



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์อนุพันธ์ซัลไฟด์จากเกลือไดอะโซเนียม

Organocatalytic visible light mediated synthesis of sulfides from diazonium salt

ชื่อนิสิต นายอินทัช สายเชื้อ

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์อนุพันธ์ซัลไฟด์จากเกลือ
ไดอะโซเนียม
Organocatalytic visible light mediated synthesis of sulfides from
diazonium salt

โดย
นายอินทัช สายเชื้อ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560


โครงการ การใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์อนุพันธ์ซัลไฟด์จากเกลือไดอะโซเนียม


โดย นายอินทัช สายเชื้อ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธิ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)


..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.นงนุช เหมือนสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์อนุพันธ์ซัลไฟด์จากเกลือไดอะโซเนียม
ชื่อ โซเนียม
ชื่อนิสิตในโครงการ นายอินทัช สายเชื้อ เลขประจำตัว 5733189523
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

สารประกอบไดอะโซเนียมนิยมนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาคัปปลิงในสภาวะที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิสูง เพื่อเป็นการพัฒนากระบวนการดังกล่าว งานวิจัยนี้ได้สนใจนำสารประกอบไดอะโซเนียมมาทำปฏิกิริยาคัปปลิงโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงที่อุณหภูมิห้อง ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียม 3 ชนิด คือ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (1a) 4-โบโรโมเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (2a) และ 4-เมทิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (3a) โดยมีร้อยละผลได้อยู่ในช่วง 31-52% และนำมาทำปฏิกิริยาคัปปลิงโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อเตรียมสารประกอบ 3 กลุ่ม คือ 1) สารประกอบไฮโออีเทอร์แบบไม่สมมาตร 2) สารประกอบอะเซตาไมด์ 3) สารประกอบไฮโออีเทอร์แบบสมมาตร ซึ่งการสังเคราะห์สารประกอบไฮโออีเทอร์แบบไม่สมมาตรนั้น ได้ใช้สารประกอบไดอะโซเนียม 2a ทำปฏิกิริยากับ 2-เมอร์แคปโตไพริดีน (b) ในตัวทำละลายอะซิโตนไทรคลอไรด์โดยมีโรสเบงกอล 5% โมลเป็นตัวเร่งเชิงแสงและฉายแสง LED ให้กับปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ คือ 2-((4-โบโรโมฟีนิล)ไฮดรอกซี)ไพริดีน (2b) มีร้อยละผลได้ 44% ในการสังเคราะห์สารประกอบอะเซตาไมด์นั้น ผู้วิจัยได้ใช้สารประกอบไดอะโซเนียม 2a และ 3a เป็นสารตั้งต้นมาทำปฏิกิริยากับอะซิโตนไทรคลอไรด์ภายใต้การฉายแสง LED ให้กับปฏิกิริยา พบว่าได้ผลิตภัณฑ์อะเซตาไมด์ 2c และ 3c โดยมีร้อยละผลได้ 42% และ 87% ตามลำดับและในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโออีเทอร์แบบสมมาตรนั้น ผู้วิจัยได้ใช้สารประกอบไดอะโซเนียม 2a มาทำปฏิกิริยากับไซเตียมซัลไฟด์ในนาไฮเซตรต (4) ผ่านปฏิกิริยาเชิงแสงโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสง ผู้วิจัยพบว่าเมื่อใช้ตัวทำละลาย THF ในน้ำอัตราส่วน 1 ต่อ 1 สามารถเตรียมสารประกอบไฮโออีเทอร์ 2d โดยมีร้อยละผลได้ 18% เป็นผลิตภัณฑ์เดียว

คำสำคัญ: ไดอะโซเนียม, โรสเบงกอล, ไฮโออีเทอร์

Project Title Organocatalytic visible light mediated synthesis of sulfides from diazonium salt

Student Name Mister Intouch Saichue Student ID 5733189523

Advisor Name Assistant Professor Dr. Sumrit Wacharasindhu

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

Abstract

Typically, diazonium compounds were used as starting materials for coupling reactions in the presence of metal catalyst at high temperature. To improve such processes, we aim to develop a diazonium coupling reaction using Rose Bengal as a photocatalyst under visible light irradiation. In this work, three diazonium **1a**, **2a** and **3a** were synthesized in 31-52% yields and used as the starting materials to prepare 1) asymmetrical thioether 2) acetamide and 3) symmetrical thioether in the presence of Rose Bengal as a photocatalyst. For the synthesis of asymmetrical thioether, the reaction between diazonium **2a** and 2-mercaptopyridine (**b**) gave the desired asymmetrical thioether **2b** in 44% yield using 5% Rose Bengal as a catalyst under white LED irradiation. Next, acetamide compounds **2c** and **3c** were prepared from diazonium **2a** and **3a** respectively. The reaction was conducted in acetonitrile and irradiated by white LED. The acetamide **2c** and **3c** were obtained in moderate yields. Finally, we successfully prepared symmetrical thioether **2d** from diazonium **2a** and sodiumsulfide nonahydrate as sulfur source catalyzed by Rose Bengal. Under the optimized condition, the result shown that the use of mixed solvent (THF: water, (1:1)) gave the desired product **2d** in 18% yield.

Keywords: Diazonium, Rose Bengal, thioether

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยการใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์อนุพันธ์ซัลไฟด์จากเกลือไดอะโซเนียม สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ อาจารย์ที่ปรึกษา งานวิจัยที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำตั้งแต่การเริ่มต้นค้นคว้าหาข้อมูล ทำการทดลอง ตลอดจนวิธีการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณนายธีรนนท์ แท่นคำ นิสิตบัณฑิตศึกษาและเพื่อน ๆ ที่ทำงานในห้องปฏิบัติการ 1406 ชั้น 14 อาคารมหามกุฏ ที่ช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน ที่มีส่วนช่วยให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณภาคีวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความรู้ต่าง ๆ ต่อผู้วิจัย รวมถึงสนับสนุนในด้านต่าง ๆ ในการทำงานวิจัยนี้ให้ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี



สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปประกอบ	ณ
สารบัญแผนภาพประกอบ	ญ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	1
1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	1
1.2.2 สีย้อมโรส เบงกอล	3
1.2.3 สารประกอบไดอะโซเนียม	3
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากสารประกอบซัลเฟอร์	4
1.3.2 การใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสังเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์	5
1.3.3 การสังเคราะห์สารประกอบควินาโซลีนจากสารประกอบไดอะโซเนียม	6
1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	7
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	8
2.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	8
2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	8
2.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	9
2.1.3.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา	9
2.1.3.2 ตัวทำละลาย	10
2.1.3.3 สารอื่นๆ	10
2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์	10
2.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียม	10
2.2.1.1 การสังเคราะห์ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (1a)	10
2.2.1.2 การสังเคราะห์ 4-โบรมobenซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (2a)	11

2.2.1.3 การสังเคราะห์ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (3a)	11
2.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากไฮออลด้วยตัวเร่งโรสเบงกอล	12
2.2.2.1 การสังเคราะห์ 2-((4-โบรโมฟีนิล)ไฮออล) ไพรีดีน (2b)	12
2.2.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์	12
2.2.3.1 การสังเคราะห์ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (2c)	12
2.2.3.2 การสังเคราะห์ N-(4-เมธิลฟีนิล) อะเซตาไมด์ (3c)	13
2.2.4 การสังเคราะห์อนุพันธ์ไทโออีเทอร์จากไซเตียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต	13
2.2.4.1 การสังเคราะห์ บิส(4-โบรโมฟีนิล) ซัลไฟด์ (4b)	13
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียม	15
3.2 การสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากไฮออลด้วยตัวเร่งเชิงแสงโรสเบงกอล	16
3.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์	18
3.4 การสังเคราะห์สารประกอบไฮโออีเทอร์จากไซเตียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรตด้วยตัวเร่งเชิงแสงโรสเบงกอล	22
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	
4.1 สรุปผลการทดลอง	26
เอกสารอ้างอิง	27
ภาคผนวก	29
ประวัติผู้วิจัย	37

สารบัญรูปประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	2
รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของโรส เบงกอล	3
รูปที่ 3.1 แสดงงานวิจัยของ Hong B. และคณะที่สังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ จากไฮออลผ่านปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง	18
รูปที่ 3.2 แสดงกลไกการสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากไฮออลผ่านตัวเร่งเชิงแสง โดยทีมวิจัยของ Hong B.	18



สารบัญแผนภาพประกอบ

หน้า

แผนภาพที่ 1.1	แสดงหลักการทำงานของตัวเร่งเชิงแสงโดยใช้พลังงานเปลี่ยน triplet เป็น singlet ออกซิเจน และการถ่ายโอนพลังงานให้กับบิอิลีตรอน	2
แผนภาพที่ 1.2	แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมและปฏิกิริยาต่าง ๆ ของสารประกอบไดอะโซเนียม	3
แผนภาพที่ 1.3	แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (15) โดยมีคอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	4
แผนภาพที่ 1.4	แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (7) โดยมีโลหะสังกะสีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้ความร้อนผ่านการใช้ไมโครเวฟ	4
แผนภาพที่ 1.5	แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (10) โดยมีโพแทสเซียมเพอซัลเฟต เป็นตัวออกซิไดซ์	5
แผนภาพที่ 1.6	แสดงปฏิกิริยาที่ใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ (12)	5
แผนภาพที่ 1.7	แสดงการทำปฏิกิริยาเชิงแสงโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์สารประกอบซัลฟอกไซด์จากสารประกอบแอลคีนและไฮออล	5
แผนภาพที่ 1.8	แสดงการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารประกอบไดอะโซเนียม (20) กับคาร์บอนไดซัลไฟด์ (21) โดยมี $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ เป็นตัวเร่งเชิงแสงให้กับปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไดซัลไฟด์ (22)	6
แผนภาพที่ 1.9	แสดงการสังเคราะห์สารประกอบควินาโซลีน (24) จากสารประกอบไดอะโซเนียม (23) ผ่านปฏิกิริยาการให้ความร้อน	6
แผนภาพที่ 1.10	แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียม เพื่อนำมาเป็นสารตั้งต้นในการศึกษาปรับปรุงคุณภาพการสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากสารตั้งต้นที่เป็นไฮออลและโซเดียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต และการสังเคราะห์อนุพันธ์ควินาโซลีนจากสารประกอบไดอะโซเนียม โดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงให้กับปฏิกิริยา	7

