



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์
เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซูกิ-มียาอูระ
Synthesis of palladium nanoparticles on graphene oxide as highly
efficient catalysts for Suzuki-Miyaura reaction

ชื่อหลักสูตร นายธนภุต สนธยานานนท์

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี
ประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

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

โดย

นายธนกฤต สนธยานานนท์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

โครงการ การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์เพื่อใช้เป็น
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ

โดย นายธนกฤต สนธยานานนท์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

| | |
|--|------------------|
| (รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์) | ประธานกรรมการ |
| (อาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ๋นอรุณทัย) | อาจารย์ที่ปรึกษา |
| (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คณศ วังษ์ระวี) | กรรมการ |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่ เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2560

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ

ชื่อนิสิตในโครงการ นายธนกฤต สอนยานานนท์ เลขประจำตัว 5633080623

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ่นอรุโณทัย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

บทคัดย่อ

ปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์อย่างกว้างขวางทั้งในห้องปฏิบัติการและในอุตสาหกรรม เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากปฏิกิริยาได้ ทำให้สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ นอกจากนี้ยังเป็นการลดการปล่อยของเสียที่เป็นโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อมอีกด้วย ในงานนี้ผู้วิจัยได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ขึ้นมาเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ โดยการนำกราฟีนออกไซด์มาเป็นวัสดุรองรับอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ จากการทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการรีดิวซ์ไอออน Pd^{2+} ในตัวทำละลายที่มีกราฟีนออกไซด์กระจายตัวอยู่ภายใต้ 2 สภาวะที่แตกต่างกันโดยที่สภาวะแรกตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมในสารละลายเอทานอลที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ ในขณะที่สภาวะที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยการเติมกรดฟอร์มิกลงในน้ำที่อุณหภูมิ $80^{\circ}C$ พบว่าสภาวะหลังให้ผลการทดลองที่ดีกว่าผู้วิจัยจึงเลือกใช้สภาวะดังกล่าวนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่โดยใช้กราฟีนออกไซด์ที่ถูกต้องด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีนแทนกราฟีนออกไซด์ปกติ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี, FT-IR สเปกโทรสโกปี, Powder XRD และ ICP-OES จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด โดยสามารถใช้ซ้ำได้ถึง 4 ครั้งและยังให้ร้อยละผลผลิตในครั้งที่ 4 สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ด้วย

คำสำคัญ: กราฟีนออกไซด์, ปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ, อนุภาคนาโนเมตรของแพลเลเดียม, ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

Project title Synthesis of palladium nanoparticles on graphene oxide as highly efficient catalysts for Suzuki-Miyaura reaction

Student name Mr.Tanakit Sontayananon Student ID 5633080623

Advisor name Sakulsuk Unarunotai, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Academic Year 2016

Abstract

Nowadays, heterogeneous catalysts are widely used in both laboratory and industry as they can be conveniently separated from reaction mixtures, making such catalysts reusable. Also, using heterogeneous catalysts help decrease the amount of heavy metals released into the environment. In this study, we developed heterogeneous catalysts for Suzuki-Miyaura reaction by using graphene oxide (GO) as palladium (Pd) nanoparticles support. Catalysts were synthesized by reducing Pd²⁺ ions in GO dispersions under 2 different conditions. In the first condition, a catalyst was prepared in ethanol solution at 60°C whereas in the second condition, a catalyst was prepared by adding formic acid into water at 80°C. We found that the catalyst prepared by the latter condition gave a higher yield when tested. Consequently, we selected the latter condition in preparing a new catalyst using *p*-phenylenediamine-functionalized GO as the support. All catalysts were characterized by Raman spectroscopy, FT-IR spectroscopy, powder XRD and ICP-OES. Finally, all catalysts were tested using Suzuki-Miyaura reaction. We found that our new catalyst gave rise to the excellent yield with the highest reusability of 4 cycles.

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

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดีต้องขอขอบคุณ อาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ่นอรุโณทัย อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตั้งแต่เริ่มต้นค้นคว้าข้อมูล ระหว่างการทำวิจัย ตลอดจนวิธีการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ ประธานกรรมการสอบโครงการและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คณศ วังษ์ระวี กรรมการสอบโครงการ ที่กรุณาให้คำแนะนำ และเสียสละเวลาตรวจแก้ไขรายงานวิจัยฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ในกลุ่มวิจัย MAPS ท่านอื่น ๆ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำในการทำวิจัย รวมทั้ง แนะนำแนวทางการปรับปรุงและพัฒนางานวิจัยให้ดียิ่งขึ้นไป

ขอขอบคุณนายภนพิฐ ฉัตรมณีรุ่งเจริญ, นางสาวสุชมาภรณ์ โชตินิธิกรกุล และนายตฤณ แซ่ตัน นิสิตระดับบัณฑิตศึกษา ที่ให้ความรู้ คำแนะนำและมีส่วนช่วยเหลือต่าง ๆ ทั้งในภาคทฤษฎีและภาคปฏิบัติ และยังมีส่วนร่วมในการช่วยตรวจทานข้อมูลในการทำวิจัยเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณครอบครัวและเพื่อน ๆ สำหรับการเป็นกำลังใจอย่างดีเยี่ยม เป็นที่ปรึกษาและการสนับสนุนอื่น ๆ ตลอดการทำวิจัยนี้

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2559 รวมทั้ง

สุดท้ายนี้ต้องขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นอย่างยิ่งที่สุดที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสถานที่ เครื่องมือ และการสนับสนุนด้านต่าง ๆ อย่างดีเยี่ยม ในการทำวิจัยนี้ให้ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี

สารบัญ

| | |
|---|----|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ค |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ง |
| กิตติกรรมประกาศ | จ |
| สารบัญ | ฉ |
| สารบัญรูปภาพ | ช |
| สารบัญแผนภาพ | ฌ |
| สารบัญตาราง | ญ |
| คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ | ฎ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา | 1 |
| 1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง | 2 |
| 1.2.1 ปฏิกริยาซูซูกิ-มียาอูระ | 2 |
| 1.2.2 กราฟีนออกไซด์ | 3 |
| 1.2.3 ตัวเร่งปฏิกริยา | 4 |
| 1.2.4 พาราฟีนิลีนไดเอมีน (<i>p</i> -Phenylenediamine) | 4 |
| 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 5 |
| 1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 11 |
| 1.5 ขอบเขตของงานวิจัย | 11 |
| 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 11 |
| บทที่ 2 การทดลอง | 12 |
| 2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง | 12 |
| 2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ | 12 |
| 2.1.2 สารเคมี | 12 |
| 2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ แบบที่ 1 (Pd-GO1) | 14 |
| 2.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 (Pd-GO2) | 15 |
| 2.5 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (fn-GO) | 15 |

| | |
|---|----|
| 2.6 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบน กราฟีนออกไซด์ที่ติดด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (Pd-fn-GO) | 16 |
| 2.7 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ | 16 |
| 2.8 การทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา | 17 |
| 2.9 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับหาปริมาณการเข้าติดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของ แพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES | 17 |
| บทที่ 3 วิเคราะห์ผลการทดลอง | 18 |
| 3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 18 |
| 3.2 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการใช้ซ้ำของ ตัวเร่งปฏิกิริยา | 27 |
| บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง | 31 |
| เอกสารอ้างอิง | 33 |
| ประวัติผู้วิจัย | 36 |



สารบัญรูปภาพ

| | |
|---|----|
| รูปที่ 1.1 แสดงอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนแผ่นกราฟีนออกไซด์ | 1 |
| รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 4 |
| รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของ <i>p</i> -phenylenediamine | 4 |
| รูปที่ 1.4 แสดงรูปแบบของสารตั้งต้นที่ผู้วิจัยเปลี่ยนแปลง | 8 |
| รูปที่ 1.5 แสดงกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วย 3-aminomethylpyridine | 10 |
| รูปที่ 3.1 แสดงสัญญาณ Raman spectrum ของ GO, Pd-GO1, Pd-GO2, fn-GO และ Pd-fn-GO | 20 |
| รูปที่ 3.2 แสดงสัญญาณ IR spectra ของ GO, Pd-GO1, Pd-GO2, fn-GO และ Pd-fn-GO | 23 |
| รูปที่ 3.3 รูปแสดง XRD-pattern ของ GO, Pd-GO1, Pd-GO2, fn-GO และ Pd-fn-GO | 25 |
| รูปที่ 3.4 แสดง ¹ H-NMR ของ 4-iodoanisole | 28 |
| รูปที่ 3.5 แสดง ¹ H-NMR ของ 4-methoxybiphenyl | 29 |



สารบัญแผนภาพ


| | |
|---|----|
| แผนภาพที่ 1.1 แสดงปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ | 2 |
| แผนภาพที่ 1.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ | 3 |
| แผนภาพที่ 1.3 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ไนโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บอน | 5 |
| แผนภาพที่ 1.4 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ไนโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บอน | 6 |
| แผนภาพที่ 1.5 แสดงปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระที่ผู้ทดลองใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา | 6 |
| แผนภาพที่ 1.6 แสดงสมการปฏิกิริยาฮิยามะที่ผู้ทดลองใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา | 7 |
| แผนภาพที่ 1.7 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ P-123 | 7 |
| แผนภาพที่ 1.8 แสดงการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และการเกิดผลิตภัณฑ์ | 8 |
| แผนภาพที่ 1.9 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด (1) แพลเลเดียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ออกตะเตซิลเอมีน (2) แพลเลเดียมกราฟีน (3) แพลเลเดียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ | 9 |
| แผนภาพที่ 1.10 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา | 9 |
| แผนภาพที่ 1.11 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา | 10 |
| แผนภาพที่ 2.1 แสดงการเตรียมกราฟีนออกไซด์จากแกรไฟต์ด้วยวิธีการตัดแปลงจากฮัมเมอร์ | 14 |
| แผนภาพที่ 2.2 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 | 14 |
| แผนภาพที่ 2.3 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 | 15 |
| แผนภาพที่ 2.4 แสดงการติดพาราฟินลีนไคเอมีนลงบนกราฟีนออกไซด์ | 15 |
| แผนภาพที่ 2.5 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินลีนไคเอมีน | 16 |
| แผนภาพที่ 2.6 แสดงปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระโดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-ไอโอดิแอนนิโซล | 16 |
| แผนภาพที่ 3.1 แสดงความเข้มข้นของสารมาตรฐานและค่าสัญญาณ | 26 |
| แผนภาพที่ 3.2 แสดงสมการปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ | 27 |
| แผนภาพที่ 3.3 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-GO1 และ Pd-GO2 | 30 |
| แผนภาพที่ 3.4 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-fn-GO | 30 |
| แผนภาพที่ 3.5 กราฟแสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาในแต่ละครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา | 31 |

สารบัญตาราง

| | |
|---|----|
| ตารางที่ 1.1 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและปริมาณแพลเลเดียมที่ใช้ในปฏิกิริยา | 5 |
| ตารางที่ 1.2 ตารางแสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ที่แต่ละอุณหภูมิ | 7 |
| ตารางที่ 3.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของสาร | 18 |
| ตารางที่ 3.2 แสดงค่า Raman shift และค่า I_D / I_G ของสารต่าง ๆ | 21 |
| ตารางที่ 3.3 แสดงร้อยละการเข้าติดของแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา | 26 |
| ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาซูซูกิ-มियाอูระ | 27 |



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ



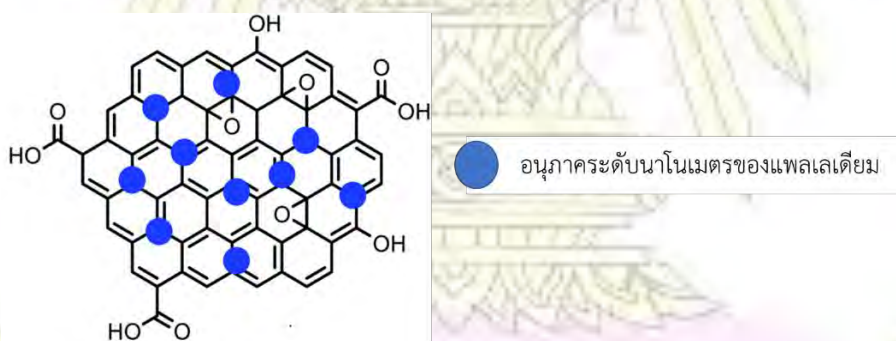
| | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| CDCl_3 | Deuterated chloroform |
| CH_2Cl_2 | Dichloromethane |
| GO | Graphene oxide |
| fn-GO | Functionalized graphene oxide |
| $^1\text{H NMR}$ | Proton nuclear magnetic resonance |
| IL | Ionic liquid |
| J | Coupling constant |
| K_2CO_3 | Potassium carbonate |
| Pd | Palladium |
| $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ | Palladium(II)acetate |
| NHC | Nitrogen heterocyclic carbene |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ (Suzuki-Miyaura reaction) เป็นหนึ่งในปฏิกิริยาคู่ควบของคาร์บอน (carbon cross-coupling) ซึ่งถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางในวงการอุตสาหกรรม เนื่องด้วยปฏิกิริยานี้สามารถใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบไบแอริล (biaryl) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้นิยมนำไปใช้เป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ในการสังเคราะห์สารที่สำคัญอื่น ๆ เช่น ยา, สารตั้งต้นในอุตสาหกรรม และผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ (natural product) เป็นต้น¹ โดยเริ่มแรกในการเร่งปฏิกิริยาจะใช้ตัวเร่งแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) เพราะทำให้ผลการทดลองที่ดีและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง รวมไปถึงมีความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยา แต่มีข้อเสียคือการแยกออกจากปฏิกิริยาทำได้ยากจึงไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ส่งผลให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายและเพิ่มปริมาณของเสียที่เป็นโลหะหนักสู่สิ่งแวดล้อมส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศ นักวิจัยจึงหันมาสนใจศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แทนโดยมักนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปติดอยู่บนวัสดุรองรับทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับปฏิกิริยา จึงสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและนำกลับมาใช้ใหม่ได้² ตัวอย่างของวัสดุรองรับที่มีการใช้กัน ได้แก่ พอลิเมอร์ (polymer)³ ซีโอไลต์ (zeolite)⁴ ของเหลวไอออนิก (ionic liquid)⁵ และกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide) เป็นต้น



รูปที่ 1.1 แสดงอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนแผ่นกราฟีนออกไซด์

กราฟีนออกไซด์เป็นวัสดุรองรับที่น่าสนใจที่ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโดยจุดเด่น ของกราฟีนออกไซด์นั้นคือ เป็นวัสดุที่สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย ใช้ต้นทุนในการสังเคราะห์ถูก ยิ่งไปกว่านั้นยังมีงานวิจัยก่อนหน้านี้เป็นจำนวนมากได้นำกราฟีนออกไซด์มาใช้เป็นวัสดุรองรับอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ เช่น ทอง (Au)⁶, เหล็กออกไซด์ (Fe₃O₄) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)⁷ เป็นต้น เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ซึ่งผลการทดลองที่ได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ต่อมาจึงได้มีการนำ

