn-rGO

ดังนั้นผู้วิจัยทำการหาสาเหตุที่ทำให้ได้ผลการทดลองดังกล่าว โดยเริ่มพิจารณาจากของผสมหลังทำปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงภาพถ่ายของผสมหลังจากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ (a) Pd/rGO และ (b) Pd/fn-rGO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จะสังเกตว่าปฏิกิริยาที่ใช้ Pd/fn-rGO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้ม ซึ่งน่าจะเป็นสีของ  $\text{Pd}^{2+}$  ที่หลุดออกมาระหว่างทำปฏิกิริยา ผู้วิจัยจึงคาดว่าเกิดจากขั้นตอนการรีดิวซ์  $\text{Pd}^{2+}$  ให้เป็นอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียม โดยอาจจะใช้ตัวรีดิวซ์ที่ไม่แรงพอ ประกอบกับ  $\text{Pd}^{2+}$  สร้างแรงยึดเหนี่ยวกับหมู่อะมิโนที่ถูกดัดแปรบนผิวของกราฟีนออกไซด์ได้ดี<sup>[27]</sup> ทำให้  $\text{Pd}^{2+}$  ไม่ได้ถูกรีดิวซ์เป็นอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียม เพียงแต่เกาะอยู่บนผิวกราฟีนออกไซด์ในรูปของ  $\text{Pd}^{2+}$  เท่านั้น ส่งผลให้เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยา ไอออน  $\text{Pd}^{2+}$  จึงหลุดออกมาได้ง่าย แต่เนื่องจากทั้ง Pd/rGO และ Pd/fn-rGO ใช้กรดฟอร์มิกเป็นตัวรีดิวซ์เหมือนกัน ดังนั้นน่าจะมีปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลให้ผลการทดลองต่างกัน ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาแข่งขัน จากการทบทวนวรรณกรรมเพิ่มเติม พบว่าอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ติดด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีน ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของกรดฟอร์มิก (formic acid dehydrogenation) ที่มีประสิทธิภาพ เนื่องจากหมู่อะมิโนเป็นหมู่ที่รับโปรตอนได้ดี ช่วยให้โปรตอนของกรดฟอร์มิกหลุดออกได้ง่าย จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแผนภาพที่ 3.3



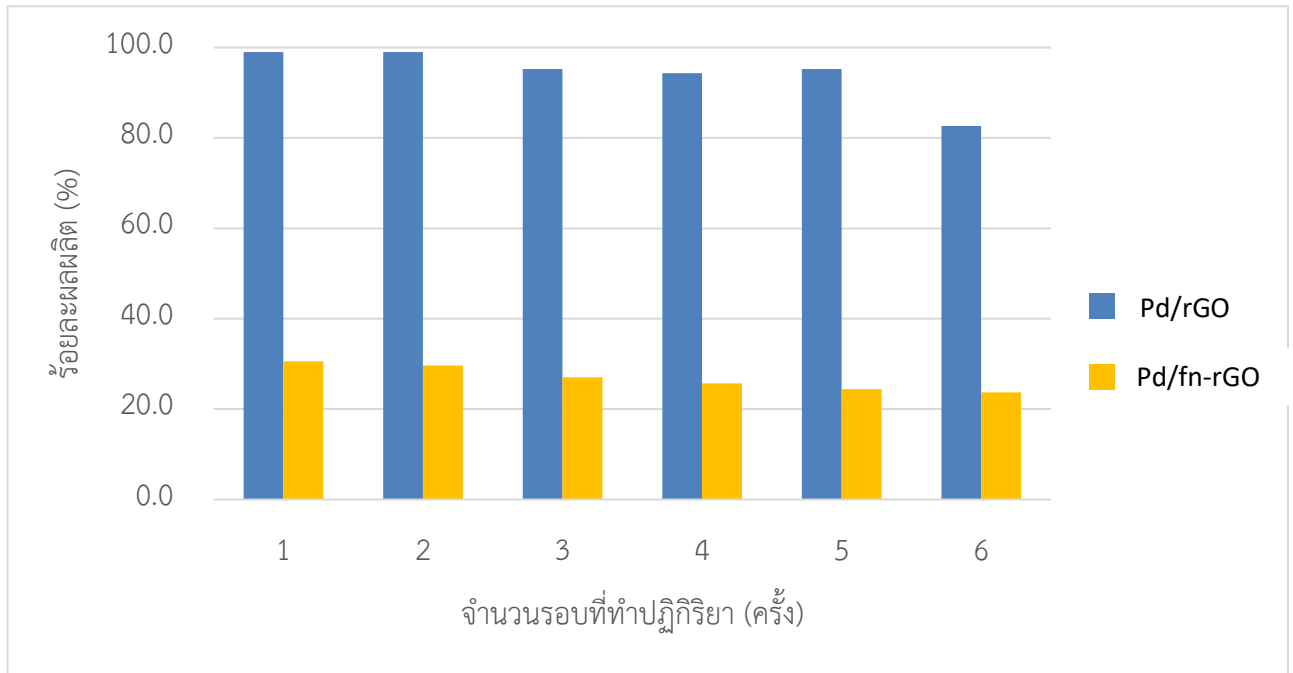
แผนภาพที่ 3.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของกรดฟอร์มิกที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยจากที่กล่าวมาทั้งหมดนั้น ส่งผลให้การรีดิวซ์  $\text{Pd}^{2+}$  ให้เป็นอนุภาคแพลเลเดียมระดับนาโนเมตรลงบนกราฟีนออกไซด์ที่ดัดแปรด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีนทำได้ไม่ดี ผลการทดลองจึงเป็นดังที่แสดง ทั้งนี้ผู้วิจัยเสนอให้เปลี่ยนตัวรีดิวซ์ในการรีดิวซ์  $\text{Pd}^{2+}$  โดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงกว่า และไม่เกิดปฏิกิริยาแข่งขันขึ้นอีกด้วย