สารบัญแผนภาพประกอบ

	หน้า
แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์ 4-โบรโมเบนซีนไดอะโซเนียม เติตระฟลูออโรโบเรต (1a)	10
แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เติตระฟลูออโรโบเรต (2a)	11
แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เติตระฟลูออโรโบเรต (3a)	11
แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์ 2-((4-โบรโมฟีนิล)ไฮดรอกซิล) ไพรีดีน (2b)	12
แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (2c)	13
แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์ N-(4-เมธิลฟีนิล) อะเซตาไมด์ (3c)	13
แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสังเคราะห์ บิส(4-โบรโมฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d)	13
แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมจากอนุพันธ์อนินทรีย์	15
แผนภาพที่ 3.2 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบไดอะโซเนียม a) 1a, b) 2a และ c) 3a ในตัวทำละลาย acetone- d_6	16
แผนภาพที่ 3.3 แสดงการสังเคราะห์ 2-((4-โบรโมฟีนิล)ไฮดรอกซิล) ไพรีดีน (2b)	16
แผนภาพที่ 3.4 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 2-((4-โบรโมฟีนิล)ไฮดรอกซิล) ไพรีดีน (2b) ในตัวทำละลาย chloroform- d	17
แผนภาพที่ 3.5 แสดงการสังเคราะห์ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (2c)	19
แผนภาพที่ 3.6 แสดงการสังเคราะห์ผ่านไมโครเวฟและผ่าปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง	19
แผนภาพที่ 3.7 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของอนุพันธ์อะเซตาไมด์ a) 2c และ b) 3c ในตัวละลาย chloroform- d	21
แผนภาพที่ 3.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (2c)	21
แผนภาพที่ 3.9 แสดงการสังเคราะห์ บิส(4-โบรโมฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d)	22
แผนภาพที่ 3.10 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ บิส(4-โบรโมฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d) ในตัวทำละลาย chloroform- d	23
แผนภาพที่ 3.11 แสดงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของ บิส(4-โบรโมฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d)	25

สารบัญตารางประกอบ

ฎ

หน้า

ตารางที่ 3.1 แสดงผลการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์ 2c และ 3c จาก
สารประกอบไดอะโซเนียม 2a และ 3a ในสภาวะต่าง ๆ

20

ตารางที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไฮโออีเทอร์ในสภาวะต่าง ๆ

24



คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์

$^1\text{H-NMR}$
s
d
t
m

Proton Nuclear Magnetic Resonance
Singlet
Doublet
Triplet
Mutiplet



บทที่ 1 บทนำ

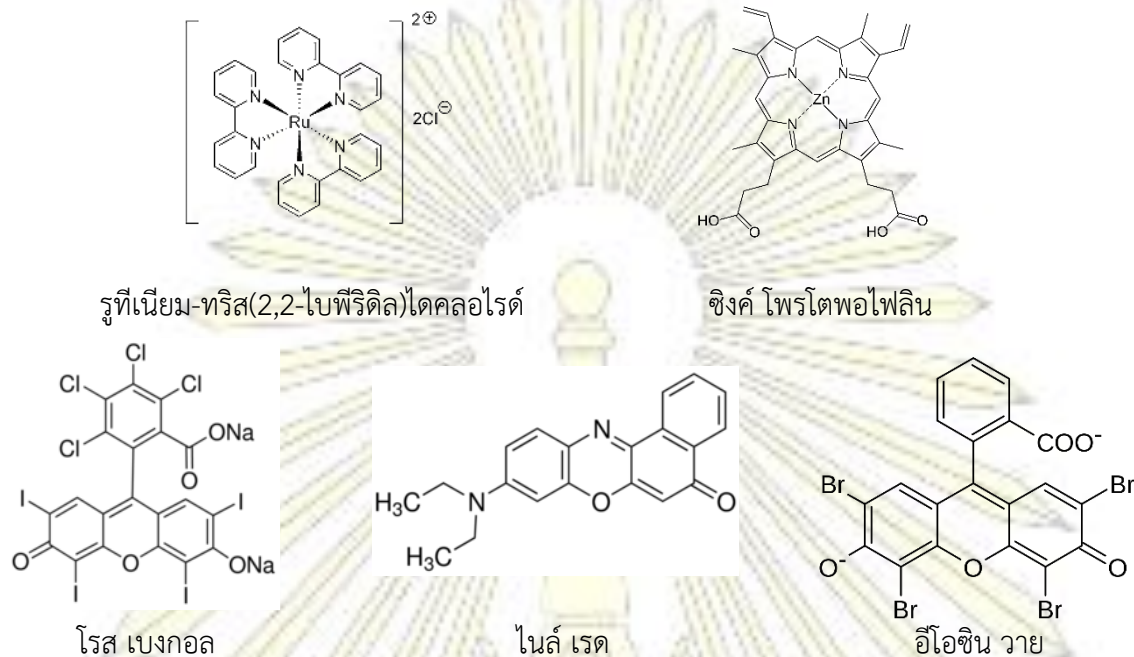
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ซัลเฟอร์เป็นธาตุที่มีคุณสมบัติทางเคมีที่คล้ายคลึงกับออกซิเจน จึงพบซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์อยู่มาก สารอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบมีความสำคัญอย่างมากในสิ่งมีชีวิต เช่น กรดอะมิโนซิสเตอีนและเมทไธโอนีน อนุพันธ์อินทรีย์ต่าง ๆ ของซัลเฟอร์ เช่น อนุพันธ์โรฮอล อนุพันธ์ไดซัลไฟด์ มีความสำคัญในด้านเสถียรภาพของโปรตีนบางชนิดและเป็นสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ [1] อีกทั้งยังเป็นยาลดกรดในกระเพาะอาหาร [2] วิธีการสังเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์ในสมัยก่อนได้ใช้โลหะหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวออกซิเดชันที่รุนแรง [3] ทำให้เกิดของเสียที่เป็นโลหะหนัก ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาการใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความน่าสนใจอย่างมาก ส่งผลให้มีการใช้สารประเภทตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบมาเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งใช้ปริมาณเล็กน้อยและให้สถานะที่ไม่รุนแรง [4] แต่ยังมีปัญหาในเรื่องพิษของโลหะหนักต่อมาได้มีการใช้ตัวเร่งที่เป็นสารอินทรีย์ซึ่งเป็นอีกหนึ่งตัวเลือก โดยมีข้อดีคือลดค่าใช้จ่ายในส่วน of โลหะลดมลพิษจากโลหะและการสังเคราะห์ที่ใช้เวลาไม่นาน [5] จึงทำให้การสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบโดยการใช้ปฏิกิริยาเชิงแสงมีความน่าสนใจในการนำมาวิจัย

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

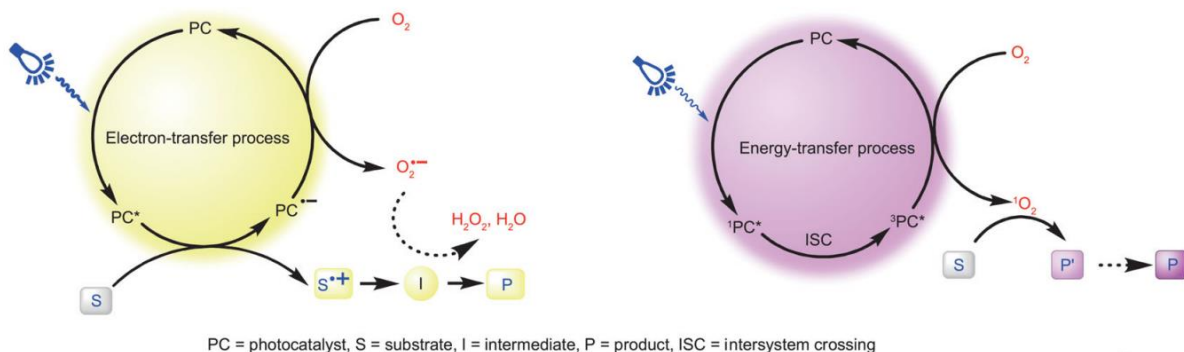
1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalyst) เป็นตัวเร่งที่ใช้แสงในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีที่ผ่านการถ่ายโอนอิเล็กตรอน [6] เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้รับการกระตุ้นจากแสงจะสามารถเป็นตัวกลางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารตั้งต้นในปฏิกิริยาต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถแบ่งออกเป็นสองกลุ่มคือสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน (transition-metal complexes) เช่น รูทีเนียม-ทริส(2,2-ไบพิรีดิล) ไดคลอไรด์ (Ruthenium-tris(2,2-bipyridyl) dichloride), ซิงค์ โพรโตพอร์ไฟริน (zinc protoporphyrin) และสารสีย้อมอินทรีย์ เช่น โรสเบงกอล (Rose Bengal), อีโอซิน ยว (Eosin Y), ไนล์ เรด (Nile Red)



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

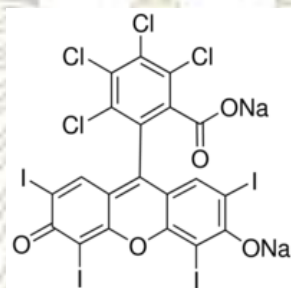
หลักการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมี 2 ส่วน ในส่วนแรกเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้รับพลังงานจากแสงเข้าสู่สถานะกระตุ้น จากนั้นตัวเร่งเชิงแสงรับอิเล็กตรอนจากสารตั้งต้นกลายเป็นตัวเร่งเรดิคัลแอนไอออน ส่วนสารตั้งต้นกลายเป็นเรดิคัลแคทไอออน จากนั้นตัวเร่งเชิงแสงจะเปลี่ยนโมเลกุลออกซิเจนจากสถานะ triplet ให้เป็น singlet ซึ่งสถานะ singlet นี้สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นต่อได้ ส่วนการเร่งเชิงแสงอีกรูปแบบคือการที่ตัวเร่งเชิงแสงถ่ายโอนพลังงานทั้งหมดให้กับออกซิเจน โดยออกซิเจนจะถ่ายโอนพลังงานให้กับสารตั้งต้นอีกครั้งเพื่อใช้พลังงานในการเกิดปฏิกิริยา [7]



แผนภาพที่ 1.1 แสดงหลักการทำงานของตัวเร่งเชิงแสงโดยใช้พลังงานเปลี่ยน triplet เป็น singlet ออกซิเจน และการถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอน [7]