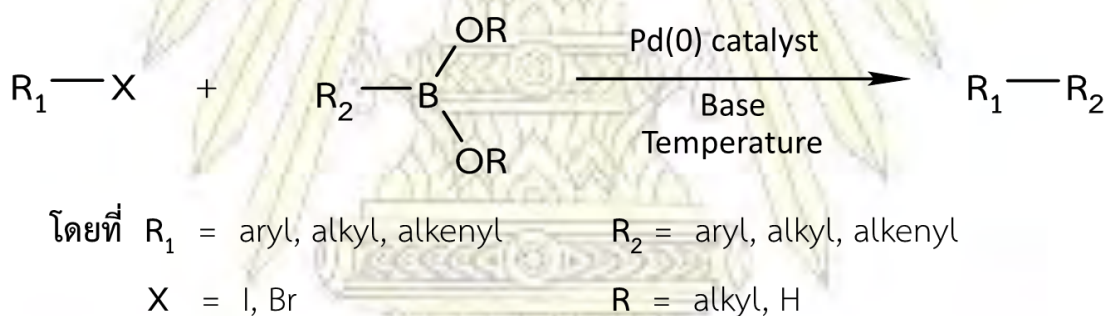
กราฟีนออกไซด์มาเป็นตัวรองรับอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ควบของคาร์บอน (carbon-carbon cross coupling) ได้แก่ ปฏิกิริยาเฮค (Heck reaction)⁵ ปฏิกิริยาโซโนกาชิระ⁶ (Sonogashira reaction) ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ (Suzuki-Miyaura reaction) เป็นต้น

ดังนั้นจากที่กล่าวมาในข้างต้นในงานวิจัยนี้จะทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระโดยการลดขนาดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่ติดบนกราฟีนออกไซด์และควบคุมอนุภาคไม่ให้เกิดการรวมตัวกัน รวมไปถึงเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ ทำให้ได้ผลผลิตร้อยละ (% yield) ของผลิตภัณฑ์สูงขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ซ้ำได้มากขึ้น

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

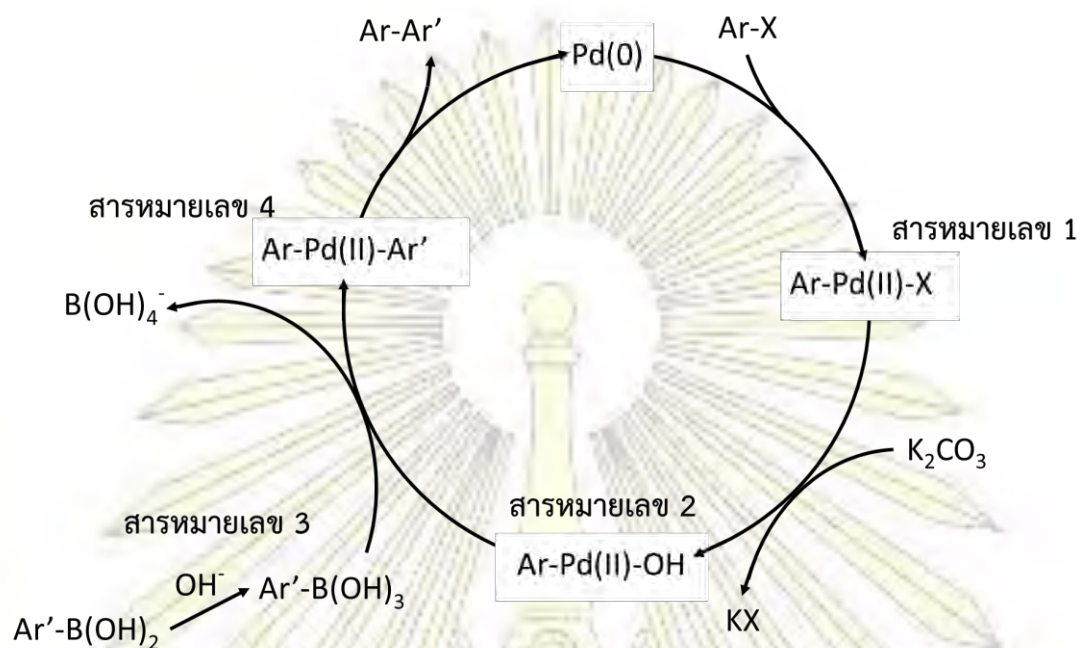
ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ⁹ เป็นปฏิกิริยาระหว่างออร์แกโนเฮไลด์ (organohalide) และออร์แกโนโบเรน (organoborane) โดยใช้แพลเลเดียมที่มีเลขออกซิเดชัน 0 หรือแพลเลเดียมที่มีเลขออกซิเดชัน +2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสร้างพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนของ 2 โมเลกุล ณ ตำแหน่งที่เกิดการหลุดออกของเฮไลด์และโบเรนได้เป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.1



แผนภาพที่ 1.1 แสดงปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

ปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ จะเกิดผ่านกลไกที่มี 3 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกคือ Oxidative addition โดยจะเกิดการแตกกันของพันธะระหว่างแฮลิเจนและเฮไลด์ แล้วจะเกิดการสร้างพันธะระหว่างแพลเลเดียมกับแฮลิเจนจะเข้าไปตั้งหมู่เฮไลด์ออกและสร้างพันธะกับออร์แกโนแพลเลเดียมได้เป็นสารมัธยันตร์ (สารและเฮไลด์ได้เป็นสารออร์แกโนแพลเลเดียมที่มีเลขออกซิเดชัน +2 (สารหมายเลข 1) ต่อมาเบสในตัวทำละลายหมายเลข 2) ขั้นตอนถัดมาคือ transmetalation โดยสารหมายเลข 2 จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อนของแฮลิเจนโบรอน (สารหมายเลข 3) ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของแพลเลเดียม (สารหมายเลข 4) และขั้นตอนสุดท้าย Reductive elimination แฮลิเจนทั้ง 2

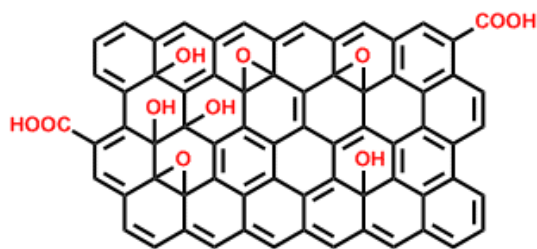
ตัวหลุดออกจากแพลเลเดียมแล้วเกิดการสร้างพันธะกันได้เป็น coupled product (สารหมายเลข 5) และแพลเลเดียมจะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก +2 กลายเป็น 0 ดังแผนภาพที่ 1.2



แผนภาพที่ 1.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

1.2.2 กราฟีนออกไซด์

กราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO) คือ แผ่นกราฟีนที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกไซด์, อีพอกไซด์, คาร์บอนิล และคาร์บอกซิล¹⁰ ซึ่งมีสมบัติที่สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีกว่าแกรไฟต์ช่วยให้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น เมื่อรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวกราฟีนออกไซด์จะลดจำนวนลงส่งผลให้ความสามารถในการกระจายตัวในน้ำลดลงเมื่อนำไปใช้งาน ทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายขึ้น กราฟีนออกไซด์มีพื้นที่ผิวใน 2 มิติขนาดใหญ่ มีความเสถียรเชิงเคมีสูง ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้และมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่ายและต้นทุนไม่สูงด้วยการนำผงกราฟไฟต์มาเตรียมด้วยกระบวนการที่ดัดแปลงจากวิธีของฮัมเมอร์¹¹ (modified Hummers' method) โดยการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) และสารละลายเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก (conc. H_2SO_4) เพื่อออกซิไดซ์ผงแกรไฟต์ให้กลายเป็นกราฟีนออกไซด์ ด้วยเหตุนี้กราฟีนออกไซด์จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบิวิวิพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เช่น ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (ORR)¹² ปฏิกิริยารีดักชันของ 4-nitrophenol¹³ เป็นต้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนวัสดุรองรับกราฟีนออกไซด์ยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำ (reusability) ได้อีกหลายครั้ง

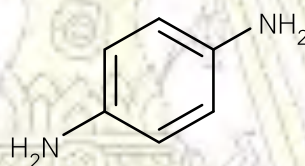


รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือ สารที่เติมลงไปในตัวปฏิกิริยาเพื่อให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น โดยที่เมื่อสิ้นสุดการเร่งปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับปฏิกิริยา โดยในงานนี้ได้ใช้อุณหภูมิระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่ถูกติดอยู่บนกราฟีนออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.4 พาราฟีนิลีนไดเอมีน (*p*-Phenylenediamine)



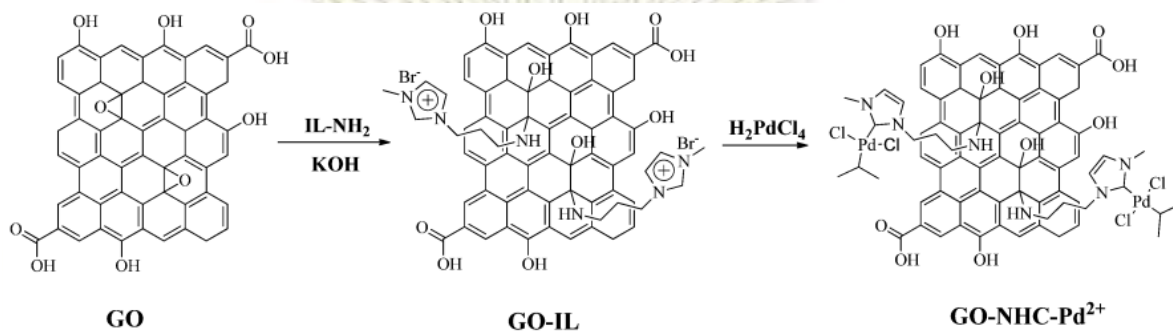
รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของ *p*-phenylenediamine

เป็นสารเคมีที่มีสีของผลึกเป็นสีขาวหรือแดงจะมีสีเข้มขึ้นเมื่อสัมผัสกับอากาศ โดยปกติแล้วพาราฟีนิลีนไดเอมีนจะนำมาใช้เป็นน้ำยาเปลี่ยนสีผมโดยใช้คู่กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มักเป็นสารที่ทำให้เกิดอาการระคายเคืองและอาจเป็นสารก่อมะเร็ง¹⁴

เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของพาราฟีนิลีนไดเอมีนพบว่า มีไนโตรเจนจากเอมีนปฐมภูมิ (primary amine) ในโครงสร้างถึง 2 ตำแหน่ง ซึ่งเอมีนสามารถติดบนผิวกราฟีนออกไซด์ได้ง่ายด้วยการทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์ (epoxide ring opening) แล้วจะเกิดการสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างไนโตรเจนกับคาร์บอนบนกราฟีนออกไซด์ และที่สำคัญไนโตรเจนยังช่วยเพิ่มความเสถียรภาพของอนุภาคแพลเลเดียมขนาดนาโนทำให้อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมสามารถยึดติดบนผิวกราฟีนออกไซด์ได้ดีขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงนำสารชนิดนี้มาติดลงบนผิวกราฟีนออกไซด์ โดยเอมีนตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งจะติดกับกราฟีนออกไซด์ ส่วนเอมีนอีกตำแหน่งที่อยู่ในตำแหน่งพารากันจะทำหน้าที่ ช่วยเพิ่มความเสถียรให้อนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียม¹⁵⁻¹⁶

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2013 ทีมวิจัยของ Ningzhao Shang จากประเทศญี่ปุ่น¹⁷ ได้เติมหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บอน (GO-IL) เพื่อใช้เป็นวัสดุรองรับแพลเลเดียมไอออนเพื่อทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ไนโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บอน (GO-NHC-IL)



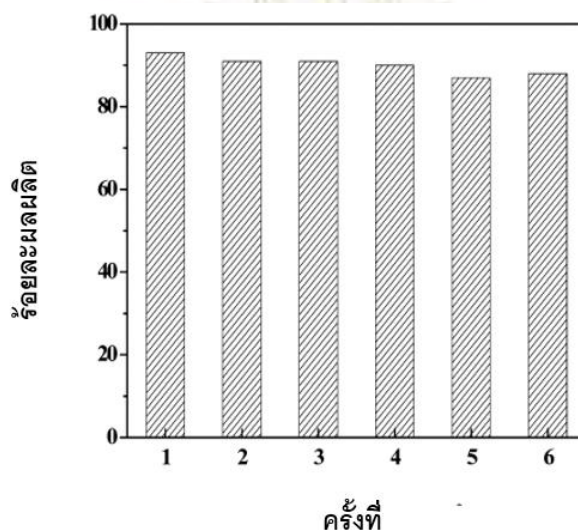
แผนภาพที่ 1.3 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ไนโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บอน

ผู้ทดลองได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระโดยใช้สารตั้งต้นเป็นโบรมобенซีน และกรดฟีนิลโบโรนิก เพื่อทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยปรับร้อยละของปริมาณแพลเลเดียมที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยวิธีอื่น พบว่าการเตรียมด้วยวิธีนี้ให้ผลผลิตร้อยละสูงถึง 92% ซึ่งมากกว่าวิธีอื่น ๆ

ตารางที่ 1.1 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและปริมาณแพลเลเดียมที่ใช้ในปฏิกิริยา

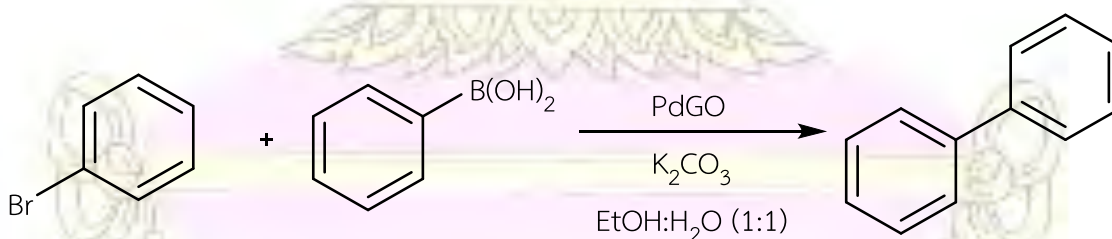
| ลำดับที่ | ตัวเร่งปฏิกิริยา | ปริมาณแพลเลเดียม (ร้อยละโดยโมล) | ร้อยละผลผลิต |
|----------|--|---------------------------------|--------------|
| 1 | GO-Pd ²⁺ | 0.25 | 90 |
| 2 | G-NHC-Pd ⁰ -Vc | 0.25 | 92 |
| 3 | G-NHC-Pd ⁰ -N ₂ H ₄ | 0.25 | 77 |
| 4 | Pd/C | 0.25 | 92 |
| 5 | Pd/C | 0.125 | 83 |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

ยิ่งไปกว่านั้นผู้ทดลองได้ทำการทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้ทำการทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวน 6 ครั้ง ซึ่งพบว่าผลผลิตร้อยละของปฏิกิริยาที่ได้ยังคงมากกว่า 80% ในทุก ๆ ครั้ง