### 3.3.2 ทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นการทดสอบการใช้ซ้ำได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมาเร่งปฏิกิริยาซูซูกิมิยาอุระซ้ำ 6 ครั้ง แล้วพิจารณาผลผลิตร้อยละในแต่ละครั้ง โดยผลการทดลองเป็นไปตามแผนภาพที่ 3.4





**แผนภาพที่ 3.4** กราฟแสดงผลผลิตร้อยละที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาในแต่ละครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากแผนภาพที่ 3.4 พบว่า Pd/rGO สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้ถึง 6 รอบ โดยที่ได้ผลผลิตร้อยละมากกว่า 80% และยังพบว่าในรอบที่ 4 ได้ร้อยละผลผลิตมากกว่ารอบที่ 5 ซึ่งคาดว่าเกิดจากการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สะอาดพอ จึงเหลือผลิตภัณฑ์อยู่ในหลอดทำปฏิกิริยา ทำให้ผลผลิตร้อยละในรอบถัดไปมากกว่าความเป็นจริง ส่วน Pd/fn-rGO นั้นได้ผลผลิตร้อยละต่ำกว่า 80% ทุกรอบการทดสอบ โดยสาเหตุเป็นดังที่กล่าวไปในข้อ 3.2

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้พัฒนาตัวเร่งอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาซุกชิ-มียาอูระ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี มีผลผลิตร้อยละที่สูงมากกว่า 99% และสามารถใช้ซ้ำได้ถึง 6 ครั้ง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกดัดแปรด้วย พาราฟีนิลีนไดเอมีน มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดี มีผลผลิตร้อยละที่เพียง 31% เนื่องจากแพลเลเดียมยังอยู่ในรูป  $Pd^{2+}$  โดยผู้วิจัยเสนอให้เปลี่ยนตัวรีดิวซ์ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา



## เอกสารอ้างอิง

1. Miyaura, N.; Suzuki, A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 866-867.
2. Hoseini, S. J.; Khozestan, H. G.; Fath, R. H., Covalent attachment of 3-(aminomethyl)pyridine to graphene oxide: a new stabilizer for the synthesis of a palladium thin film at the oil-water interface as an effective catalyst for the Suzuki–Miyaura reaction. *RSC Adv.* **2015**, *5* (59), 47701-47708.
3. Moreno- Mañas, M.; Pleixats, R., *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*:638–643.
4. Johnson, B., *Top Catal.* **2003**, *24*, 147–159.
5. Goncalves, G.; Marques, P.; Granadeiro, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Singh, M. K.; Gracio, J., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796.
6. Valles, C.; Nunez, J. D.; Benito, A. M.; Maser, W. K., *Carbon* **2012**, *50*, 835.
7. Lu, G. H.; Mao, S.; Park, S.; Ruoff, R. S.; Chen, J. H., *Nano Res.* **2009**, *2*, 19
8. Wu, Z. S.; Ren, W. C.; Wen, L.; Gao, L. B.; Zhao, J. P.; Chen, Z. P., *ACS Nano* **2010**, *4*, 3187.
9. Kamat, P. V., *Phys. J. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 520.
10. Pham, V. H.; Dang, T. T.; Singh, K.; Hur, S. H.; Shin, E. W.; Kim, J. S., *Chem. A.* **2013**, *1*, 1070.
11. Boukhvalov, D. W.; Son, Y. W., *Nanoscale* **2012**, *4*, 417–420.
12. Wei, D. C.; Liu, Y. Q.; Wang, Y.; Zhang, H. L.; Huang, L. P.; Yu, G., *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752–1758.
13. Ren, L.; Yang, F.; Li, Y.; Liu, T.; Zhang, L.; Ning, G., Plasma synthesis of nitrogen-doped porousgraphene supporting Pd nanoparticles as a new catalyst for C–C coupling reactions. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26804.
14. Miyaura, N.; Suzuki, A., Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
15. Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S., Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (11), 6156-214.
16. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 1339.
17. Rollison, D. E.; Helzlsouer, K. J.; Pinney, S. M., Personal hair dye use and cancer: a systematic literature review and evaluation of exposure assessment in studies published since 1992. *J. Toxicol. Environ. Health. B. Crit. Rev.* **2006**, *9* (5), 413-39.

18. Wang, B.; Tsetseris, L.; Pantelides, S. T., Introduction of nitrogen with controllable configuration into graphene via vacancies and edges. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (47), 14927.
19. Varadwaj, G. B. B.; Rana, S.; Parida, K., Pd(0) Nanoparticles supported organofunctionalized clay driving C–C coupling reactions under benign conditions through a Pd(0)/Pd(II) redox interplay. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (3)1640-1651.
20. El-Sayed, M. A.; Narayanan, R.; Christopher T., Can the Observed Changes in the Size or Shape of a Colloidal Nanocatalyst Reveal the Nanocatalysis Mechanism Type: Homogeneous or Heterogeneous? *Top Catal.* **2008**, 48,60–74.
21. Shang, N.; Gao, S.; Feng, C.; Zhang, H.; Wang, C.; Wang, Z., Graphene oxide supported N-heterocyclic carbene-palladium as a novel catalyst for the Suzuki–Miyaura reaction. *RSC Adv.* **2013**, 3 (44), 21863.
22. Siyavash, K. M.; Minoo, Dabiri.; Ayoob B., Palladium nanoparticle decorated high nitrogen-doped graphene with high catalytic activity for Suzuki–Miyaura and Ullmann-type coupling reactions in aqueous. *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, 488, 265–274.
23. Gómez-Martínez, M.; Buxaderas, E.; Pastor, I. M.; Alonso, D. A., Palladium nanoparticles supported on graphene and reduced graphene oxide as efficient recyclable catalyst for the Suzuki–Miyaura reaction of potassium aryltrifluoroborates. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, 404-405, 1-7.
24. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 1339.
25. Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prudhomme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R., Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1, 36-41. 26. Tuinstra, F.; Koenig, J. L., Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53 (3), 1126-1130.
26. Blanton, T. N.; Majumdar, D., Characterization of X-Ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. *Powder Diffr.* **2013**, 28, 68-71.
27. Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mulhaupt, R., Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki–Miyaura coupling reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (23), 8262-8270.

## ประวัติผู้วิจัย

นายพงศกร เมฆขุนทด เกิดเมื่อวันที่ 7 สิงหาคม พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษา ระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนราชสีมาวิทยาลัย จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2556 จากนั้น เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิตที่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี การศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 774 หมู่ 6 ถนนสุรนารายณ์ ตำบลจอหอ อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา รหัสไปรษณีย์ 30310 อีเมล [Pongsakorn.m@hotmail.co.th](mailto:Pongsakorn.m@hotmail.co.th)