1.2.2 สีย้อมโรส เบงกอล

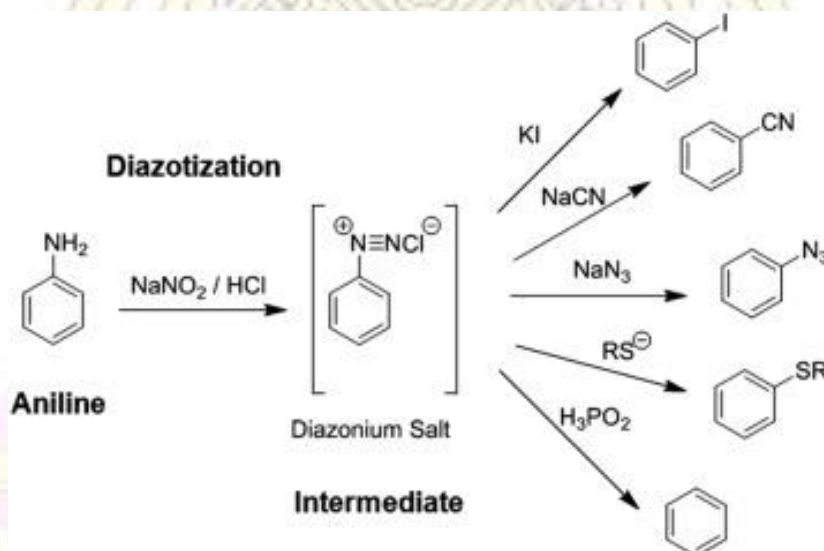
โรส เบงกอล (Rose Bengal) หรือ 4,5,6,7-тетระคลอโร-2',4',5',7'-тетระไฮโดฟลูออเรสซิน ไดโซเดียมซอลต์ ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดย Gnehm ภายในปี ค.ศ.1880-1884 [8] โรส เบงกอลเป็นสารที่มีโทนสีแดง เป็นสีย้อมที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากเป็นสารที่กระตุ้นให้โมเลกุลของออกซิเจนในสถานะ triplet เปลี่ยนเป็น singlet [9] สีย้อมโรส เบงกอลสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายหลากหลายชนิด [10] เช่น น้ำ อะซิโตนและ เอทานอล จึงนิยมนำโรส เบงกอลมาใช้ร่วมกับสารที่เป็นตัวรองรับพอลิเมอร์ (polymer supports) [11] ในการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งเชิงแสง



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของโรส เบงกอล

1.2.3 สารประกอบไดอะโซเนียม

สารประกอบไดอะโซเนียมหรือเกลือไดอะโซเนียม ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดย Peter Griess [12] ภายในปี 1858 ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีอนุพันธ์ของ $R-N_2^+ X^-$ เมื่อ R คือส่วนของสารประกอบอินทรีย์ เช่น กลุ่มแอลคิล หรือ กลุ่มเอริล และ X คือไอออนที่มีประจุเป็นลบ เช่น กลุ่มของฮาโลเจน โดยที่สารประกอบไดอะโซเนียมถูกคิดค้นขึ้นมาเพื่อนำมาเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ดังแผนภาพที่ 1.2

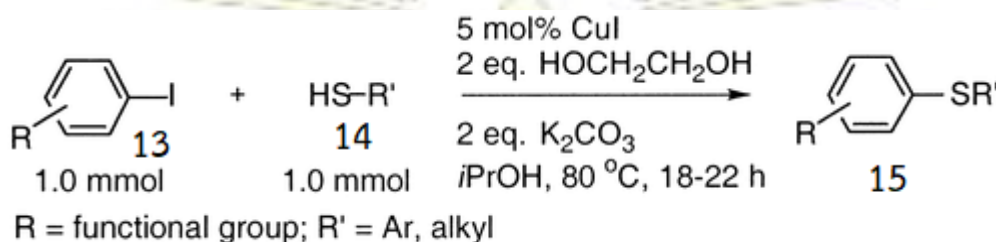


แผนภาพที่ 1.2 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมและปฏิกิริยาต่าง ๆ ของสารประกอบไดอะโซเนียม [12]

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

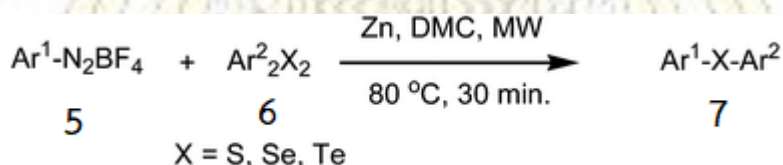
1.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากสารประกอบซัลเฟอร์

ในปี ค.ศ. 2002 Kwong และคณะ [13] สังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (15) จากสารประกอบไทออล (13) ทำปฏิกิริยากับเอริล เฮไลด์ (14) โดยมีคอปเปอร์ (I) ไอโอดิด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแผนภาพที่ 1.3 ที่อุณหภูมิ 80 °C โดยมีร้อยละผลได้ในช่วง 82-93%



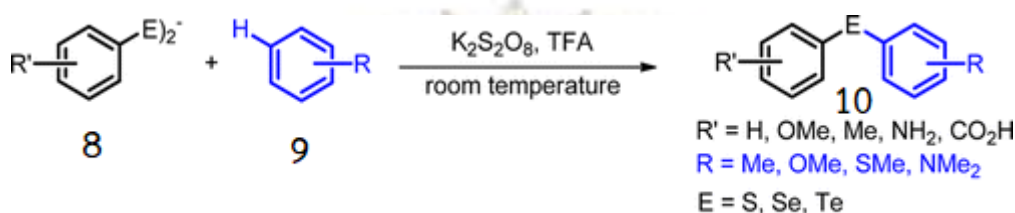
แผนภาพที่ 1.3 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (15) โดยมีคอปเปอร์ (I) ไอโอดิด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ.2012 Debasish Kundu และคณะ [14] สังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (7) จากสารตั้งต้นไดอะโซเนียม (5) ทำปฏิกิริยากับไดซัลไฟด์ที่สมมาตร (6) โดยใช้โลหะสังกะสีควบคู่กับไดเมทิลคาร์บอนेट (DMC) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ไมโครเวฟให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 30 นาที ดังแผนภาพที่ 1.4 โดยมีช่วงร้อยละผลได้ 79-94%



แผนภาพที่ 1.4 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (7) โดยมีโลหะสังกะสีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ความร้อนผ่านการใช้ไมโครเวฟ

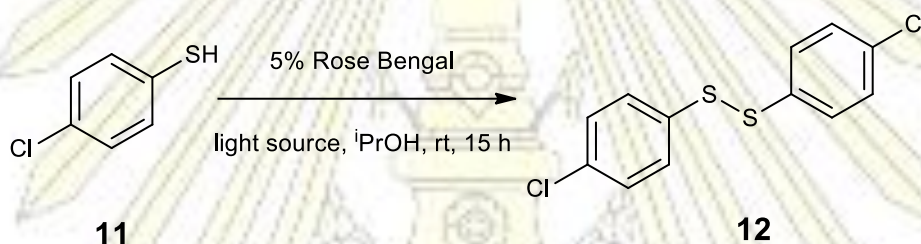
ในปี ค.ศ.2013 Amit Kumar และคณะ [15] สังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (10) จากสารประกอบไดซัลไฟด์ (8) ทำปฏิกิริยากับเบนซีน (9) โดยใช้โพแทสเซียมเพอซัลเฟตเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งมีการใช้กรดไตรฟลูออโรอะซิติกเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้องและมีร้อยละผลได้ในช่วง 30-96% ดังแผนภาพที่ 1.5



แผนภาพที่ 1.5 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์ (10) โดยมีโพแทสเซียมเพอซัลเฟตเป็นตัวออกซิไดซ์

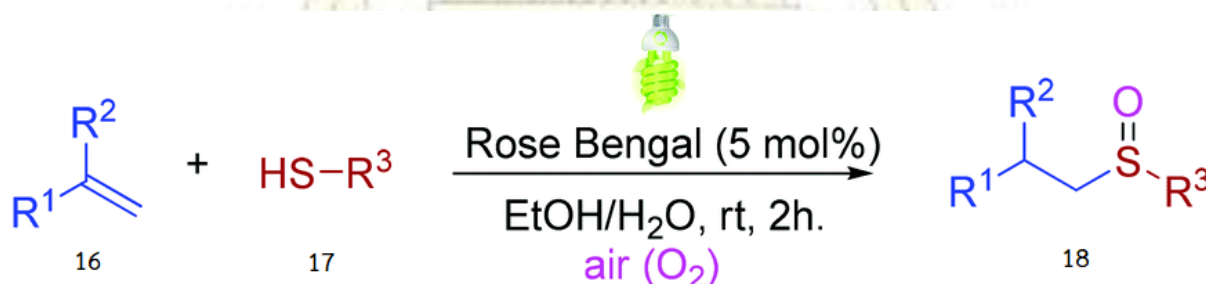
1.3.2 การใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสังเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์

ภายในปี ค.ศ. 2016 Theeranon Tankam และคณะ [16] สังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ (12) โดยใช้สารประกอบไฮออล (11) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงในตัวทำละลายโทรพานอล และฉายแสงให้กับปฏิกิริยาเป็นเวลา 15 ชั่วโมง ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.6 โดยมีช่วงร้อยละผลได้ 40-91%



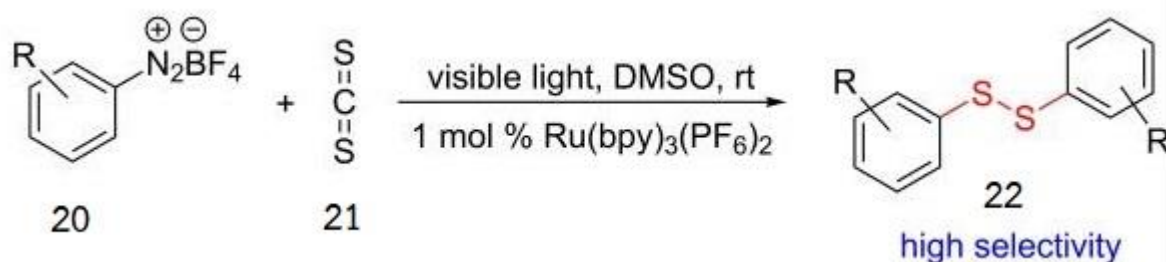
แผนภาพที่ 1.6 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ (12)

ภายในปี ค.ศ. 2017 Huanhuan Cui และคณะ [17] ได้สังเคราะห์สารประกอบซัลฟอกไซด์ (18) จากสารประกอบแอลคีน (16) และไฮออล (17) โดยใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงละลายในตัวทำละลายผสมเอทานอลและน้ำฉายแสงให้กับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีช่วงร้อยละผลได้ 18-96%



แผนภาพที่ 1.7 แสดงการทำปฏิกิริยาเชิงแสงโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์สารประกอบซัลฟอกไซด์จากสารประกอบแอลคีนและไฮออล

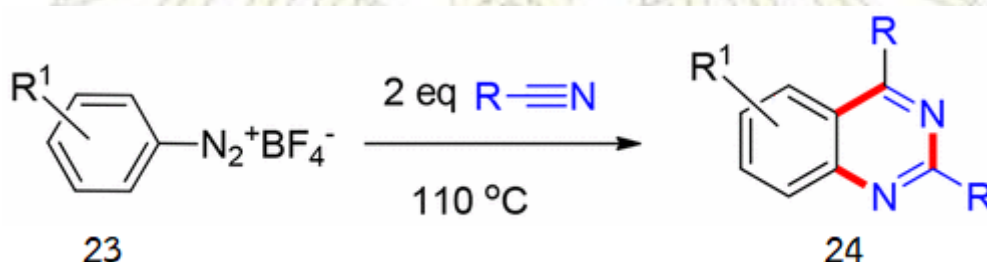
ภายในปี ค.ศ. 2017 Jing Leng และคณะ [18] ได้สังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ (22) จากสารประกอบไดอะโซเนียม (20) และคาร์บอนไดซัลไฟด์ (21) ในตัวทำละลาย DMSO โดยการใช้ Ru(bpy)₃(PF₆)₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงพร้อมกับฉายแสงในช่วงที่ตามองเห็น โดยมีช่วงร้อยละผลได้ 8-88%