แผนภาพที่ 1.4 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ในโตรเจนเฮเทอโรไซคลิกคาร์บิน

ในปี ค.ศ. 2014 มีทีมงานวิจัยของ Shun-ichi Yamamoto จากประเทศญี่ปุ่น¹⁸ ได้ทำการเตรียมอนุภาคแพลเลเดียมระดับนาโนเมตรบนกราฟีนออกไซด์ที่ได้จากวิธีการดัดแปลงของฮัมเมอร์ (modified Hummers' method) จากนั้นได้นำอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมติดลงไปบนแผ่นกราฟีนออกไซด์โดยการรีดิวซ์แพลเลเดียมแอสซิเตตด้วยเอทานอล ผู้ทดลองได้ทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 3 อุณหภูมิ ได้แก่ ที่อุณหภูมิห้อง ที่ 60 °C และ ที่ 100 °C จนได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ที่มีปริมาณแพลเลเดียมบนตัวเร่ง 0.01 % แล้วจึงนำไปทดสอบด้วยปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ โดยการใช้สารตั้งต้นเป็นโบโรโมเบนซีนและกรดฟีนิลโบโรนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง



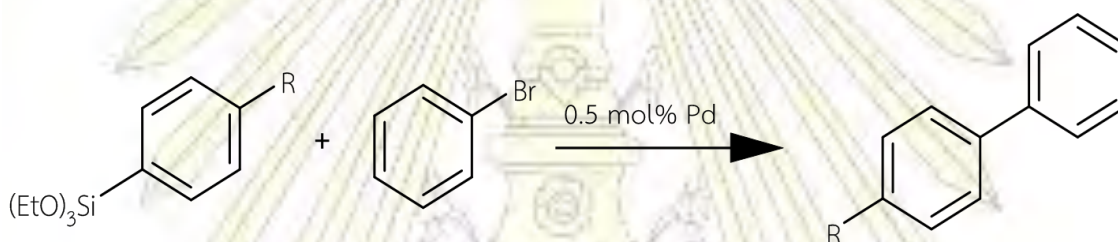
แผนภาพที่ 1.5 แสดงปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระที่ผู้ทดลองใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60 °C จะให้ผลผลิตร้อยละ (% yield) สูงที่สุดตามด้วยที่อุณหภูมิห้อง และที่ 100 °C ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ตารางแสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ที่แต่ละอุณหภูมิ

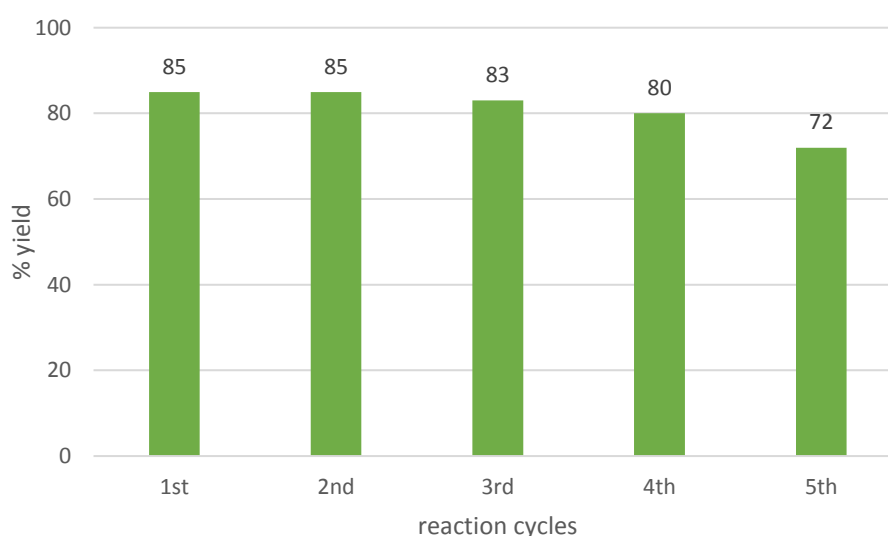
| ลำดับ | ตัวเร่งปฏิกิริยา | ร้อยละผลผลิต |
|-------|--|--------------|
| 1 | แพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ เตรียมที่อุณหภูมิห้อง | 50 |
| 2 | แพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ เตรียมที่อุณหภูมิ 60 °C | 66 |
| 3 | แพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ เตรียมที่อุณหภูมิ 100 °C | 4 |

ในปี ค.ศ. 2015 ทีมวิจัยของ Sadegh Rostamnia จากประเทศอิหร่าน¹⁹ ได้นำกราฟีนออกไซด์เพื่อใช้เป็นวัสดุรองรับแพลเลเดียม โดยที่เติม P-123 ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวมาประยุกต์ใช้ ช่วยให้แผ่นกราฟีนออกไซด์แยกชั้นกันได้ดียิ่งขึ้น เพื่อทำให้มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการใช้งานมากขึ้น และยังได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง ไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อนำมาเร่งปฏิกิริยาฮิยามะ (Hiyama cross-coupling reaction) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไตรเอทอกซีฟีนิลไซเลนและแอริลโบรไมด์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.6



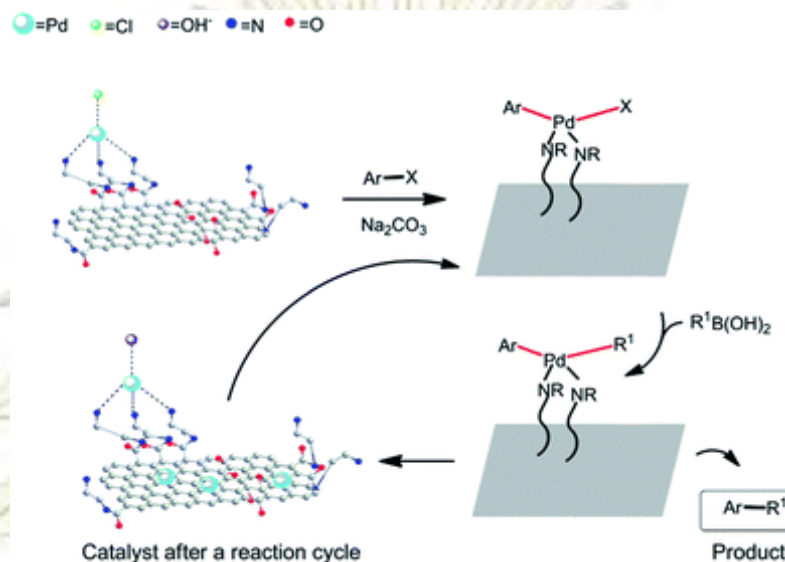
แผนภาพที่ 1.6 แสดงสมการปฏิกิริยาฮิยามะที่ผู้ทดลองใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดีและสามารถใช้ซ้ำได้ถึง 5 ครั้ง โดยที่ยังให้ร้อยละผลผลิตที่สูงมากกว่า 70 % ทุกครั้ง



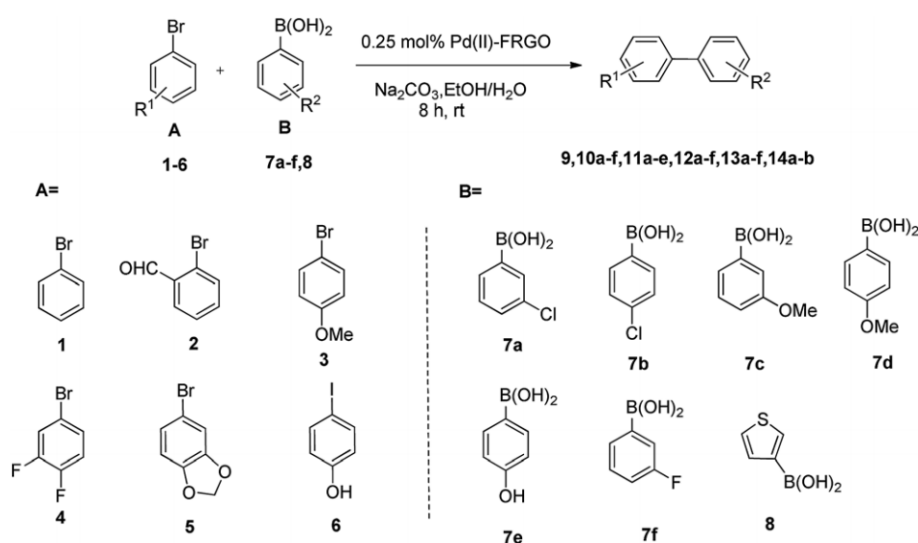
แผนภาพที่ 1.7 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ P-123

ในปี ค.ศ. 2015 ทีมวิจัยของ Sheng Wang จากประเทศจีน²⁰ ได้ทำการเติมหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนโพรพิลอีเทน 1,2 ไดเอมีน แล้วรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรต



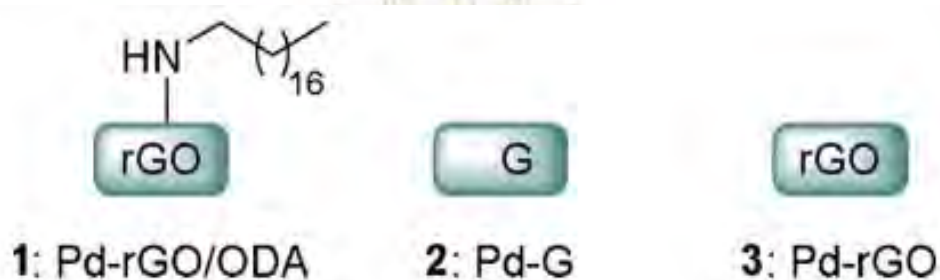
แผนภาพที่ 1.8 แสดงการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และการเกิดผลิตภัณฑ์

เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้ว ผู้วิจัยได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทดสอบกับปฏิกิริยาซูกูกิ-มียาอูระโดยทำการปรับเปลี่ยนรูปแบบสารตั้งต้นทั้งอแกโนเฮไลด์และอแกโนโบเรนเพื่อดูผลจากหมู่ให้หรือหมู่ดึงอิเล็กตรอนและหมู่หลุดออกในอแกโนเฮไลด์และอแกโนโบเรน โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ดังภาพที่ 1.8 จากผลการทดลองพบว่าถ้าสารตั้งต้นเป็น 4-โบรมอแอนิโซล (สาร 3) และกรดโบรอนิก (สาร 7e) ได้ร้อยละผลผลิตสูงที่สุด



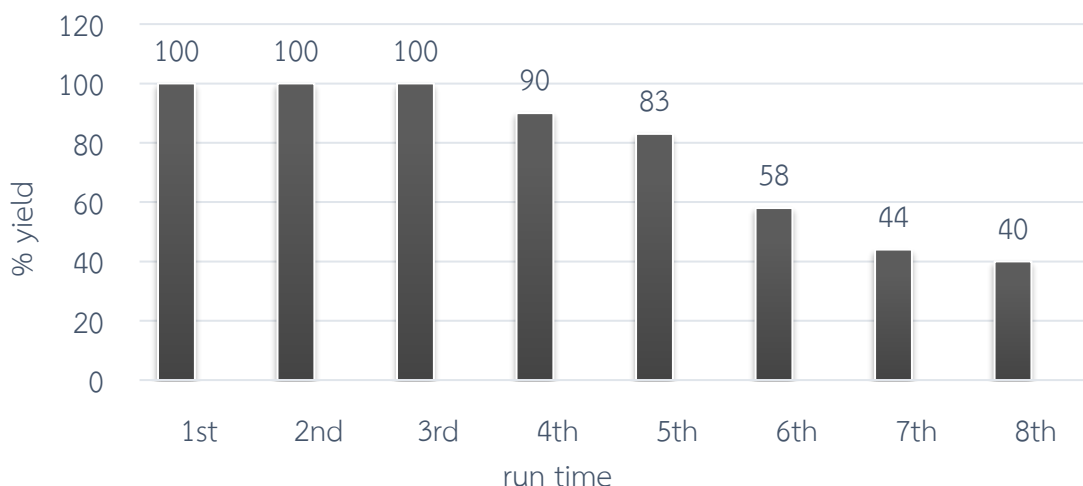
รูปที่ 1.4 แสดงรูปแบบของสารตั้งต้นที่ผู้วิจัยเปลี่ยนแปลง

ในปี ค.ศ. 2015 ทีมวิจัยของ Melania Gomez-Martinez จากประเทศสเปน²¹ ได้นำอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมติดบน ออกตะเดซิลเอมีนรีติวซ์กราฟีนออกไซด์ กราฟีนและรีติวซ์กราฟีนออกไซด์ ตามลำดับ โดยมีปริมาณแพลเลเดียมร้อยละ 0.1 โดยมวล



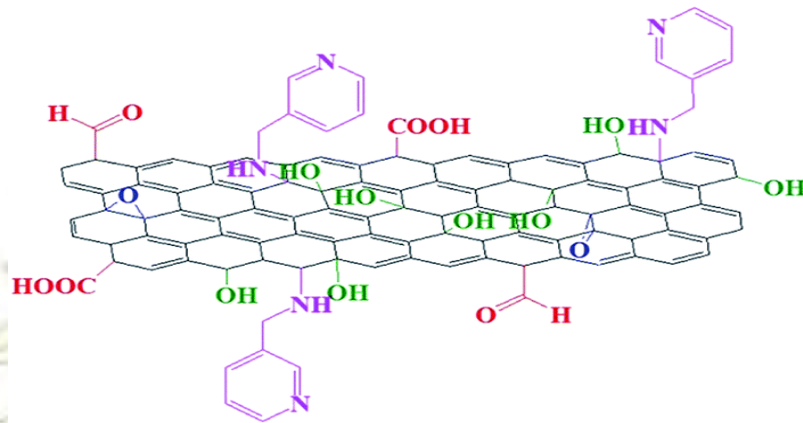
แผนภาพที่ 1.9 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด (1) แพลเลเดียมรีติวซ์กราฟีนออกไซด์ ออกตะเดซิลเอมีน (2) แพลเลเดียมกราฟีน (3) แพลเลเดียมรีติวซ์กราฟีนออกไซด์

เมื่อทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระโดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-โบรมอานีโซลและกรดฟีนิลโบโรนิก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนให้ร้อยละของผลผลิตสูงที่สุด ตามด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ ผู้ทดลองได้ศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมกราฟีนโดยทำการทดสอบทั้งหมด 8 ครั้ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ซ้ำได้ถึง 5 ครั้งโดยให้ร้อยละผลผลิตมากกว่า 80% ดังแผนภาพที่ 1.9