แผนภาพที่ 1.8 แสดงการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารประกอบไดอะโซเนียม (20) กับคาร์บอนไดซัลไฟด์ (21) โดยมี $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ เป็นตัวเร่งเชิงแสงให้กับปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไดซัลไฟด์ (22)

1.3.3 การสังเคราะห์สารประกอบควินาโซลีนจากสารประกอบไดอะโซเนียม

ภายในปี ค.ศ. 2017 Mami Ramanathan และคณะ [19] ได้สังเคราะห์สารประกอบควินาโซลีน (24) จากสารประกอบไดอะโซเนียม (23) ซึ่งละลายในตัวทำละลายอะซิโตรไนโตรล์ผ่านปฏิกิริยาให้ความร้อนที่ $110\text{ }^\circ\text{C}$ โดยมีร้อยละผลได้อยู่ในช่วง 11-71%

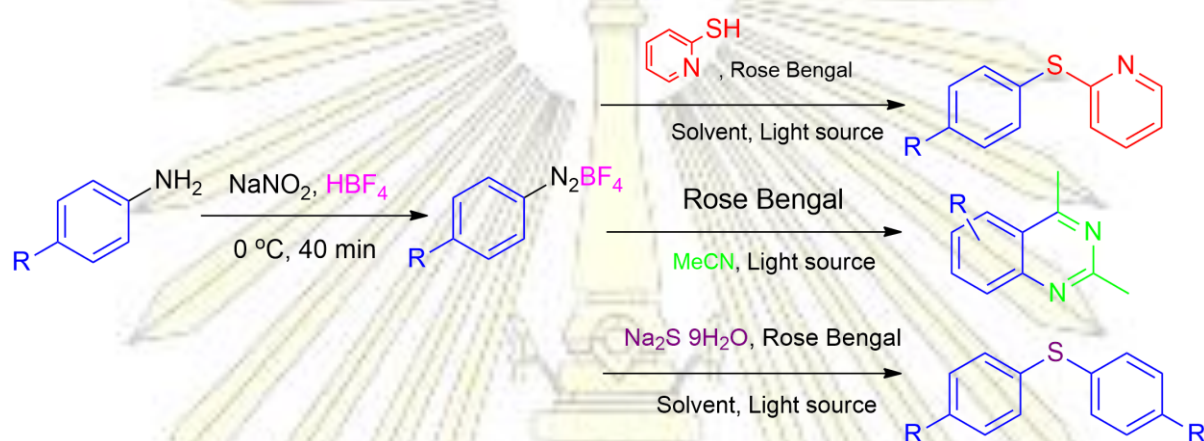


แผนภาพที่ 1.9 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบควินาโซลีน (24) จากสารประกอบไดอะโซเนียม (23) ผ่านปฏิกิริยาการให้ความร้อน

สารประกอบไดอะโซเนียมนิยมนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาคัปปลิงในสภาวะที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิสูง เพื่อเป็นการพัฒนากระบวนการดังกล่าว ผู้วิจัยสนใจนำสารประกอบไดอะโซเนียมมาทำปฏิกิริยาคัปปลิงโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงที่อุณหภูมิห้องเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาคัปปลิงโดยผ่านตัวเร่งเชิงแสงโรสเบงกอล

1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ผู้วิจัยสนใจในการปรับปรุงคุณภาพการสังเคราะห์สารต่าง ๆ ด้วยปฏิกิริยาการออกซิเดชันเชิงแสงโดยมีโรสเบงกอลเร่งปฏิกิริยา ผู้วิจัยวางแผนการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมเพื่อที่จะนำมาเป็นสารตั้งต้นในการศึกษาปฏิกิริยาครั้งนี้ โดยจะใช้สารประกอบไดอะโซเนียมที่สังเคราะห์ขึ้นมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงเพื่อเตรียม 1) ไธโออีเทอร์แบบไม่สมมาตร โดยทำปฏิกิริยากับโรฮอล 2) ควิโนโซลิน โดยทำปฏิกิริยากับอะซิโตรไนไตรล์ 3) ไธโออีเทอร์แบบสมมาตร โดยใช้ไซเตียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต



แผนภาพที่ 1.10 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียม เพื่อนำมาเป็นสารตั้งต้นในการศึกษาปรับปรุงคุณภาพการสังเคราะห์สารประกอบไธโออีเทอร์จากสารตั้งต้นที่เป็นโรฮอลและไซเตียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต และการสังเคราะห์ควิโนโซลินจากสารประกอบไดอะโซเนียม โดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงให้กับปฏิกิริยา

บทที่ 2

การทดลอง


2.1 เครื่องมือ, อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer), Varian Mercury 400 MHz
2. เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer)
3. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Hotplate and stirrer) JENWAY 1000
4. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (Rotaty evaporator) รุ่น N-1000, Tokyo Rikkakikai., LTD
5. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง AB204-S, Mettler Toledo
6. แผ่น TLC Silica gel aluminum sheet, MERCK & Co., Inc.
7. แผงหลอด LED 1.5W สีขาว
8. หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ 3W สีขาว
9. เครื่องกรองสุญญากาศ

2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. หลอดทดลอง
2. ปีกเกอร์
3. หลอดหยดสาร
4. ซ้อนตักสาร
5. เข็มฉีดยา
6. หลอดคาปิลลารี
7. ขวดก้นกลม
8. แท่งแม่เหล็กกวนสาร

- 
9. กระดาษกรอง
 10. กรวยบุชเนอร์
 11. ขวดรูปชมพู่
 12. กระจกนาฬิกา
 13. ขวดสีชา
 14. กรวยสกัดสาร
 15. คอลัมน์แยกสาร
 16. ขวดใส่อะซิโตน
 17. ขวดใส่น้ำกลั่น
 18. สำลี
 19. แ่งแก้วคน

2.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.3.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา

1. 2-เมอร์แคปโตไพรีดีน
2. 4-โบรโมอนิลีน, Merck
3. 4-ไนโตรอนิลีน, Merck
4. 4-เมธิลอนิลีน, Fluka
5. กรดเตตระฟลูออโรโบริก (HBF_4)
6. โซเดียมไนไตรต์ (NaNO_2)
7. 4-โบรโมเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต
8. 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต
9. 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต
10. อะซิโตนไนไตรล์ (CH_3CN)
11. โซเดียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Carlo Erba
12. โรสเบงกอล

2.1.3.2 ตัวทำละลาย

1. อะซิโตน
2. อะซิโตนไนไตรล์
3. เมทานอล
4. น้ำปราศจากไอออน
5. ไดเอทิลอีเทอร์
6. เตตระไฮโดรฟูแรน
7. ไดคลอโรมีเทน

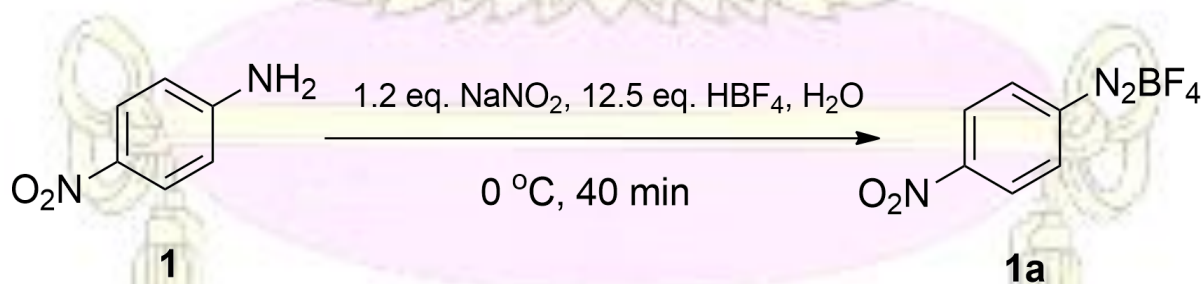
2.1.3.3 สารอื่นๆ

1. เฮกเซน
2. เอทิลอะซิเตต
3. ซิลิกาเจล 60 (0.063 – 0.200 mm)
4. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส
5. คลอโรฟอร์ม-ดี, 99.8 atom%
6. อะซิโตน-ดี6

2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์

2.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียม

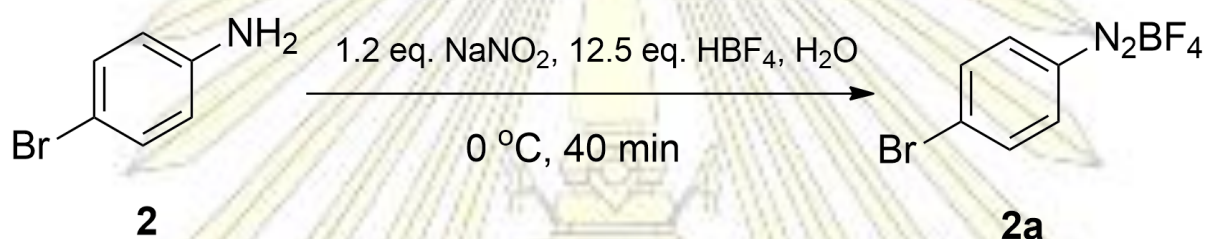
2.2.1.1 การสังเคราะห์ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต



แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (1a)

ซิ่ง 4-ไนโตรอนิสีน (1) (0.674 g, 3.92 mmol) ใส่ในขวดก้นกลม เติมน้ำเย็น 3 mL และกรดเตตระฟลูออโรโบริก (2.5 mL, 51.2 mmol) ซิ่งโซเดียมไนไตรต์ (0.335 g, 4.86 mmol) จากนั้นใส่ในบีกเกอร์ใส่น้ำเย็น 2 mL ละลายให้เข้ากัน เทสารละลายโซเดียมไนไตรต์ลงในบีกเกอร์ของสารละลาย 4-ไนโตรอนิสีน (1) ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลม กวนสารละลายเป็นเวลา 40 นาที พร้อมรักษาอุณหภูมิของสารละลายให้อยู่ที่ 0 °C ด้วยการแช่ขวดก้นกลมลงในอ่างน้ำแข็ง เมื่อครบเวลาที่กำหนด นำตะกอนที่ได้มากรอง สูญญากาศล้างตะกอนด้วยน้ำเย็น นำตะกอนที่ได้มาละลายด้วยอะซิโตนแล้วตกผลึกด้วยการหยดไดเอทิลอีเทอร์อย่างช้าๆ นำผลึกสีขาวที่ได้มากรอง สูญญากาศล้างตะกอนด้วยไดเอทิลอีเทอร์เย็น ได้ผลึกสีขาว (0.526 g, 49%) $^1\text{H NMR}$ (Acetone- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 8.78 (d, 2H), 8.33 (d, 2H)