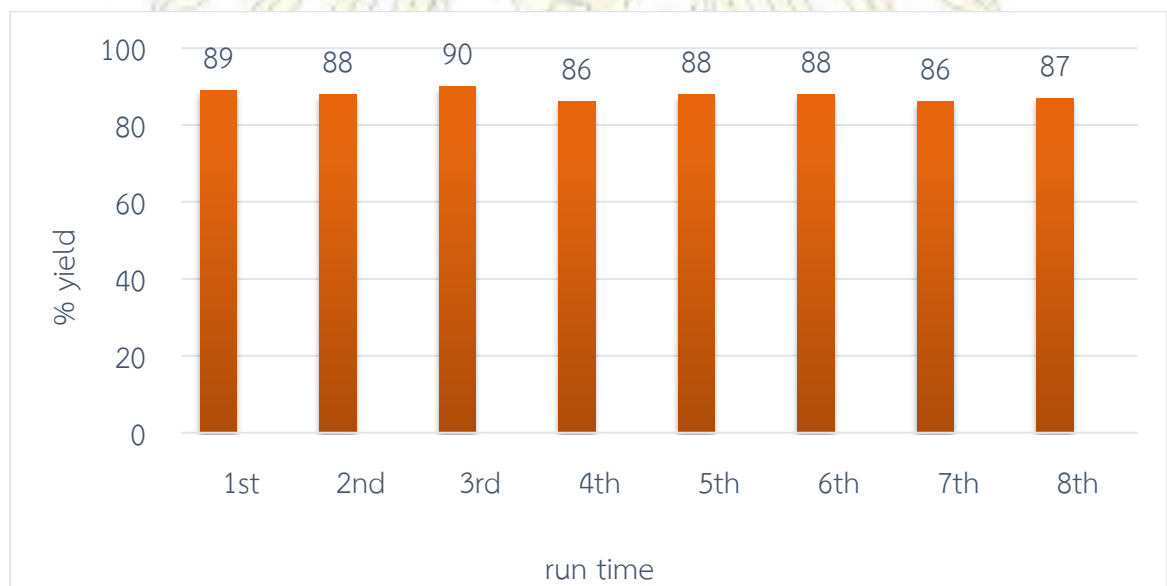
แผนภาพที่ 1.10 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี 2015 ทีมวิจัยของ Jafar Hoseini จากประเทศอิหร่าน¹ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วย 3-(aminomethyl)pyridine แบบฟิล์มบางโดยการเตรียม ที่ชั้นรอยต่อระหว่างชั้นน้ำและชั้นโทลูอีน โดยตัวเร่งที่ได้นำไปใช้เร่งปฏิกิริยาชูซูกิ-มียาอูระ



รูปที่ 1.5 แสดงกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วย 3-aminomethylpyridine

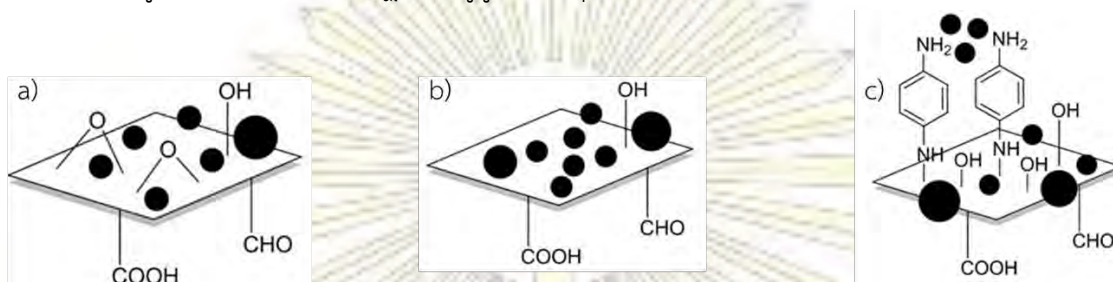
พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถนำไปเร่งปฏิกิริยาชูซูกิ-มียาอูระได้โดยใช้สารตั้งต้น เป็นโบรโมเบนซีนและกรดฟีนิลโบโรนิก โดยที่สามารถใช้ซ้ำได้ถึง 8 ครั้งโดยที่ร้อยละผลผลิตในแต่ละ ครั้งเกิน 80 %



แผนภาพที่ 1.11 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.4.1 เพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมไปติดบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน
- 1.4.2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่กราฟีนออกไซด์มีและไม่มีพาราฟีนิลีนไดเอมีนติดอยู่โดยการนำไปเร่งในปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ



รูปที่ 1.6 แสดงภาพโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเตรียมได้ a) Pd-GO1 b) Pd-GO2
c) Pd-fn-GO

1.5 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ
- 1.5.2 ศึกษาผลของไนโตรเจนในเอมีนที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ
- 1.5.3 ศึกษาผลของไนโตรเจนในเอมีนที่มีผลต่อความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ
- 1.5.4 ศึกษาผลจากหมู่ให้และหมู่ดึงอิเล็กตรอนที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา
- 1.5.5 ศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 สามารถนำกราฟีนออกไซด์มาเป็นวัสดุรองรับอนุภาคแพลเลเดียมขนาดนาโนได้
- 1.6.2 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบิวริ่งที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระมากขึ้น
- 1.6.3 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้ง

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 and Stirrer)
8. เครื่องให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง (Freeze Drying)
9. เครื่องซังไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง
10. เครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ (Vacuum drying)

2.1.2 สารเคมี

2.1.2.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา

1. ผงแกรไฟต์
2. โซเดียมไนเตรท
3. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
5. กรดซัลฟิวริก
6. กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์
7. แพลเลเดียมอะซีเตท
8. กรดฟอร์มิก
9. พาราฟีนีลีนไดเอมีน
10. โซเดียมไฮดรอกไซด์
11. 4-ไอโอดอานีโซล

12. กรดฟีนิลโบโรนิก
13. โพลีแซลไซม์คาร์บอนเนต

2.1.2.2 ตัวทำละลาย

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

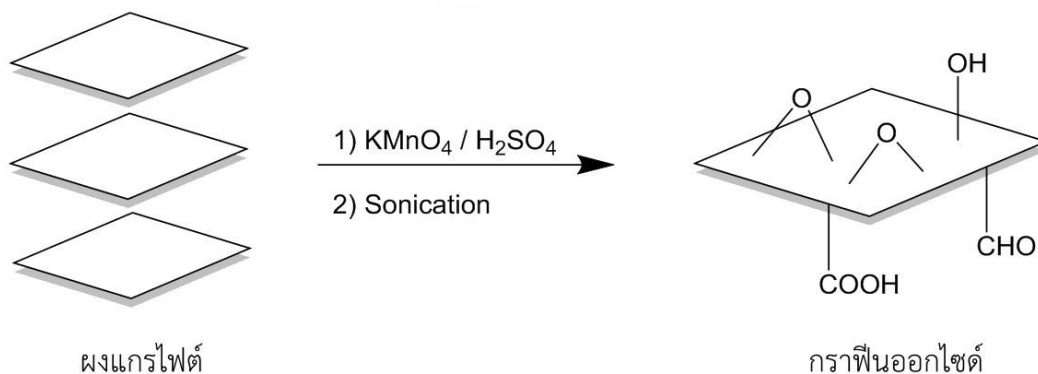
2.1.2.3 สารอื่นๆ

1. น้ำปราศจากไอออน
2. แอซีโตน
3. สารละลายปิรันยา
4. น้ำแข็งแห้ง
5. กรดกัดทอง
6. โพลีแซลไซม์โบรไมด์
7. โซเดียมซัลเฟต

2.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

ซึ่งผงแกรไฟต์ (graphite powder) ปริมาณ 5 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำเดียมไนเตรท (NaNO_3) 2.5 กรัม ตามด้วยสารละลายเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก (Concentrated H_2SO_4) 100 มิลลิลิตร ทำการคนเป็นเวลา 15 นาที ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก เมื่อกวนเสร็จนำบีกเกอร์ไปแช่ในอ่างน้ำแข็งซึ่งวางอยู่บนเครื่องกวนแม่เหล็ก แล้วค่อยๆเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ลงไปจำนวน 15 กรัม เมื่อเติมเสร็จแล้วให้ตั้งทิ้งไว้ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง ต่อจากนั้นนำบีกเกอร์ที่บรรจุสารออกมาจากอ่างน้ำแข็ง นำไปวางไว้บนเครื่องกวนแม่เหล็กเพื่อให้เครื่องกวนต่อไป แล้วเติมด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตอีก 15 กรัม ใช้แท่งแก้วในการช่วยคนปฏิกิริยาด้านบนเพื่อให้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตทำปฏิกิริยาอย่างทั่วถึง สารที่ได้จะมีลักษณะที่มีความหนืดคล้ายกับกาวต่อจากนั้นเตรียมน้ำแข็งมาจำนวน 500 กรัมใส่ในบีกเกอร์ขนาด 1 ลิตร แล้วนำสารที่เตรียมได้ก่อนหน้านั้นเทลงไปในบีกเกอร์น้ำแข็งและทำการกวนบนเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า นำสารที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อแยกตะกอนเป็นเวลา 10 นาที ที่ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที นำตะกอนที่ก้นหลอดมาล้างด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยมวล ต่อจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อแยกตะกอนเป็นเวลา 10 นาที ที่ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที นำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วจึงนำไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อแยกตะกอนอีกครั้งด้วยเวลาและความเร็วที่เท่าเดิม แล้วนำตะกอนที่ได้ไป

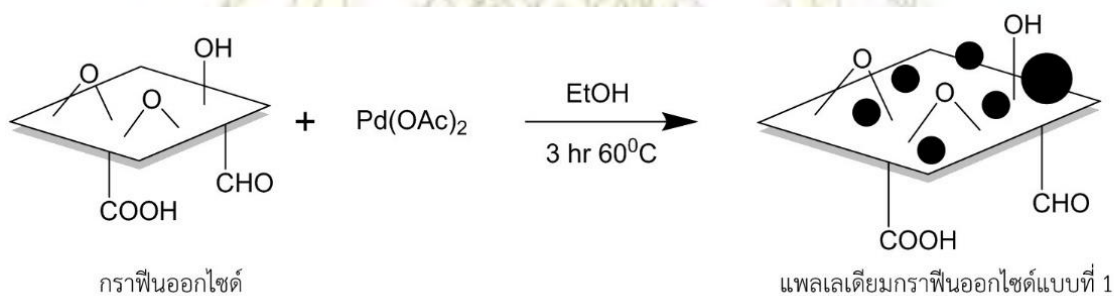
กระจายในน้ำปราศจากไอออนและทำการลดความเป็นกรดด้วยการนำไปไดอะไลซิส (Dialysis) จนได้ pH=7 แล้วนำไปทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง¹¹



แผนภาพที่ 2.1 แสดงการเตรียมกราฟีนออกไซด์จากแกรไฟต์ด้วยวิธีการดัดแปลงจากฮัมเมอร์

2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 (Pd-GO1)

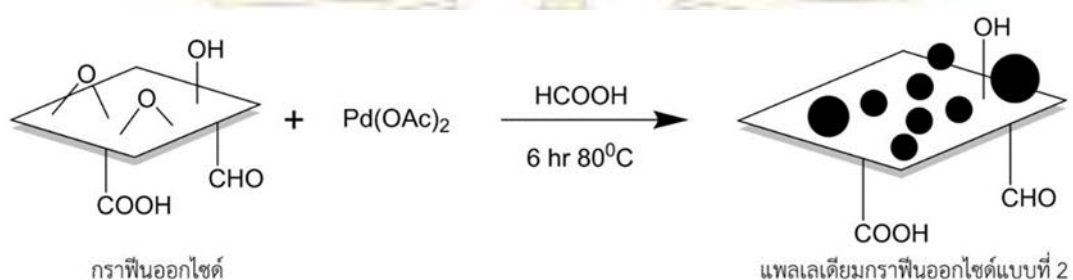
ซึ่งแพลเลเดียมอะซิเตต ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) จำนวน 3.0 มิลลิกรัม โดยนำไปเติมลงในสารละลายกราฟีนออกไซด์จำนวน 20 มิลลิกรัม ที่กระจายตัวในน้ำ 20 มิลลิลิตร ที่นำไปทำการโซนิเคตแล้วต่อจากนั้นนำไปเติมด้วยเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 20 มิลลิลิตร¹⁸ ต่อจากนั้นนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารที่ได้ไปล้างเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ออกด้วยการไปทำการไดอะไลซิสเป็นเวลา 2 วัน และนำสารละลายไประเหิดตัวทำละลายออก ด้วยการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง (freeze drying)



แผนภาพที่ 2.2 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1

2.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 (Pd-GO2)

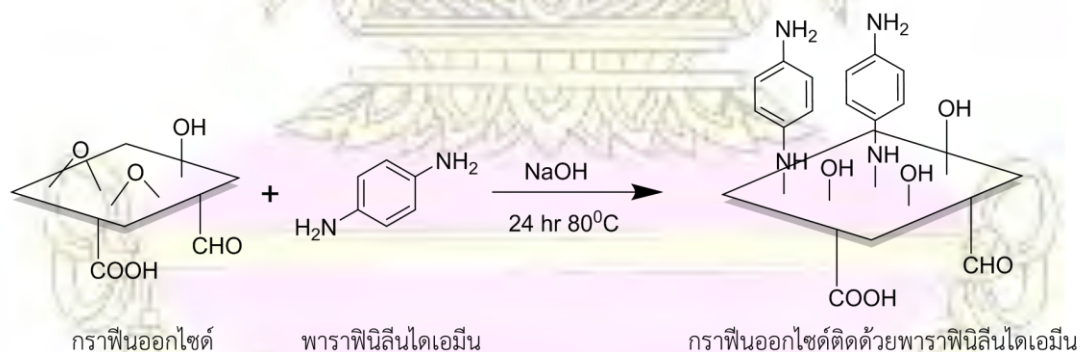
ซึ่งแพลเลเดียมอะซีเตตจำนวน 3.0 มิลลิกรัม โดยนำไปเติมลงกราฟีนออกไซด์ 40 มิลลิกรัม ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ 20 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมกรดฟอร์มิก (HCOOH) 2 มิลลิลิตร²² นำไปกวน และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบ 6 ชั่วโมง นำสารทั้งหมดไปล้างกรดฟอร์มิกที่เหลือนอกด้วยการนำไปไดอะไลซิสเป็นเวลา 2 วัน จนมีค่า pH ประมาณ 7 โดยสังเกตค่า pH โดยการใช้นิวเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์วัดค่า pH ของน้ำที่ใช้ในการไดอะไลซิส ต่อจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำให้แห้งโดยการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง (freeze drying)



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2

2.5 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟีนิลไดเอมีน (fn-GO)

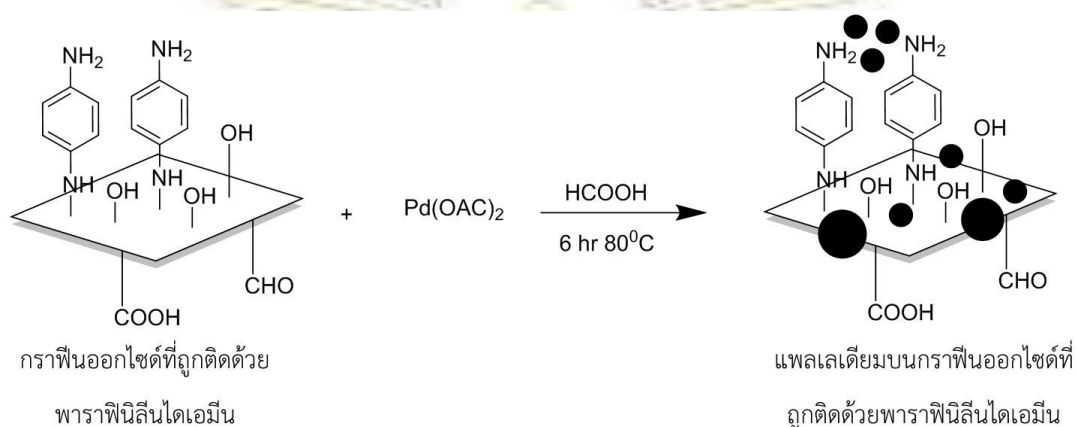
ซึ่งพาราฟีนิลไดเอมีน 2.2 มิลลิกรัม ซึ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 20 มิลลิกรัม นำไปเติมลงในกราฟีนออกไซด์ 20 มิลลิกรัมที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ 40 มิลลิลิตรในขวดก้นกลม ต่อจากนั้นไปทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำให้สารตัวอย่างเป็นกลางโดยการไดอะไลซิส และกำจัดตัวทำละลายด้วยการทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็ง (freeze drying)



แผนภาพที่ 2.4 แสดงการติดพาราฟีนิลไดเอมีนลงบนกราฟีนออกไซด์

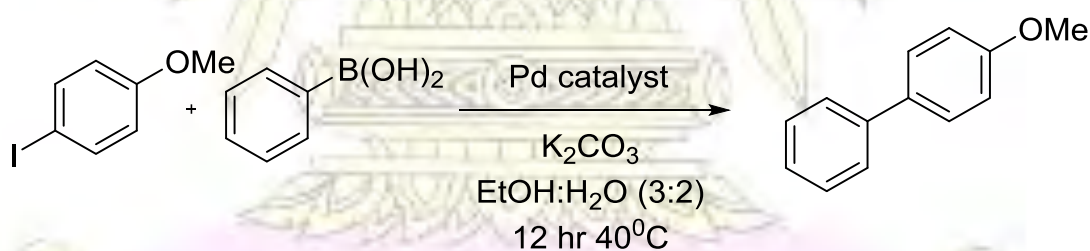
2.6 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ติดด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (Pd-fn-GO)

ซึ่งแพลเลเดียมอะซีเตตจำนวน 3.0 มิลลิกรัม โดยนำไปเติมลงกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน 40 มิลลิกรัม ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ 20 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมกรดฟอร์มิกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร นำไปกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบ 6 ชั่วโมง นำสารทั้งหมดไปล้างกรดฟอร์มิกที่เหลือออกด้วยการนำไปไดอะไลซิสเป็นเวลา 2 วัน จนมีค่า pH ประมาณ 7 และกำจัดตัวทำละลายด้วยการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (freeze drying)



แผนภาพที่ 2.5 แสดงการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ติดด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน

2.7 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ



แผนภาพที่ 2.6 แสดงปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระโดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-ไอโอดอานนิโซล

4-ไอโอดอานนิโซล (IC₆H₄OMe) 50 มิลลิกรัม (0.2 มิลลิโมล) กรดฟีนิลโบโรนิก (C₆H₅B(OH)₂) 42 มิลลิกรัม (0.3 มิลลิโมล) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K₂CO₃) 90 มิลลิกรัม (0.6 มิลลิโมล) ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่เตรียมได้ 3.9 มิลลิกรัม ละลายในสารละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำในอัตราส่วน 3:2 โดยปริมาตร ปริมาณ 6 มิลลิลิตร ในหลอดทดลองนำไปกวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาให้นำหลอดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไปปั่นเหวี่ยง

(centrifuge) เป็นเวลา 20 นาที ด้วยความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากตัวทำละลาย ใช้หลอดหยดดูดชั้นของเหลวออกโดยไม่ให้มีตัวเร่งปฏิกิริยาติดขึ้นมาแล้วนำไปใส่ในขวดรูปชมพู่ ดูดจนเหลือของเหลวน้อยที่สุดต่อจากนั้นล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวทำละลายชนิดเดียวกันกับที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาปริมาตร 6 มิลลิลิตร ต่อจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงอีกรอบเป็นเวลา 20 นาที ด้วยความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที ดูดชั้นของเหลวออกโดยไม่ให้มีตัวเร่งปฏิกิริยาติดขึ้นมา ทำวิธีเดิมซ้ำอีก 1 รอบ เมื่อเสร็จแล้วส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานำไปทำให้แห้งด้วยเครื่องทำให้แห้งด้วยระบบสุญญากาศ (vacuum dry) ส่วนชั้นของเหลวที่เก็บได้นำไปเติมไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ลงไปในขวดรูปชมพู่ที่มีของเหลวที่ดูดได้ก่อนหน้านี้ นำของเหลวที่ได้ทั้งหมดเทใส่กรวยแยกเพื่อทำการสกัดผลิตภัณฑ์ออกมาจากน้ำ แยกชั้นไดคลอโรมีเทนซึ่งอยู่ชั้นล่าง และกำจัดความชื้นด้วยโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) หลังจากนั้นระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (rotary evaporator) จะได้ผงของแข็งสีขาว หากในกรณีที่ได้เป็นผลึกสีขาวที่มีรูปร่างคล้ายเข็มให้นำไปไปดูดความชื้นเพิ่มด้วยเครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ (vacuum dry) นำไปเติมคลอโรฟอร์มดี (CDCl_3) เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ผลิตภัณฑ์

2.8 การทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แห้งแล้วมาใช้ต่อไปโดยการเติมสารตั้งต้นต่าง ๆ ในปริมาณที่เท่ากันและทำตามข้อ 2.7 ต่อจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แล้ววัดผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์

2.9 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับหาปริมาณการเข้าติดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES

เตรียมสารตัวอย่างปริมาตร 25 มิลลิลิตร ด้วยขวดปรับปริมาตรโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปชั่งน้ำหนักจำนวน 10 มิลลิกรัม จดบันทึกน้ำหนักที่ได้ แล้วนำไปย่อยโดยการหยดโดยการเติมกรดกัดทอง 0.5 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อน 100 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง เมื่อเสร็จสิ้นนำสารที่ย่อยเสร็จแล้วไปกรองด้วยกระดาษกรอง แล้วปรับปริมาตรของสารละลายจนมีปริมาตรครบ 25 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายมาตรฐานของแพลเลเดียมความเข้มข้น 1, 5, 10, 15, 20 และ 25 ppm ปริมาตร 25 มิลลิลิตร จากสต็อกสารละลายมาตรฐาน (stock solution) แพลเลเดียมความเข้มข้น 1,000 ppm

บทที่ 3 วิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 ลักษณะทางกายภาพของสารต่าง ๆ

สารต่าง ๆ ที่เตรียมขึ้นมามีลักษณะทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 3.1 ดังนี้

ตารางที่ 3.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของสาร

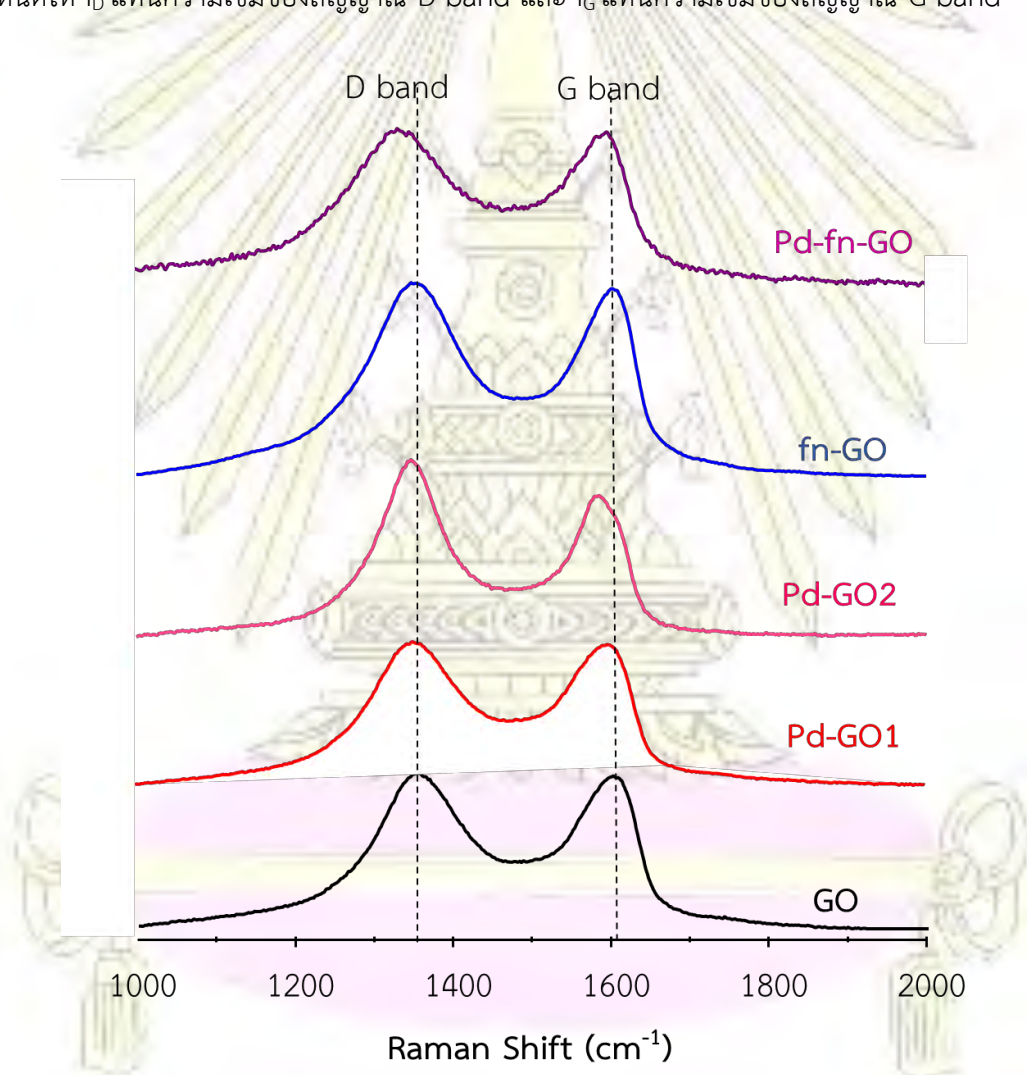
| สาร | ลักษณะทางกายภาพ | การกระจายตัวในน้ำ |
|---|---|---|
| ผงแกรไฟต์ (Graphite) |  ผงสีดำเข้ม เนื้อละเอียด น้ำหนักเบา | กระจายตัวในน้ำได้ไม่ดี ลอยอยู่บนชั้นน้ำ |
| กราฟีนออกไซด์ (GO) |  ผงสีน้ำตาลเข้ม เนื้อหยาบ น้ำหนักเบา | กระจายตัวในน้ำได้น้อย แต่สามารถใช้การ sonicate ช่วยให้กระจาย ตัวในน้ำได้ |
| อนุภาคแพลเลเดียม ขนาดนาโนบนกราฟีน ออกไซด์แบบที่ 1 (Pd-GO1) |  ผงสีดำ เนื้อหยาบ น้ำหนักเบา | สามารถกระจายตัวในน้ำ ได้ดีมาก ตกตะกอนยาก กว่า Pd-GO2 |

| สาร | ลักษณะทางกายภาพ | การกระจายตัวในน้ำ |
|---|---|--|
| อนุภาคแพลเลเดียม ขนาดนาโนบนกราฟีน ออกไซด์แบบที่ 2 (Pd-GO2) |  | เนื้อฟูคล้ายโฟม สีน้ำตาล เข้ม น้ำหนักเบา สามารถกระจายตัวในน้ำ ได้ดี ตกตะกอนง่ายกว่า Pd-GO1 |
| กราฟีนออกไซด์ที่ถูกติด ด้วยพาราฟีนิลีนไดเอมีน (fn-GO) |  | ผงละเอียดสีดำ น้ำหนักเบา กระจายตัวในน้ำได้ดีมาก |
| อนุภาคแพลเลเดียม ขนาดนาโนบนกราฟีน ออกไซด์ที่ติดด้วยพาราฟิ นิลีนไดเอมีน(Pd-fn-GO) |  | ผงละเอียดสีดำ น้ำหนักเบา กระจายตัวในน้ำได้ดีมาก |

จากตารางที่ 3.1 จะพบว่าสารต่าง ๆ ที่สามารถสังเคราะห์ได้พบว่ามีลักษณะร่วมกัน คือมีสีดำหรือน้ำตาลและมีน้ำหนักเบา เมื่อนำตัวเร่งทั้งสามชนิดที่เตรียมได้มาทดสอบการกระจายตัวในน้ำพบว่า Pd-fn-GO สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีที่สุด ตามมาด้วย Pd-GO1 และ Pd-GO2 ตามลำดับ เนื่องมาจากการที่ Pd-fn-GO มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนจากโครงสร้างของพาราฟีนิลีนไดเอมีนทำให้ตัวเร่งชนิดนี้สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี ตามมาด้วย Pd-GO1 ที่ถูกออกซิไดซ์หมู่ฟังก์ชันได้น้อยกว่าทำให้ยังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนอยู่ทำให้สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีกว่า Pd-GO2

3.1.2 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) นิยมใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอีกรูปต่าง ๆ ของธาตุคาร์บอน เทคนิคนี้สามารถบอกลักษณะโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมเมื่อทำการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยสภาวะต่างๆ เช่น ปริมาณตำหนิ (defect) เป็นต้นดังรูปที่ 3.1 โดยตำแหน่งของสัญญาณถูกรายงานเป็นค่า Raman shift โดยในกรณีของกราฟีนออกไซด์จะปรากฏ 2 พีกพิคที่สำคัญ ได้แก่ Defect band (D band) และ Graphitic band (G band) ที่ประมาณ 1368 cm^{-1} และ 1606 cm^{-1} ตามลำดับดังแสดงในตารางที่ 3.2 ทั้งนี้ D band สัมพันธ์กับปริมาณคาร์บอน sp^3 ซึ่งแสดงถึงตำหนิในโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ (เทียบกับกราฟีนที่ปราศจากตำหนิ) และ G band สัมพันธ์กับปริมาณคาร์บอน sp^2 ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์ของโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ (เทียบกับกราฟีนที่ปราศจากตำหนิ) กำหนดให้ I_D แทนความเข้มของสัญญาณ D band และ I_G แทนความเข้มของสัญญาณ G band



รูปที่ 3.1 แสดงสัญญาณ Raman spectra ของ GO, Pd-GO1, Pd-GO2, fn-GO และ Pd-fn-GO

ตารางที่ 3.2 แสดงค่า Raman shift และค่า I_D/I_G ของสารต่าง ๆ

| samples | Raman shift (cm^{-1}) | | I_D/I_G |
|----------|----------------------------------|--------|-----------|
| | D band | G band | |
| GO | 1368 | 1606 | 1.01 |
| Pd-GO1 | 1352 | 1599 | 1.06 |
| Pd-GO2 | 1348 | 1587 | 1.34 |
| fn-GO | 1348 | 1604 | 1.04 |
| Pd-fn-GO | 1354 | 1602 | 1.02 |