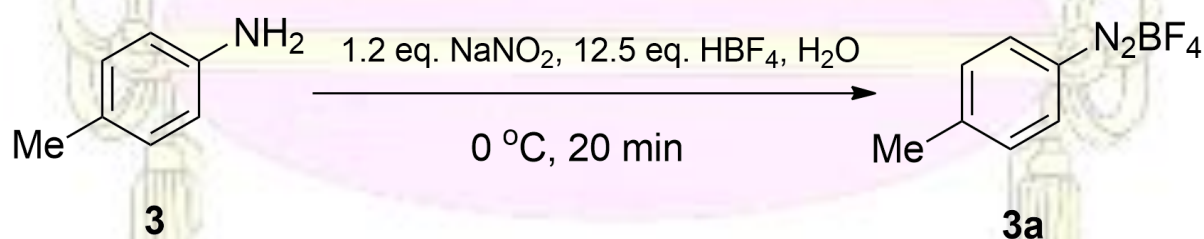
2.2.1.2 การสังเคราะห์ 4-โบรมobenซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต



แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (2a)

ซิ่ง 4-โบรมอนิสีน (2) (0.567 g, 4.10 mmol) ใส่ในขวดก้นกลม เติมน้ำเย็น 3 mL และกรดเตตระฟลูออโรโบริก (2.5 mL, 51.2 mmol) ซิ่งโซเดียมไนไตรต์ (0.307 g, 4.45 mmol) ใส่ในบีกเกอร์ จากนั้นใส่น้ำเย็น 2 mL ละลายให้เข้ากัน เทสารละลายโซเดียมไนไตรต์ลงในบีกเกอร์ของสารละลาย 4-โบรมอนิสีน (2) ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลม กวนสารละลายเป็นเวลา 40 นาที พร้อมรักษาอุณหภูมิของสารละลายให้อยู่ที่ 0 °C ด้วยการแช่ขวดก้นกลมลงในอ่างน้ำแข็ง เมื่อครบเวลาที่กำหนด นำตะกอนที่ได้มากรอง สูญญากาศล้างตะกอนด้วยน้ำเย็น นำตะกอนที่ได้มาละลายด้วยอะซิโตนแล้วตกผลึกด้วยการหยดไดเอทิลอีเทอร์อย่างช้าๆ นำผลึกสีเทาแดงที่ได้มากรอง สูญญากาศล้างตะกอนด้วยไดเอทิลอีเทอร์เย็น ได้ผลึกสีเทาแดง (2a) (0.408 g, 48%) $^1\text{H NMR}$ (Acetone- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 9.19 (d, 2H), 8.87 (d, 2H)

2.2.1.3 การสังเคราะห์ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (3a)

ซิงค์ 4-เมธิลอนิสีน (3) (0.449 g, 4.19 mmol) ใส่ในขวดก้นกลม เติมน้ำเย็น 3 mL และกรดเตตระฟลูออโรโบริก (2.5 mL, 51.2 mmol) ซิงค์โซเดียมไนไตรต์ (0.325 g, 4.71 mmol) ใส่ในบีกเกอร์ จากนั้นใส่น้ำเย็น 2 mL ละลายให้เข้ากัน เทสารละลายโซเดียมไนไตรต์ลงในบีกเกอร์ของสารละลาย 4-เมธิลอนิสีน (3) ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลม กวนสารละลายเป็นเวลา 20 นาที พร้อมรักษาอุณหภูมิของสารละลายให้อยู่ที่ 0 °C ด้วยการแช่ขวดก้นกลมลงในอ่างน้ำแข็ง เมื่อครบเวลาที่กำหนด นำตะกอนที่ได้มากรอง สูญญากาศล้างตะกอนด้วยน้ำเย็น นำตะกอนที่ได้มาละลายด้วยอะซิโตนแล้วตกผลึกด้วยการหยดไดเอทิลอีเทอร์อย่างช้าๆ นำผลึกสีเทาที่ได้มากรอง สูญญากาศล้างตะกอนด้วยไดเอทิลอีเทอร์เย็น ได้ผลึกสีเทา (3a) (0.408 g, 48%) $^1\text{H NMR}$ (Acetone- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 8.73 (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 2.68 (s, 3H)

2.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากไรออลด้วยตัวเร่งโรสเบงกอล

2.2.2.1 การสังเคราะห์ 2-((4-โบรมอฟีนิล)ไรออล) ไพริดีน

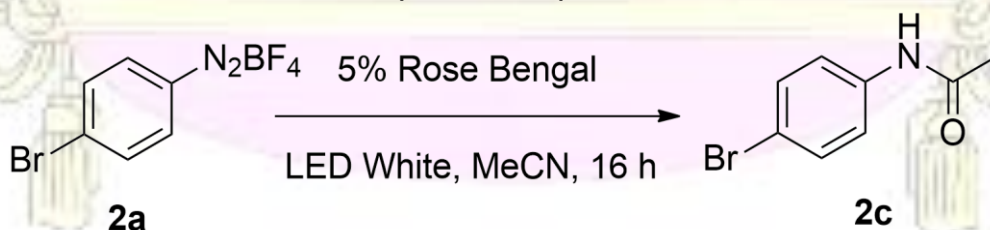


แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์ 2-((4-โบรมอฟีนิล)ไรออล) ไพริดีน (2b)

ซิงค์ 4-โบรมobenซีนไดอะโซเนียมเตตระฟลูออโรโบเรต (2a) (0.140 g, 0.517 mmol) ใส่ในหลอดทดลองยาวพร้อมกับซิงค์ 2-เมอร์แคปโตไพริดีน (b) (0.093 g, 0.836 mmol) ซิงค์โรสเบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ใส่ลงในหลอดทดลองยาว จากนั้นใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงในหลอดทดลองยาวละลายด้วยอะซิโตนไนไตรล์ 5 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็ก พร้อมทั้งฉายไฟสีขาวจากหลอด LED ให้กับสารละลายเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายมาสกัดด้วยน้ำกับไดคลอโรมีเทน เก็บเอาชั้นอินทรีย์มาแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (50% Hexane : 50% Ethyl acetate) ได้ 2-((4-โบรมอฟีนิล)ไรออล)ไพริดีน (2b) เป็นของเหลวสีเหลือง (60.3 mg, 44%) $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 8.42 (d, 1H), 7.58 (d, 2H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (d, 2H), 7.08 (t, 1H), 6.95 (d, 1H)

2.2.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์

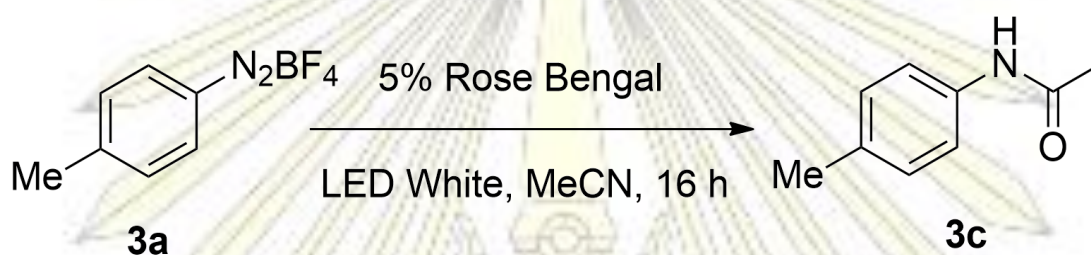
2.2.3.1 การสังเคราะห์ N-(4-โบรมอฟีนิล) อะเซตาไมด์



แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์ N-(4-โบรมอฟีนิล) อะเซตาไมด์ (2c)

ซิงค์ 4-โบรมобенซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (2a) (0.112 g, 0.450 mmol) พร้อมกับซิงค์โรส เบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ลงในหลอดทดลองยาว ละลายด้วยอะซิโตนไทรล์ 5 mL ใส่แท่งกวนแม่เหล็กลงในหลอดทดลอง กวนสารละลายพร้อมทั้งฉายไฟสีขาวจากหลอดไฟ LED ให้กับสารละลายเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายมาแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (100% Hexane) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล 24.3 mg (2c) $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 7.41 (s, 2H), 7.26 (s, 2H), 2.17 (s, 3H)

2.2.3.2 การสังเคราะห์ N-(4-เมธิลฟีนิล) อะเซตาไมด์

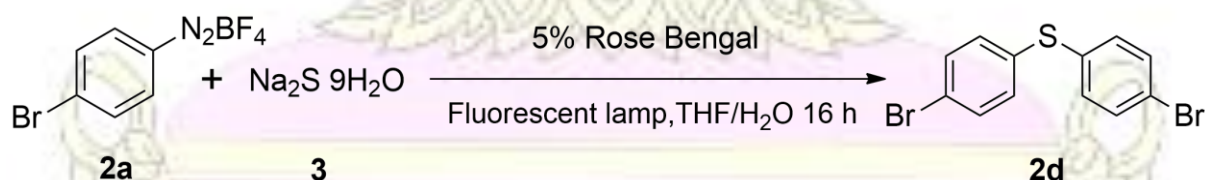


แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์ N-(4-เมธิลฟีนิล) อะเซตาไมด์ (3c)

ซิงค์ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (3a) (0.100 g, 0.486 mmol) พร้อมกับซิงค์โรส เบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ลงในหลอดทดลองยาว ละลายด้วยอะซิโตนไทรล์ 5 mL ใส่แท่งกวนแม่เหล็กลงในหลอดทดลอง กวนสารละลายพร้อมทั้งฉายไฟสีขาวจากหลอดไฟ LED ให้กับสารละลายเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายมาแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (100% Hexane) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล 51.4 mg (3c) $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 7.37 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.14 (s, 3H)

2.2.4 การสังเคราะห์อนุพันธ์ไทโออีเทอร์จากโซเดียมซัลไฟด์ไดนาไฮเดรต

2.2.4.1 การสังเคราะห์ บิส(4-โบรมอฟีนิล) ซัลไฟด์



แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสังเคราะห์ บิส(4-โบรมอฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d)

ซัง 4-โบรมobenซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**2a**) (0.112 g, 0.414 mmol) ใส่ในหลอดทดลองยาวพร้อมกับซัง โซเดียมซัลไฟด์ไดนาไฮเดรต (0.248 g, 1.03 mmol) ซังโรส เบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ใส่ลงในหลอดทดลองยาว จากนั้นใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงในหลอดทดลองยาวละลายด้วยอะซิโตนไตรล 5 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็ก พร้อมทั้งฉายไฟสีขาวจากหลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ให้กับสารละลายเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายมาสกัดด้วยน้ำกับไดคลอโรมีเทน เก็บเอาชั้นอินทรีย์มาแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (100% Hexane) ได้ บิส(4-โบรมอฟีนิล) ซัลไฟด์ (**2d**) สาร 4 เป็นของแข็งสีขาว (23 mg, 18%) $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 7.44 (d, 4H), 7.19 (d, 4H)

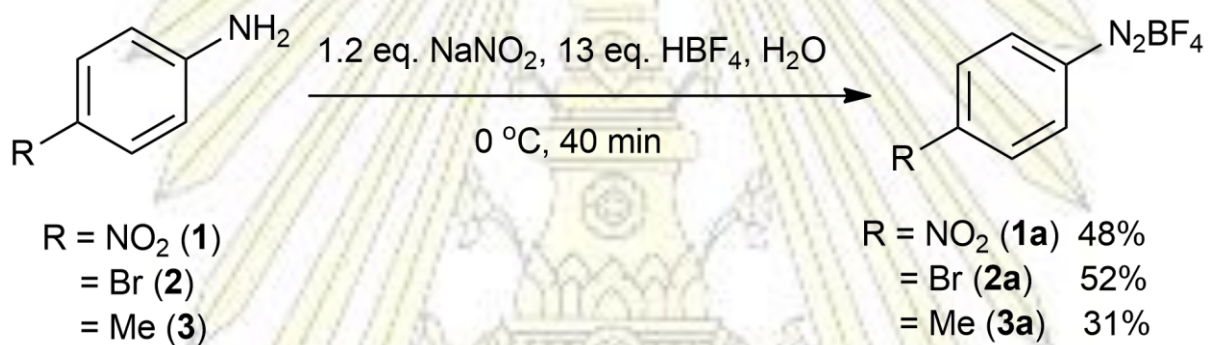


บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

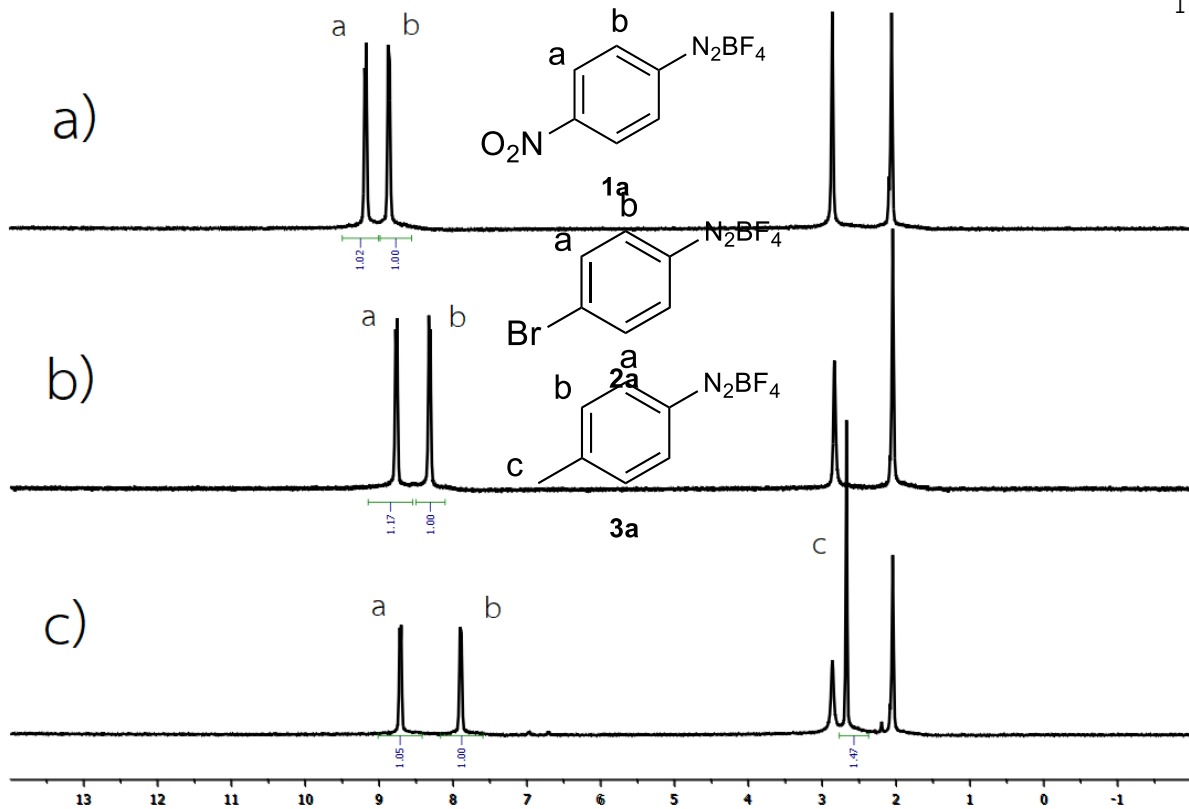
3.1 การสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียม

ในการศึกษาปฏิกิริยาการใช้ตัวเร่งเชิงแสงนั้น ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมจากสารประกอบเอมีนต่าง ๆ เพื่อนำไปเป็นสารตั้งต้นในการศึกษาการสังเคราะห์สารด้วยปฏิกิริยาเชิงแสงในหัวข้อที่ 3.2 3.3 และ 3.4 ในลำดับถัดไป ซึ่งในขั้นตอนนี้ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมทั้งหมด 3 ชนิด คือ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**1a**) 4-โบรมเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**2a**) และ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**3a**) โดยนำสารประกอบ อนิลีน 1-3 ที่มีหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ มาทำปฏิกิริยาไดอะโซไรเซชันกับกรดเตตระฟลูออโรโบริกและโซเดียมไนไตรต์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.1 เก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ โดยมีร้อยละผลได้ 48% (**1a**) 52% (**2a**) และ 31% (**3a**) ตามลำดับ



แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมจากอนุพันธ์อนิลีน

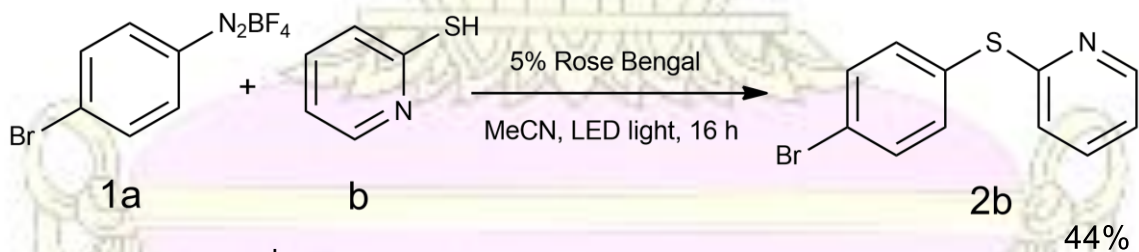
โครงสร้างของสาร **1a,2a** และ **3a** ยืนยันโดยวิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรเมตรีสเปกตรัม ¹H-NMR ของ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**1a**) และ 4-โบรมเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**2a**) ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2a และ 3.2b ตามลำดับ มีสัญญาณโปรตอนตำแหน่ง a สูงคือที่ δ 9.19 ppm และ δ 8.78 ppm ตามลำดับ เนื่องจากหมู่ไนโตรและหมู่โบรมที่มีค่าอิเลกโตรเนกาทิวิตีที่สูง ส่งผลให้โปรตอนที่ตำแหน่ง a ของทั้งสาร **1a** และ **2a** มีค่า chemical shift ที่สูง ขณะที่สัญญาณโปรตอนของ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**3a**) ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2c พบว่าโปรตอนที่ตำแหน่ง b ที่ δ 7.91 ppm อยู่ติดหมู่เมธิลมีค่าอิเลกโตรเนกาทิวิตีต่ำกว่าหมู่ไดอะโซเนียมโดยอยู่ติดกับตำแหน่ง a ที่ δ 8.73 ppm ส่งผลให้ค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง a มีค่าที่สูงกว่าตำแหน่ง b และสัญญาณโปรตอนที่ δ 2.68 ppm เป็นสัญญาณของกึ่งเมธิลที่ตำแหน่ง c



แผนภาพที่ 3.2 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบไดอะโซเนียม a) 1a, b) 2a และ c) 3a ในตัวทำละลาย acetone- d_6

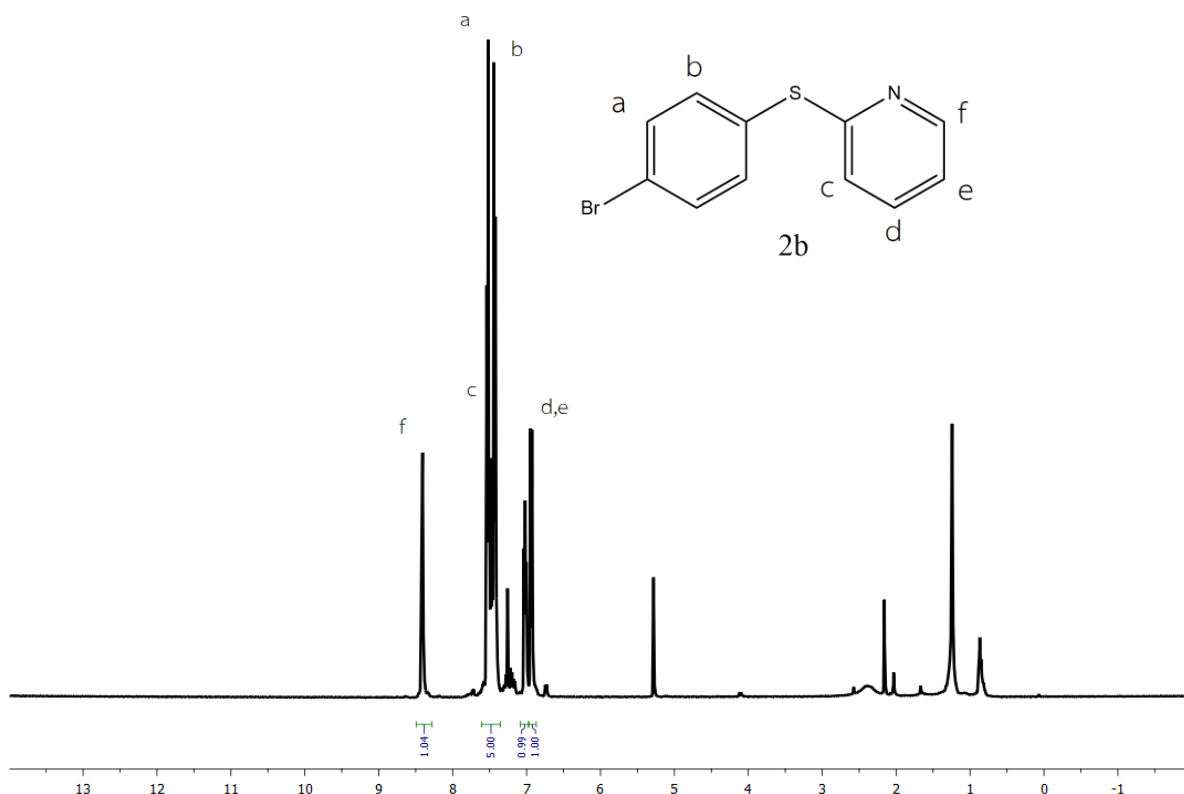
3.2 การสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากโรอัลด้วยตัวเร่งเชิงแสงโรสเบงกอล