จากตารางที่ 3.1 พบว่า ค่า Raman shift (G band) ของกราฟีนออกไซด์ มีค่า 1606 cm^{-1} แต่เมื่อสังเกตเห็นค่า Raman shift ของสารที่เหลืออีก 4 ชนิด แพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 (Pd-GO1), แพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 (Pd-GO2), กราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีน (fn-GO) และแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีน (Pd-fn-GO) พบว่าเกิดการเลื่อนไปทางแดง (Red shift) เล็กน้อยอธิบายได้ว่าแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ชนิดที่ 1, แพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ชนิดที่ 2, กราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีนและแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีน เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างส่วนที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจน เช่น อีพอกไซด์ เนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยตัวรีดิวซ์ที่เติมลงไปตอนสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวของกราฟีนออกไซด์ทำให้พันธะของกราฟีนออกไซด์เปลี่ยนแปลงโดยเพิ่มปริมาณ C_{sp2} ที่เป็นแอโรมาติกทำให้พลังงานในการสั่นของโครงสร้างกราฟีนออกไซด์มีค่าที่น้อยลง ค่า Raman shift จึงลดลง^{23,24}

สัดส่วน I_D/I_G จากตารางที่ 3.2 สามารถบอกปริมาณตำหนิบนพื้นผิวของกราฟีนออกไซด์ได้ โดยถ้า I_D/I_G มีค่ามาก แสดงว่าสารนั้นมีปริมาณตำหนิบนพื้นผิวมากกว่าตารางพบว่า I_D/I_G ของกราฟีนออกไซด์คือ 1.01 ซึ่งมีค่าที่น้อยกว่า I_D/I_G ของสารตัวอื่น ๆ ที่เหลือ โดยแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ชนิดที่ 1 และแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์ชนิดที่ 2 มาจากการที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เนื่องจากผลของตัวรีดิวซ์ที่เติมลงไปโดยกรดฟอร์มิคมีความสามารถในการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ได้ดีกว่าเอทานอลทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ได้มากกว่าปริมาณความบกพร่องจึงมากกว่า

3.1.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

จากกราฟ IR spectrum ของกราฟีนออกไซด์พบว่ามียอดที่ 1260 cm^{-1} ยอดที่ค่าสัญญาณต่ำมาจาก C–O vibrations ของอีพอกไซด์ (epoxide) ถัดมายอดที่ 1618 cm^{-1} ที่มีลักษณะแหลมค่าสัญญาณต่ำมาจาก C=C stretching บนโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ ยอดที่ 3419 cm^{-1} มีลักษณะที่กว้างมาจาก O–H stretching มาจากหมู่ไฮดรอกซิล

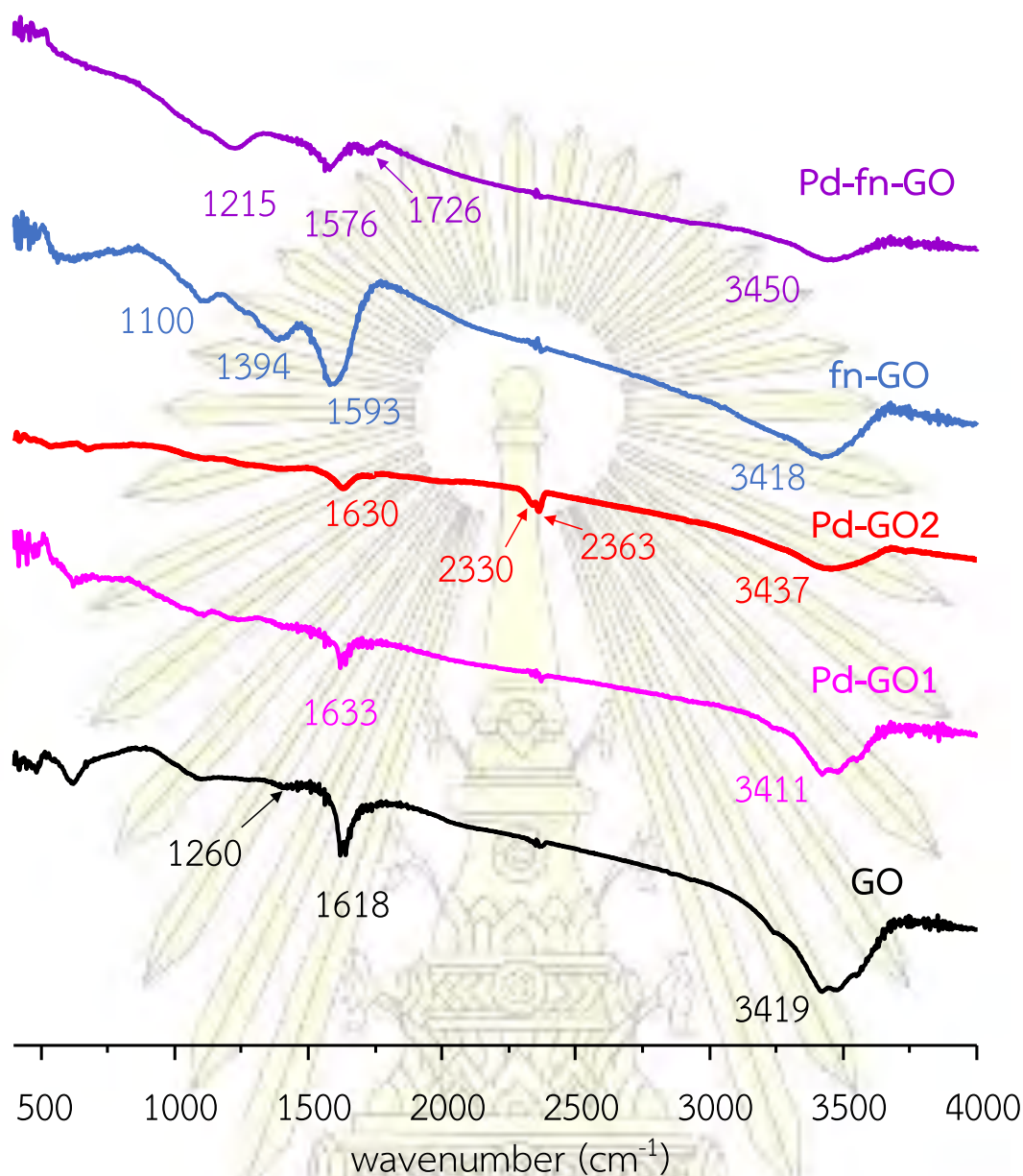
จาก IR spectrum ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 ยอดที่ 1633 cm^{-1} ที่มีลักษณะแหลมค่าสัญญาณต่ำมาจาก C=C stretching บนโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ ยอดที่ 3411 cm^{-1} มีลักษณะที่กว้างมาจาก O–H stretching ที่มาจากหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนกราฟีนออกไซด์

จากกราฟ IR spectrum ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 พบยอดที่ 1630 cm^{-1} มีลักษณะแหลมและค่าสัญญาณต่ำจาก C=C stretching พบยอดที่ 3437 cm^{-1} มีลักษณะที่กว้างมาจาก O–H stretching ที่มาจากหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนกราฟีนออกไซด์

จากกราฟ IR spectrum ของกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดพาราฟีนิลินไดเอมีน ปรากฏยอดขึ้นที่ 1100 cm^{-1} เป็นยอดที่มาจาก C–N stretching ของโครงสร้างพาราฟีนิลินไดเอมีน ถัดมายอดที่ 1593 cm^{-1} ที่มีลักษณะแหลมค่าสัญญาณต่ำมาจาก C=C stretching บนโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ ยอดที่ 3418 cm^{-1} เป็นยอดที่มาจาก O–H stretching ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและของเอมีนบนพาราฟีนิลินไดเอมีนส่วนที่ยอด N–H stretching ที่มาจากพาราฟีนิลินไดเอมีนคาดว่าจะถูกปกคลุมของ O–H stretching ทั่วยุ่จนรวมกันเป็นสัญญาณเดียวกัน²⁶

จากกราฟ IR spectrum ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดพาราฟีนิลินไดเอมีน ปรากฏยอดขึ้นที่ 1215 cm^{-1} มีลักษณะที่ค่าสัญญาณต่ำแหลมเป็นยอดที่มาจาก C–N stretching ของโครงสร้างพาราฟีนิลินไดเอมีน ถัดมายอดที่ 1576 cm^{-1} ที่มีลักษณะแหลมค่าสัญญาณต่ำมาจาก C=C stretching บนโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ ยอดที่ 1726 cm^{-1} เป็นยอดที่มีลักษณะค่าสัญญาณต่ำแหลมมาจาก C=O stretching ของคาร์บอกซิลบนกราฟีนออกไซด์ แต่พบสัญญาณค่าสัญญาณต่ำเนื่องจากมีปริมาณหมู่คาร์บอกซิลบนโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ต่ำ

จากกราฟ IR spectrum ของทุกสารพบยอดที่มีลักษณะเป็นดิ่งเล็ก ๆ ที่ช่วงประมาณ $2330\text{--}2360\text{ cm}^{-1}$ เป็นยอดที่มาจาก CO_2 ที่อยู่ในบรรยากาศของเครื่องที่ตัดสัญญาณพื้นหลังออกไม่หมด



รูปที่ 3.2 แสดงสัญญาณ IR spectra ของ GO, Pd-GO1, Pd-GO2, fn-GO และ Pd-fn-GO

3.1.4 เทคนิค Powder X-Ray diffraction

ลวดลาย XRD ของกราฟีนออกไซด์ (GO) พบพีกที่ 2θ 9.58° ระนาบ (002) มีลักษณะสูงและแหลมซึ่งเป็นลักษณะเด่นของกราฟีนออกไซด์ ที่ 2θ ตั้งแต่ 15° เป็นต้นไปจะพบพีกที่ค่าสัญญาณต่ำ โค้งและกว้างซึ่งมาจากส่วนที่เป็นโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานของกราฟีนออกไซด์²⁷

ลวดลาย XRD ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 (Pd-GO1) จะมีลวดลายของสัญญาณโดยพบว่ามีพีกปรากฏที่ 2θ 11.96° ซึ่งเกิดการเลื่อนจาก 2θ ของกราฟีนออกไซด์ เนื่องจากมีอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมติดอยู่ที่ผิวซึ่งทำให้ระนาบผลึกของกราฟีนออกไซด์ห่างมากขึ้น ส่วนที่ 2θ ช่วงประมาณ 20° - 30° พบพีกที่สูงและแหลมเป็น

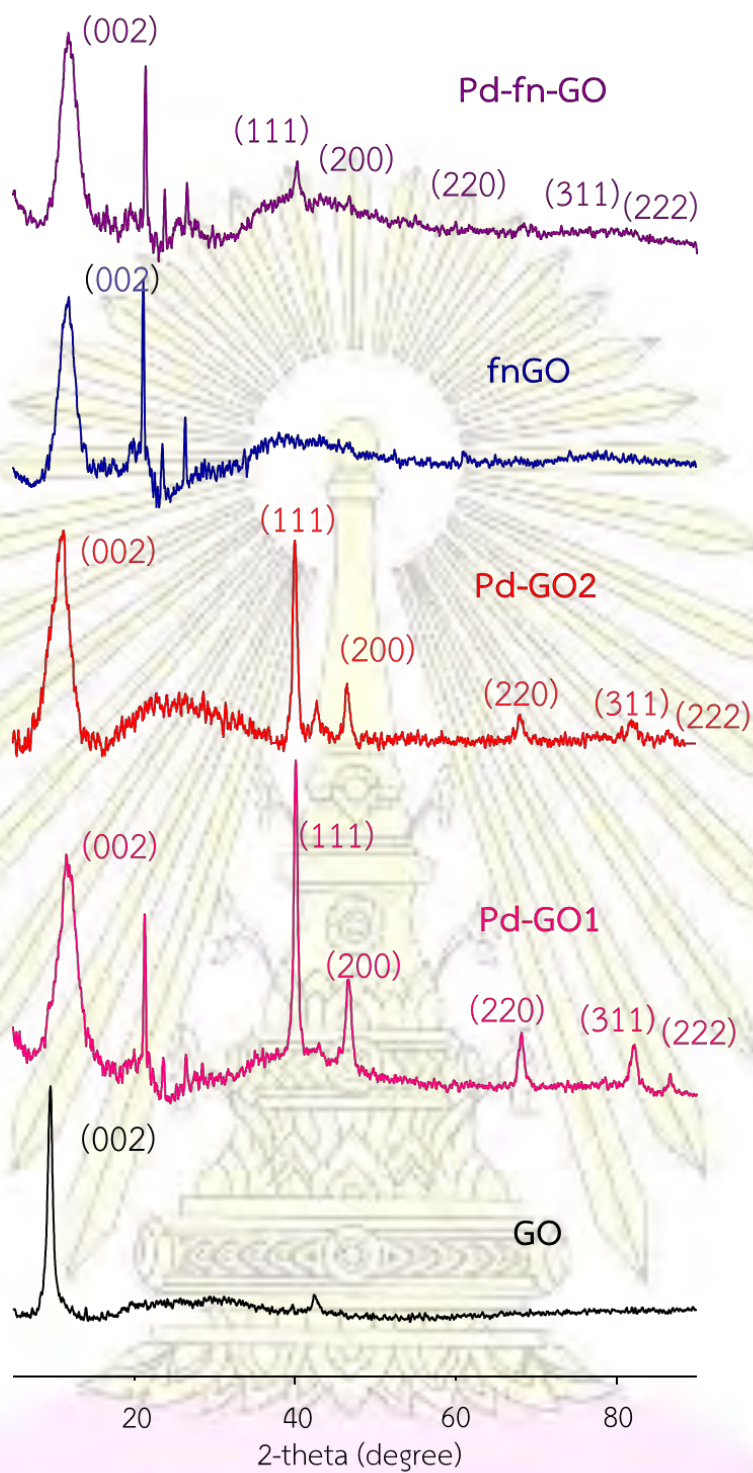
จำนวน 3 พีค ซึ่งเป็นพีคที่มาจากสัญญาณพื้นหลังของเทปที่ใช้ขณะเตรียมตัวอย่าง แล้วพบพบพีคของอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมที่ 2θ เท่ากับ 40° , 47° , 68° , 83° และ 87° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111), (200), (220), (311) และ (222) ของโลหะแพลเลเดียมตามลำดับ