เมื่อเตรียมสารประกอบไดอะโซเนียมสำเร็จ ผู้วิจัยได้นำสาร 2a มาทำปฏิกิริยากับ 2-เมอร์แคปโตไพรีดิน (b) โดยมีอะซิโตไนไตรล์เป็นตัวทำละลายและโรสเบงกอล 5% โมลเป็นตัวเร่งเชิงแสงให้กับปฏิกิริยาพร้อมฉายแสง LED สีขาวให้กับปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.3 เมื่อเก็บผลิตภัณฑ์มาทำให้บริสุทธิ์พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน โดยคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือสาร 2-((4-โบรมอฟีนิล)โรอัล)ไพรีดิน (2b) มีร้อยละผลได้เป็น 44%



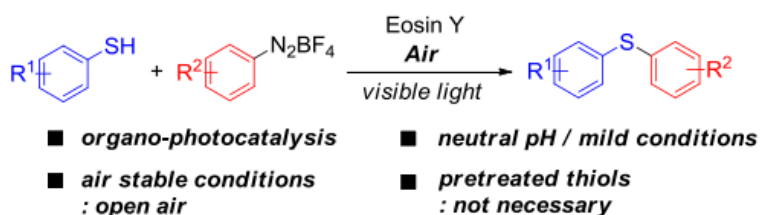
แผนภาพที่ 3.3 แสดงการสังเคราะห์ 2-((4-โบรมอฟีนิล)โรอัล)ไพรีดิน (2b)

โครงสร้างของสาร **2b** ยืนยันโดยวิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรเมตรี ดังแผนภาพที่ 3.4 จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 2-((4-โบรมอฟีนิล)ไธออล)ไพริดีน (**2b**) แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 8.42 ppm เป็นของโปรตอน f สัญญาณที่ δ 7.58 ppm เป็นของโปรตอน a สัญญาณที่ δ 7.48 ppm เป็นโปรตอนตำแหน่ง c สัญญาณที่ δ 7.42 ppm เป็นโปรตอนตำแหน่ง b สัญญาณที่ δ 7.08 ppm เป็นโปรตอนตำแหน่ง d สัญญาณที่ δ 6.95 ppm เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง e

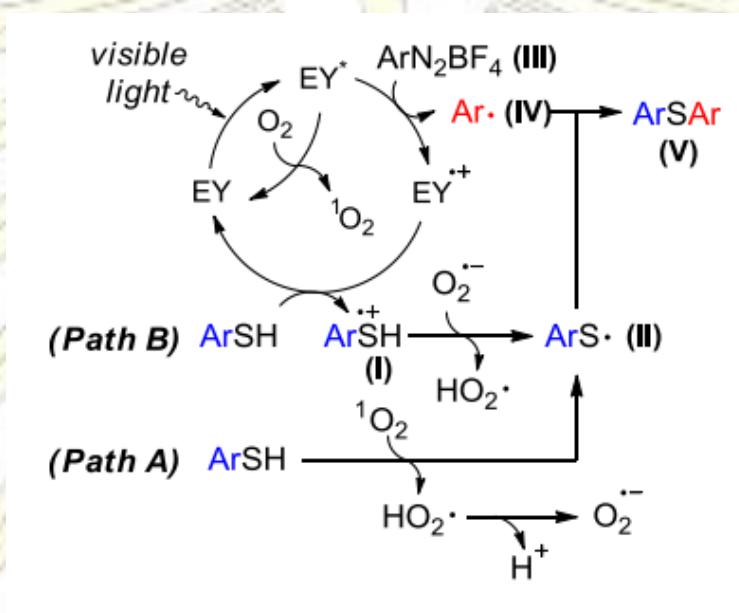


แผนภาพที่ 3.4 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 2-((4-โบรมอฟีนิล)ไธออล)ไพริดีน (**2b**) ในตัวทำละลาย chloroform-d

ในขณะที่ผู้วิจัยได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากไฮออลอยู่นั้น Hong B. และคณะ [20] ได้รายงานผลการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบไฮโออีเทอร์ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของผู้วิจัยเองและเผยแพร่เป็นที่เรียบร้อยแล้วภายในปี ค.ศ. 2017 ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งที่มวิจัยของ Hong B. ได้ใช้ไฮออลและสารประกอบไดอะโซเนียมเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาโดยใช้ไอโซซินวายเป็นตัวเร่งเชิงแสงโดยฉายแสงในช่วงที่มองเห็นให้กับปฏิกิริยาซึ่งทำปฏิกิริยาในระบบเปิดและได้สารประกอบไฮโออีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งที่มวิจัยของ Hong B. เสนอถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 3.2 เมื่อตัวเร่งไอโซซินวายถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับสารประกอบไดอะโซเนียมและสารประกอบไฮออลทำให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระขึ้นมาจากนั้นเรดิคัลที่เกิดจากสารตั้งต้นทั้ง 2 ตัวจะทำปฏิกิริยากันจนเกิดเป็นสารประกอบไฮออลเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งมีออกซิเจนทำหน้าที่เป็นตัวถ่ายโอนโปรตอนภายในปฏิกิริยา จากงานข้างต้นผู้วิจัยปรับหัวข้อศึกษาในการใช้สารประกอบไดอะโซเนียมในปฏิกิริยาอื่นซึ่งจะอธิบายต่อในหัวข้อที่ 3.3 และ 3.4



รูปที่ 3.1 แสดงงานวิจัยของ Hong B. และคณะที่สังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากไฮออลผ่านปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง [20]

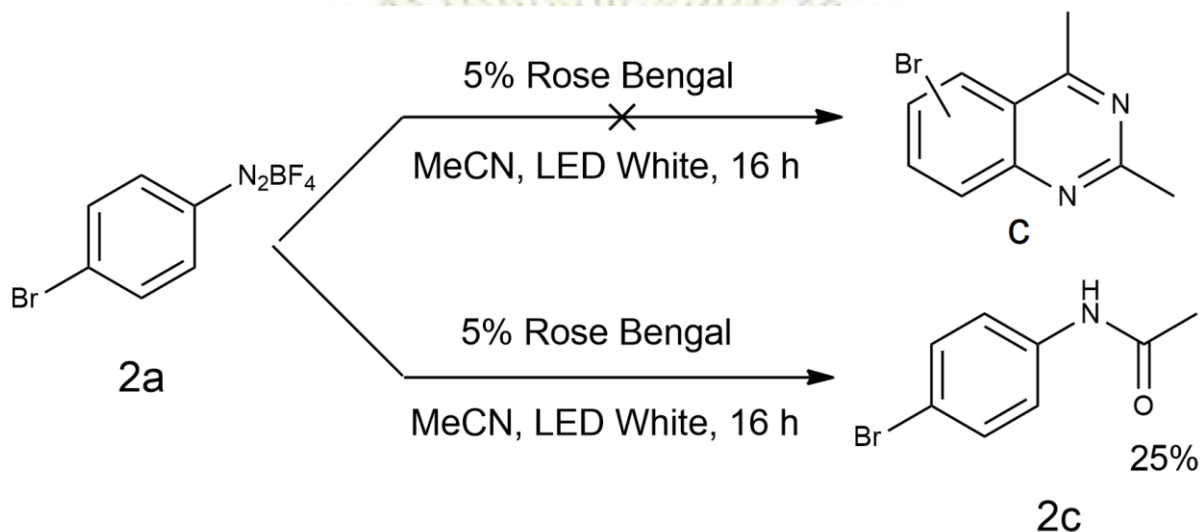


รูปที่ 3.2 แสดงกลไกการสังเคราะห์สารประกอบไทโออีเทอร์จากไฮออลผ่านตัวเร่งเชิงแสงโดยที่มวิจัยของ Hong B. [20]

3.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์

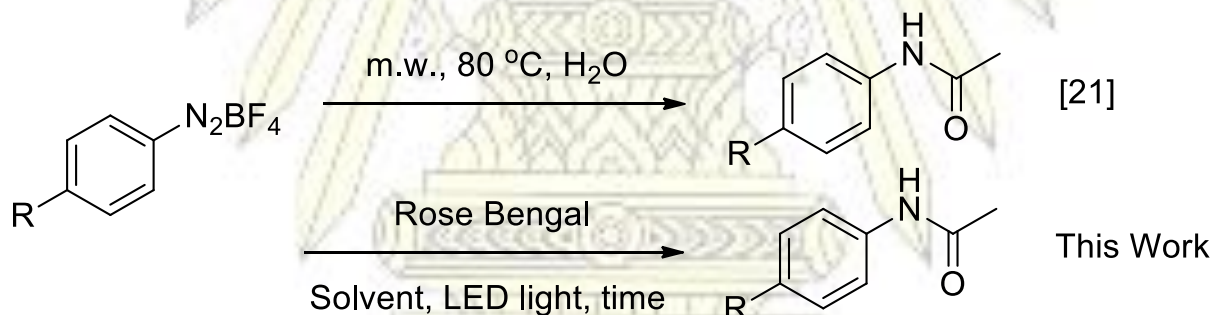
ในหัวข้อต่อมาผู้วิจัยได้สนใจศึกษาการสังเคราะห์อนุพันธ์ควินาโซลีน (c) จากสารประกอบไดอะโซเนียม 2a มาทำปฏิกิริยากับอะซิโตไนไตรล์ ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการใช้สารประกอบไดอะโซเนียมทำปฏิกิริยากับอะซิโตไนไตรล์โดยให้ความร้อนที่ 110 °C กับปฏิกิริยาแล้วได้อนุพันธ์ควินาโซลีนเป็นผลิตภัณฑ์ดังที่อธิบายในบทที่ 1 ในหัวข้อที่ 1.3.3 [19] ซึ่งผู้วิจัยได้คาดว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรสเบงกอลจะสามารถทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและได้ร้อยละผลได้เป็นอนุพันธ์ควินาโซลีนมากกว่าที่เคยมีการรายงานมาก่อนหน้านี้ ผู้วิจัยจึงได้ใช้ 2a มาทำปฏิกิริยากับอะซิโตไนไตรล์ที่เป็นตัวทำละลายโดยมีโรสเบงกอล 5% โมลเป็นตัวเร่งเชิงแสงในสภาวะอุณหภูมิห้องและใช้ฉายแสง LED ให้กับปฏิกิริยาดังแผนภาพที่ 3.5 เมื่อเก็บผลิตภัณฑ์มาทำให้บริสุทธิ์พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล แต่เมื่อดูกราฟสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ที่ได้พบว่าสัญญาณโปรตอน