ลวดลาย XRD ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 (Pd-GO2) จะมีลวดลายที่คล้ายกันกับแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 ในทุกตำแหน่ง โดยพบว่ามีพีคปรากฏที่ 2θ 11.38° ซึ่งเกิดการเลื่อนจาก 2θ ของกราฟีนออกไซด์ เนื่องจากมีอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมติดอยู่ที่ผิวซึ่งทำให้ระนาบผลึกของกราฟีนออกไซด์ห่างมากขึ้น ส่วนช่วง 2θ 20° - 39° พบพีคที่มีลักษณะที่ค่าสัญญาณต่ำโค้งและกว้างซึ่งมาจากส่วนที่เป็นโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานของกราฟีนออกไซด์ แล้วพบพบพีคของอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมที่ 2θ เท่ากับ 40° , 47° , 68° , 83° และ 87° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111), (200), (220), (311) และ (222) ของโลหะแพลเลเดียมตามลำดับ

ลวดลาย XRD ของกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีน (fn-GO) พบพีคที่ 2θ 12.3° ระนาบ (002) มีลักษณะสูงและแหลมซึ่งเป็นลักษณะของกราฟีนออกไซด์ ซึ่งพีคเกิดการเลื่อนตำแหน่ง 2θ เล็กน้อยเมื่อเทียบกับกราฟีนออกไซด์เนื่องจากพาราฟิโนลีนไดเอมีนที่ติดอยู่บนผิวกราฟีนออกไซด์ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของกราฟีนออกไซด์มีความห่างมากขึ้น ช่วง 2θ 20° - 30° พบพีคที่สูงและแหลมเป็นจำนวน 3 พีค ซึ่งมาจากสัญญาณพื้นหลังของสก็อตเทปที่ใช้ตอนเตรียมตัวอย่าง และ 2θ ตั้งแต่ 30° เป็นต้นไปพบพีคที่ค่าสัญญาณต่ำโค้งและกว้างเนื่องจากความเป็นอสัณฐานของกราฟีนออกไซด์

ลวดลาย XRD ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟิโนลีนไดเอมีน (Pd-fn-GO) พบพีคที่ 2θ 12.14° ระนาบ (002) มีลักษณะสูงและแหลมซึ่งเป็นลักษณะของกราฟีนออกไซด์ ซึ่งพีคเกิดการเลื่อนตำแหน่ง 2θ เล็กน้อยเมื่อเทียบกับกราฟีนออกไซด์ เนื่องจากพาราฟิโนลีนไดเอมีนที่ติดอยู่บนผิวกราฟีนออกไซด์ทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของกราฟีนออกไซด์มีความห่างมากขึ้น นอกจากนี้แล้วพบพีคของอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมที่ 2θ เท่ากับ 40° , 47° , 68° , 83° และ 87° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111), (200), (220), (311) และ (222) ของโลหะแพลเลเดียมตามลำดับ แต่ความเข้มของสัญญาณแพลเลเดียมที่พบต่ำกว่าสัญญาณแพลเลเดียมในอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 และ 2 อาจเนื่องจากพาราฟิโนลีนไดเอมีนที่ติดไปบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้แพลเลเดียมมีความเป็นผลึกน้อยลง

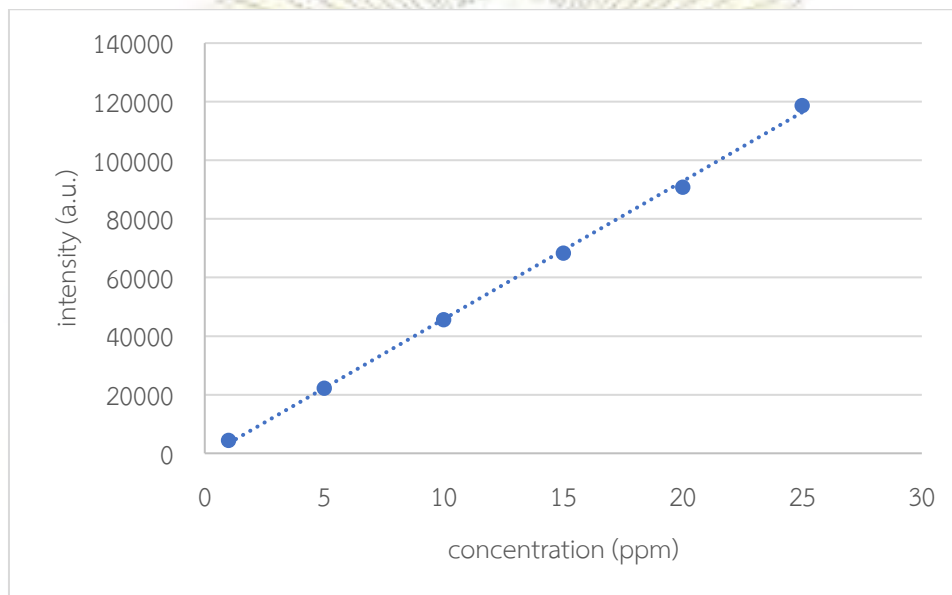
ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดที่เตรียมได้จะพบระนาบของกราฟีนออกไซด์ที่ 2θ ประมาณ 10° - 12° และจะพบกับพีคของอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมที่ 2θ เท่ากับ 40° , 47° , 68° , 83° และ 87° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111), (200), (220), (311) และ (222) ของโลหะแพลเลเดียมตามลำดับ



รูปที่ 3.3 รูปแสดง XRD pattern ของ GO, Pd-GO1, Pd-GO2, fn-GO และ Pd-fn-GO

3.1.5 การคำนวณปริมาณแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ICP-OES

จากกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (calibration curve) พบว่าได้สมการเส้นตรงเป็น $y = 4707x - 1265$ มีค่า $R^2 = 0.9988$ ดังนั้น เมื่อไปนำค่าสัญญาณไปแทนค่าในสมการเส้นตรงใน **แผนภาพที่ 3.1** จะได้ค่าความเข้มข้นของแพลเลเดียม ต่อมาจึงนำไปหาร้อยละการเข้าติดของแพลเลเดียมบนพื้นผิวกราฟีนออกไซด์



แผนภาพที่ 3.1 แสดงความเข้มข้นของสารมาตรฐานและค่าสัญญาณ

ตารางที่ 3.3 แสดงร้อยละการเข้าติดของแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา

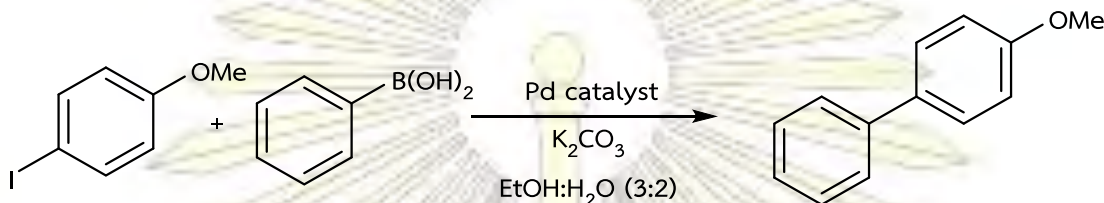
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | Pd-GO1 | Pd-GO2 | Pd-fn-GO |
|---|--------|--------|----------|
| ร้อยละการเข้าติดของแพลเลเดียม (% loading, % wt/wt) | 0.69 | 0.44 | 1.76 |

จาก**ตาราง 3.3** พบว่าปริมาณแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีปริมาณที่ต่างกันโดยอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 ตามด้วยอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 และแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ติดด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมสามารถติดได้ดียิ่งขึ้นเมื่อกราฟีนออกไซด์ถูกติดด้วยสารที่มีหมู่ฟังก์ชันเอมีน

3.2 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ โดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-ไอโอดอานีโซลเป็นตัวกำหนดปริมาณ กรดฟีนิลโบโรนิก โพแทสเซียมคาร์บอเนต และใช้ตัวทำละลายเอทานอล:น้ำ อัตราส่วน 3:2 ปริมาณ 6 มิลลิลิตรนำไปกวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



แผนภาพที่ 3.2 แสดงสมการปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

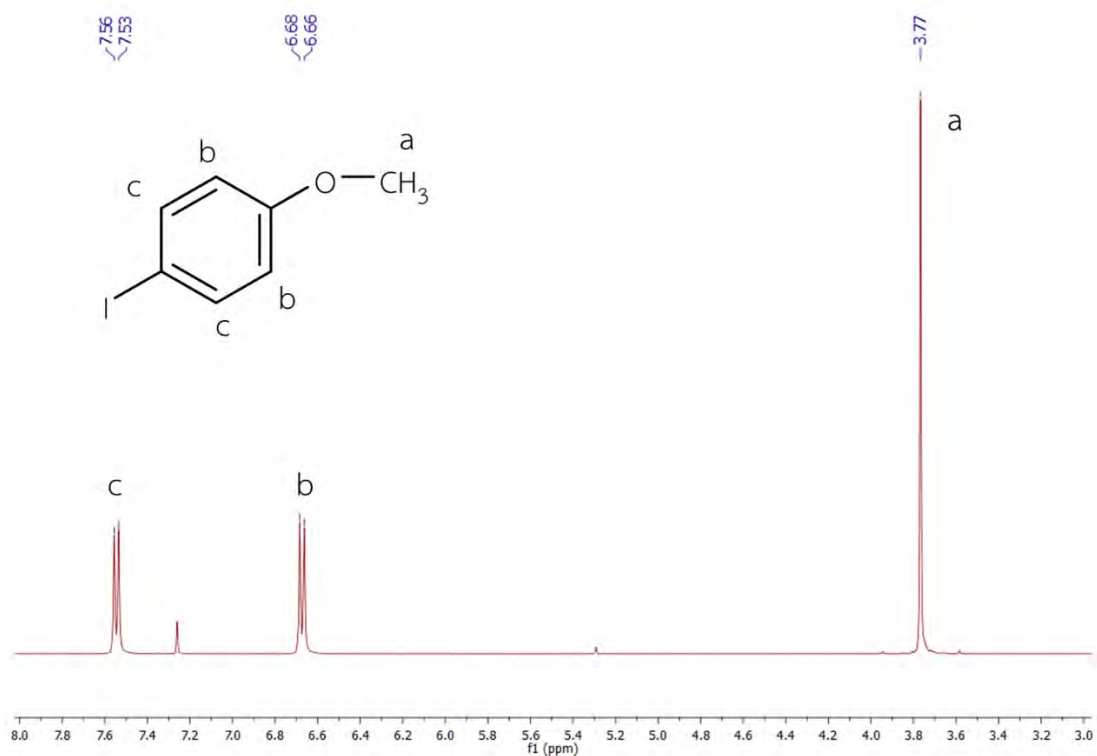
ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระ

| | 4-ไอโอดอานีโซล | กรดฟีนิลโบโรนิก | โพแทสเซียมคาร์บอเนต | ตัวเร่งปฏิกิริยา |
|-----------------|----------------|-----------------|---------------------|------------------|
| น้ำหนัก (mg) | 50 | 42 | 87 | 4 |
| จำนวนโมล (mmol) | 0.21 | 0.32 | 0.69 | _* |

* จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งที่เตรียมได้ โดยพิจารณาจากค่าร้อยละผลผลิต จากการพิจารณาพีคของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยไม่นำไปแยกสารเจือปนอื่น ๆ ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยพิจารณาจากค่าพื้นที่ใต้พีค (integration) ของพีคโปรตอนตำแหน่ง b ของทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ดังสมการ

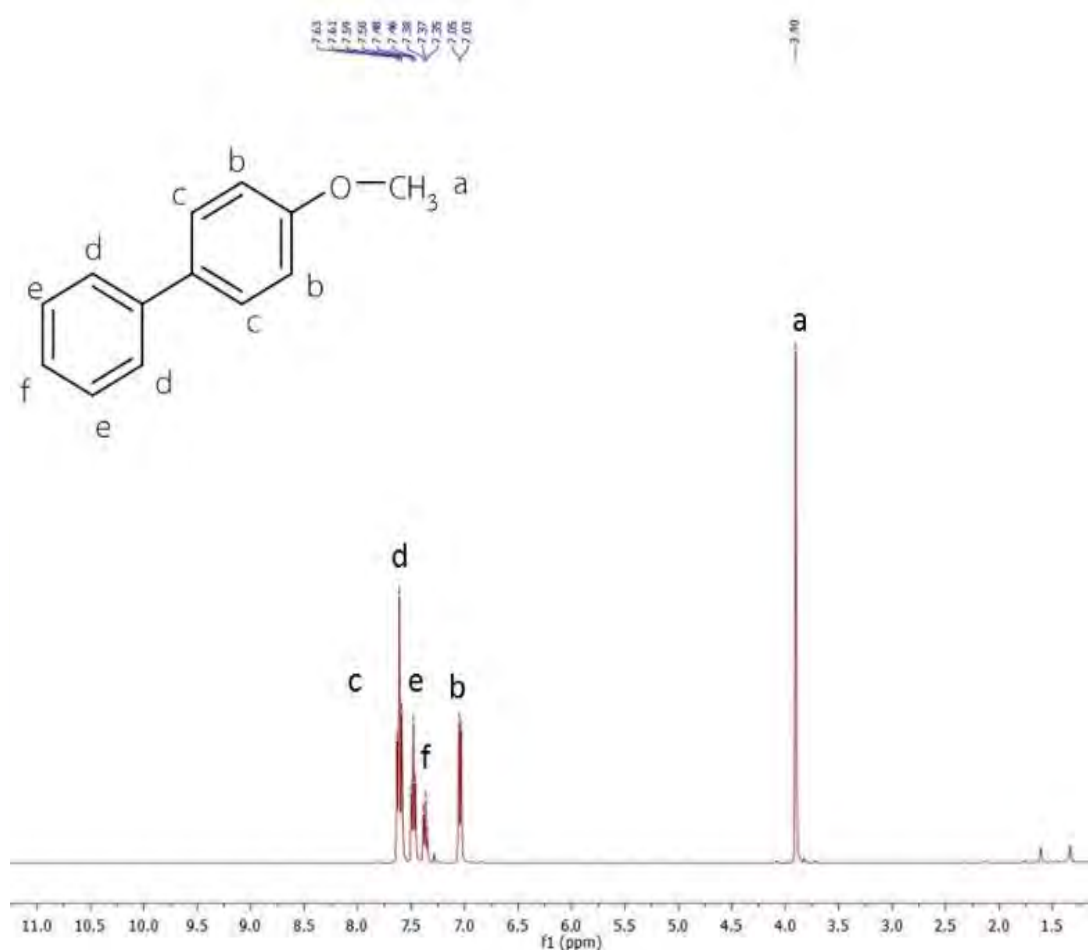
$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์}}{\text{พื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์} + \text{พื้นที่ใต้พีคของสารตั้งต้น}} \times 100$$



รูปที่ 3.4 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของ 4-iodoanisole

จากการพิจารณา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารตั้งต้น 4-iodoanisole เพื่อใช้หาร้อยละ ผลผลิต พบสัญญาณที่ chemical shift 3.77 (s, 3H_a) จากโปรตอนกลุ่ม a ซึ่งไม่มีโปรตอนอื่นอยู่ใกล้เคียง ออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจะดึงอิเล็กตรอนทำให้ H_a ถูก deshield จึง downfield มาที่ตำแหน่งนี้ ต่อมา chemical shift ที่ตำแหน่ง 6.67 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H_b) จากโปรตอนกลุ่ม b เนื่องจาก coupling กับ H_c และได้รับผลจากหมู่เมทอกซี (methoxy) ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) ส่งอิทธิพลต่อโปรตอนที่ตำแหน่งออร์โธของวงแอโรมาติก ทำให้ H_b ถูก shielded มากขึ้น สุดท้าย chemical shift ที่ 7.55 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H_c) จากโปรตอนกลุ่ม c เนื่องจาก coupling กับ H_b

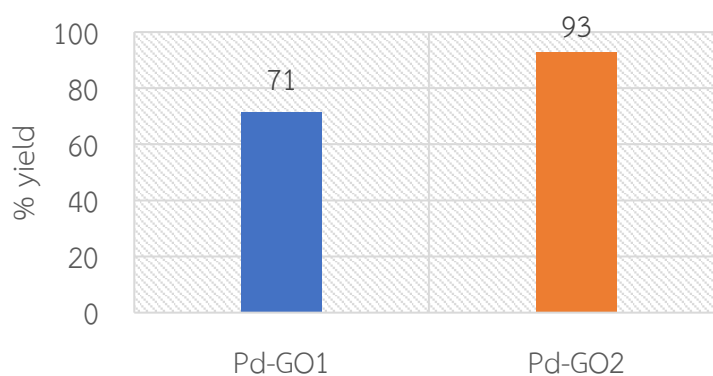
ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาซุซูกิ-มียาอูระจะเป็น coupled product ในที่นี้จะมีชื่อว่า 4-methoxybiphenyl โดยจะขึ้นสัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของ 4-Methoxybiphenyl

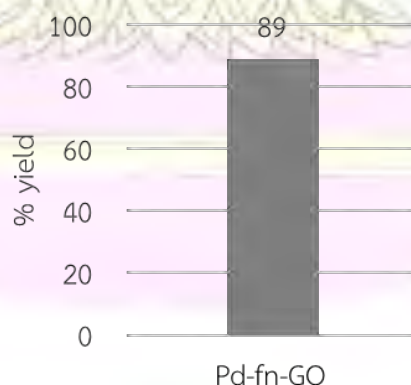
เมื่อพิจารณา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ 4-Methoxybiphenyl จะพบสัญญาณ chemical shift (δ) ที่ 3.9 ppm (s, 3H_a) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่งหมู่เมทิลที่ถูก deshield มากกว่าปกติ เนื่องจากติดอะตอมออกซิเจนที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ส่วนสัญญาณ chemical shift ที่ 7.10 ppm (d, 2H_d , $J = 7.3$ Hz) เป็นโปรตอนบนวงแอโรมาติกที่ถูก shield มากที่สุด เนื่องจากหมู่เมทอกซีซึ่งเป็นให้หมู่ให้อิเล็กตรอนส่งอิทธิพลต่อโปรตอนที่ตำแหน่งออร์โท chemical shift ที่ 7.64-7.57 ppm (m, 4H_c) เนื่องจาก coupling กับ H_b และ H_d ต่อมา chemical shift ที่ตำแหน่ง 7.49 ppm (t, 2H_d , $J = 7.2$ Hz) เนื่องจาก coupling กับ H_e และ H_c สุดท้าย chemical shift ที่ 7.37 ppm (t, 1H_e , $J = 7.3$ Hz) เนื่องจาก coupling กับ H_d และพื้นที่ใต้กราฟของพีค d มีค่าต่ำที่สุด เพราะ โปรตอนที่ตำแหน่งนี้มีเพียงตัวเดียว

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบด้วยปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระ พบว่าแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 ให้ร้อยละผลผลิตที่สูงกว่าแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 จึงให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า เนื่องจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ต่างกันทั้งอุณหภูมิที่ใช้ อุณหภูมิห้องและสัดส่วนของตัวทำละลาย EtOH:H₂O = 1:1¹⁸ แต่ในงานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิ 40 °C และสัดส่วนของตัวทำละลายของ EtOH:H₂O = 3:2 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้อาจมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไม่ต่ำกว่าที่ควรตั้งแผนภาพที่ 3.3



แผนภาพที่ 3.3 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-GO1 และ Pd-GO2

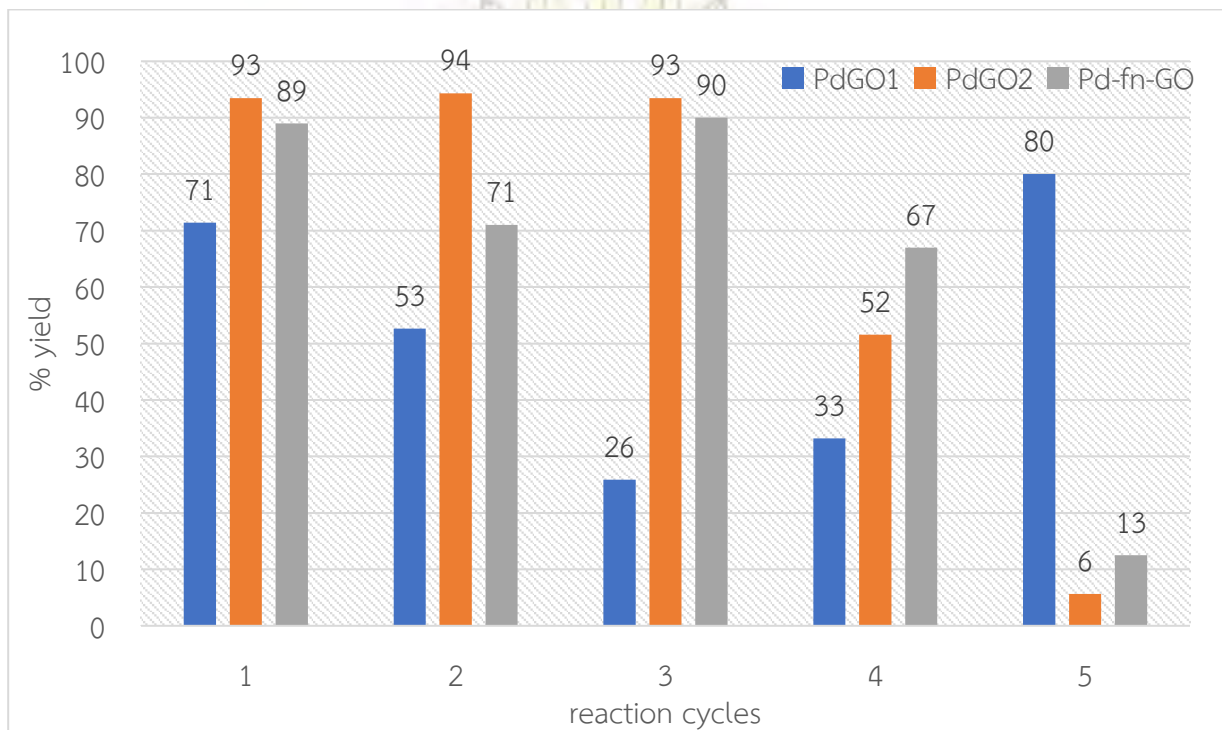
ต่อมาจึงได้นำสูตรที่ใช้ในการเตรียมแพลเลเดียมกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินิลินไดเอมีน เพื่อพิจารณาผลของไนโตรเจนต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 และอนุภาคระดับนาโนเมตรของแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินิลินไดเอมีนซึ่งได้ร้อยละผลผลิตที่ใกล้เคียงกัน โดยร้อยละผลผลิตที่ได้จาก Pd-GO2 93 % และร้อยละผลผลิตที่ได้จาก Pd-fn-GO 89 % ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.4



แผนภาพที่ 3.4 แสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-fn-GO

3.2.2 ทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทดสอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มาเร่งปฏิกิริยาซูซูกิ-มียาอูระแล้วพิจารณาร้อยละผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในแต่ละครั้ง



แผนภาพที่ 3.5 กราฟแสดงร้อยละผลผลิตที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาในแต่ละครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากแผนภาพที่ 3.5 พบว่า Pd-fn-GO สามารถใช้ซ้ำได้มากที่สุด ตามด้วย Pd-GO1 และ Pd-GO2 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-GO1 สามารถใช้ซ้ำได้เพียง 2 ครั้ง เนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอาจจะไม่เหมาะสมกับการใช้ Pd-GO1 แต่จากข้อมูลพบว่าในครั้งที่ 5 มีการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลผลิตเป็นอย่างมาก เนื่องจากอาจจะเกิดความผิดพลาดขณะปฏิบัติการทำให้มีร้อยละผลผลิตกลับมาเพิ่มขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-GO2 สามารถใช้ซ้ำได้ 4 ครั้งแต่ในครั้งที่ 4 และครั้งที่ 5 ร้อยละผลผลิตที่ได้มีค่าน้อยกว่าของ Pd-fn-GO เนื่องจากแพลเลเดียมอาจจะเกิดการหลุดจากพื้นผิวกราฟีนออกไซด์ง่าย แต่ Pd-fn-GO สามารถใช้ซ้ำได้มากกว่าเนื่องจากไนโตรเจนจากพาราฟินีนไดเอมีนสามารถจับกับแพลเลเดียมได้ จึงช่วยให้อนุภาคแพลเลเดียมติดอยู่บนผิวกราฟีนออกไซด์ได้ดีขึ้น และแพลเลเดียมหลุดออกจากกราฟีนออกไซด์น้อยลง ทำให้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้นานขึ้น¹⁵

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 1 ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีโดยให้ร้อยละผลผลิตที่ต่ำและสามารถใช้ซ้ำได้เพียงแค่ 2 ครั้ง ร้อยละผลผลิตที่ได้กลับลดลงไปเหลือเพียง 26 % ต่อมาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์แบบที่ 2 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีให้ร้อยละผลผลิตที่สูงมากกว่า 90 % แต่สามารถใช้ซ้ำได้เพียง 4 ครั้ง ร้อยละผลผลิตที่ได้กลับลดลงเหลือเพียง 6 % และสุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแพลเลเดียมบนกราฟีนออกไซด์ที่ถูกติดด้วยพาราฟินิลีนไดเอมีน ให้ร้อยละผลผลิตที่สูงและสามารถใช้ซ้ำได้มากขึ้นด้วยเนื่องจากมีไนโตรเจนที่ติดบนกราฟีนออกไซด์จะเป็นตัวที่จับกับแพลเลเดียม จึงทำให้แพลเลเดียมสามารถยึดเกาะบนพื้นผิวกราฟีนออกไซด์ได้ดีขึ้น



เอกสารอ้างอิง

1. 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.
2. Charbonneau, M.; Addoumieh, G.; Oguadinma, P.; Schmitzer, A. R., Support-Free Palladium–NHC catalyst for highly recyclable heterogeneous Suzuki–Miyaura coupling in neat water. *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6544-6549.
3. Hariprasad, E.; Radhakrishnan, T. P., Palladium nanoparticle-embedded polymer thin film “Dip Catalyst” for Suzuki–Miyaura reaction. *ACS Catal.* **2012**, *2* (6), 1179-1186.
4. Paul, S.; Islam, M. M.; Islam, S. M., Suzuki–Miyaura reaction by heterogeneously supported Pd in water: recent studies. *RSC Adv.* **2015**, *5* (53), 42193-42221.
5. Liu, D.; Zhang, C.; Wang, F.; Huang, Z.; Zhang, N.; Zhou, H.; Kuang, Y., In situ preparation of graphene oxide supported Pd nanoparticles in an ionic liquid and the long-term catalytic stability for the Heck reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (32), 16583-16589.
6. Yang, X.; Pachfule, P.; Chen, Y.; Tsumori, N.; Xu, Q., Highly efficient hydrogen generation from formic acid using a reduced graphene oxide- supported AuPd nanoparticle catalyst. *Chem Commun (Camb)* **2016**, *52* (22), 4171-4.
7. Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P., TiO₂-Graphene nanocomposites UV-Assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* **2008**, *2*(7), 1487–1491.
8. Kim, M.; Kang, H.; Park, K. H., Pd nanoparticles supported on Fe₃O₄@amine-functionalized graphene composite and catalytic performance in Sonogashira cross-coupling reactions. *Catalysis Commun.* **2015**, *72*, 150-155.
9. Miyaura, N.; Suzuki, A., Palladium- catalyzed cross- coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
10. 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.
11. Hummers, W. S.; JR.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide, **1958**, 1339.

12. Farjami, E.; Rottmayer, M. A.; Jay Deiner, L., Evidence for oxygen reduction reaction activity of a Ni(OH)₂/graphene oxide catalyst. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (48), 15501.
13. Song, P.; He, L.-L.; Wang, A.-J.; Mei, L.-P.; Zhong, S.-X.; Chen, J.-R.; Feng, J.-J., Surfactant-free synthesis of reduced graphene oxide supported porous PtAu alloyed nanoflowers with improved catalytic activity. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (10), 5321-5327.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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 Advances* **2013**, *3* (44), 21863.
18. Yamamoto, S.; Kinoshita, H.; Hashimoto, H.; Nishina, Y., Facile preparation of Pd nanoparticles supported on single-layer graphene oxide and application for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Nanoscale* **2014**, *6* (12), 6501-5.
19. Rostamnia, S.; Zeynizadeh, B.; Doustkhah, E.; Hosseini, H. G., Exfoliated Pd decorated graphene oxide nanosheets (PdNP-GO/P123): Non-toxic, ligandless and recyclable in greener Hiyama cross-coupling reaction. *J. Colloid Interface Sci* **2015**, *451*, 46-52.
20. Wang, S.; Hu, D.; Hua, W.; Gu, J.; Zhang, Q.; Jia, X.; Xi, K., Palladium salt and functional reduced graphene oxide complex: in situ preparation of a generally applicable catalyst for C–C coupling reactions. *RSC Adv.* **2015**, *5* (66), 53935-53939.
21. 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.

22. Yoon, Y.; Samanta, K.; Lee, H.; Lee, K.; Tiwari, A. P.; Lee, J.; Yang, J.; Lee, H., Highly stretchable and conductive silver nanoparticle embedded graphene flake electrode prepared by In situ dual reduction reaction. *Sci Rep* **2015**, *5*, 14177.
23. 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.
24. Tuinstra, F.; Koenig, J. L., Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53* (3), 1126-1130.
25. Toloman, D.; Popa, A.; Stan, M.; Socaci, C.; Biris, A. R.; Katona, G.; Tudorache, F.; Petrila, I.; Iacomi, F., Reduced graphene oxide decorated with Fe doped SnO₂ nanoparticles for humidity sensor. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *402*, 410-417.
26. Akalin, E.; Akyuz, S., Theoretical study of IR spectra of paraphenylenediamine. *VIB SPECTROSC* **2000**, *22*, 3-10.
27. 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.



ประวัติผู้วิจัย

นายธนกฤต สนธยานานนท์ เกิดเมื่อวันที่ 1 มีนาคม พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดราชบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนเบญจมราชูทิศ จังหวัดราชบุรี เมื่อปีการศึกษา 2555 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2556 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 7/6 ถนนแสงชูโต ตำบลบ้านโป่ง อำเภอบ้านโป่ง จังหวัดราชบุรี รหัสไปรษณีย์ 70110