ของไฮโดรเจนไม่ตรงกับสัญญาณของอนุพันธ์ควินาโซลีนที่รายงานมาก่อน เมื่อนำกราฟสเปกตรัมมาวิเคราะห์พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (2c) แทน



แผนภาพที่ 3.5 แสดงการสังเคราะห์ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (2c)

ผู้วิจัยจึงได้ค้นคว้าทางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์ พบว่าเคยมีงานวิจัยที่ใช้สารประกอบไดอะโซเนียมทำปฏิกิริยากับอะซิโตไนโตรล์โดยทำปฏิกิริยาผ่านการใช้ไมโครเวฟ [21] ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์โดยใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่อุณหภูมิห้อง

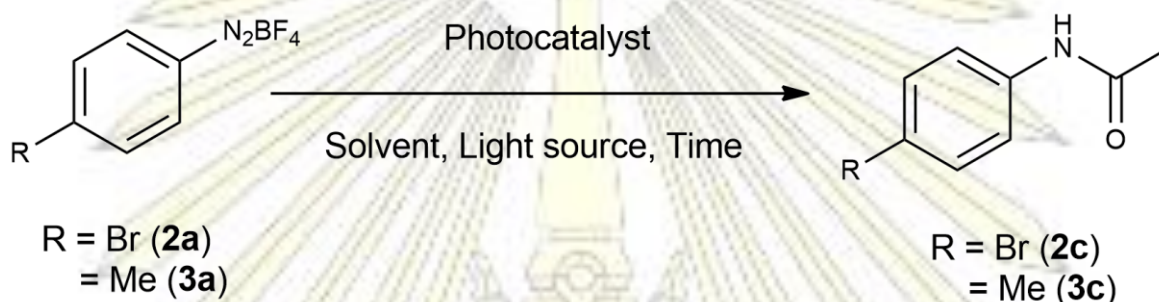


แผนภาพที่ 3.6 แสดงการสังเคราะห์ผ่านไมโครเวฟและผ่านปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง

ผู้วิจัยได้นำสารประกอบไดอะโซเนียม 2a และ 3a เป็นสารตั้งต้นในการทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์ 2c และ 3c จากตารางที่ 3.1 พบว่าการทดลองลำดับที่ 1 เมื่อใส่โรสเบงกอลในปฏิกิริยาพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 3c ร้อยละผลได้ 70% ในการทดลองลำดับที่ 2 ผู้วิจัยทดสอบทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ไม่มีโรสเบงกอลในปฏิกิริยาพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 3c โดยมีร้อยละผลได้ถึง 87% ผู้วิจัยจึงสรุปว่าโรสเบงกอลไม่มีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์และในการทดลองลำดับที่ 3 ผู้วิจัยได้เปลี่ยนจากสารตั้งต้น 3a เป็น 2a และใช้หลอดไฟ LED ฉายแสงโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้กับปฏิกิริยาพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 2c ร้อยละผลได้ 42% และในการทดลองลำดับที่ 4 ผู้วิจัยทำการ

ทดสอบเหมือนการทดลองลำดับที่ 3 แต่ไม่ได้ใช้หลอดไฟ LED พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ **2c** ร้อยละผลได้ลดลงเหลือเพียง 12% ซึ่งจากการทดลองลำดับที่ 1 ถึง 4 สังเกตการตั้งปฏิกิริยาพบว่าการใช้หลอดไฟ LED นั้นจะปลดปล่อยความร้อนออกมาทำให้อุณหภูมิของสายละลายสูงขึ้นถึง 35 – 40 °C ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาจากหลอดไฟ LED นั้นเป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์ ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโรสเบงกอลดังที่คาดหวังไว้

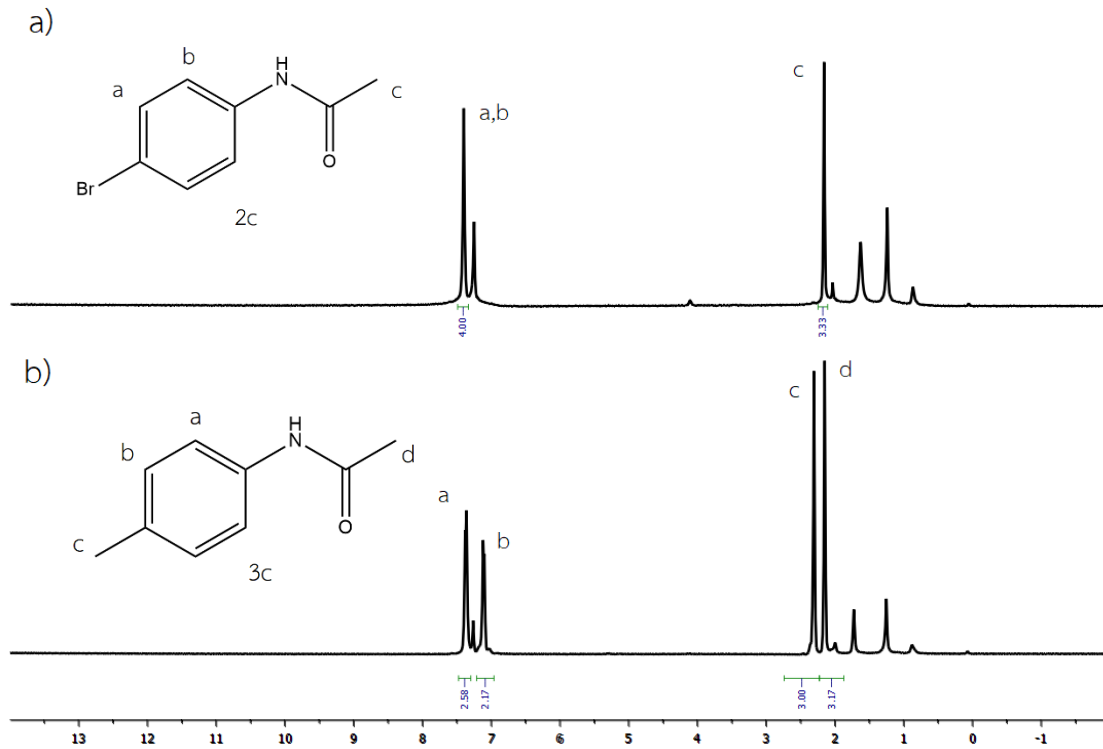
ตารางที่ 3.1 แสดงผลการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์ **2c** และ **3c** จากสารประกอบไดอะโซเนียม **2a** และ **3a** ในสภาวะต่าง ๆ



Entry	R	Light source	Solvent	Photocatalyst	Temperature	Time	%Yield
1	Me; 3a	LED	MeCN	5% Rose Bengal	rt	16 h	70% (3c)
2	Me; 3a	LED	MeCN	-	rt	16 h	87% (3c)
3	Br; 2a	LED	MeCN	5% Rose Bengal	rt	16 h	42% (2c)
4	Br; 2a	-	MeCN	5% Rose Bengal	rt	16 h	12% (2c)

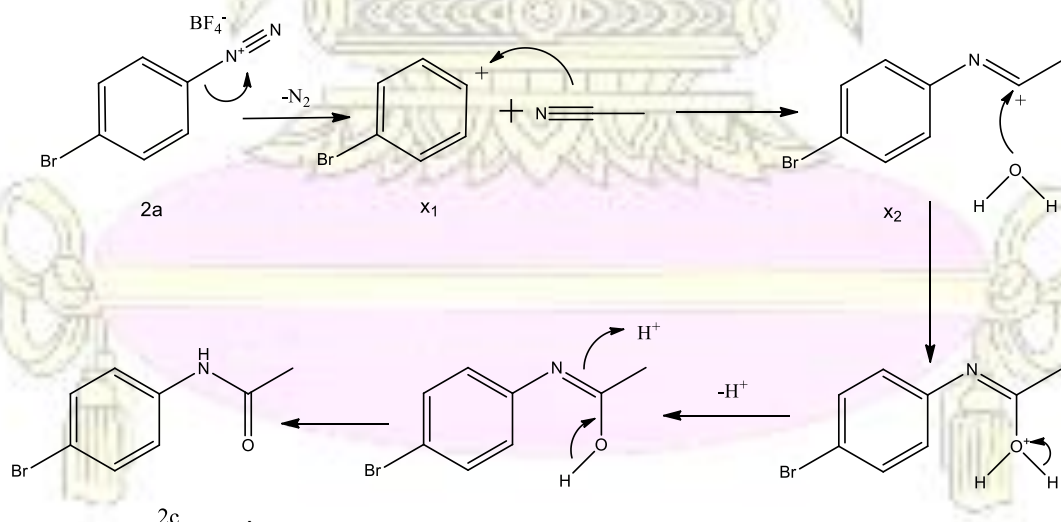
เมื่อทำการทดลองสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์ที่สภาวะต่าง ๆ โดยใช้สารประกอบ **2a** และ **3a** เป็นสารตั้งต้นพบว่าตัวเร่งเชิงแสงไม่ได้มีส่วนเกี่ยวข้องในการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์และผู้วิจัยพบว่าหลอดไฟ LED ปลดปล่อยความร้อนออกมาซึ่งเป็นการเพิ่มอุณหภูมิให้กับปฏิกิริยาและคาดว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์อนุพันธ์อะเซตาไมด์นี้เป็นปฏิกิริยาอาศัยความร้อน

โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ **2c** และ **3c** ยืนยันโดยวิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรเมตรี ดังแผนภาพที่ 3.6 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ N-(4-โบรมอฟีนิล) อะเซตาไมด์ (**2c**) แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 7.41 ppm เป็นของโปรตอน a สัญญาณที่ δ 7.26 ppm เป็นของโปรตอน b เนื่องจากที่ตำแหน่ง b มีสัญญาณที่ตรงกับสัญญาณของตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดีส่งผลให้สัญญาณที่ได้ซ้อนทับกันและสัญญาณที่ δ 2.17 ppm เป็นโปรตอนตำแหน่ง c ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่เมทิล สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ N-(4-เมทิลฟีนิล) อะเซตาไมด์ (**3c**) แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 7.37 ppm เป็นของโปรตอนตำแหน่ง b สัญญาณที่ δ 7.11 ppm เป็นของโปรตอนตำแหน่ง c สัญญาณที่ δ 2.30 ppm คือสัญญาณหมู่เมทิลที่ตำแหน่งพาราของวงอะโรมาติกและสัญญาณที่ δ 2.14 ppm เป็นโปรตอนตำแหน่ง d ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่เมทิลที่ติดอยู่กับหมู่เอไมด์

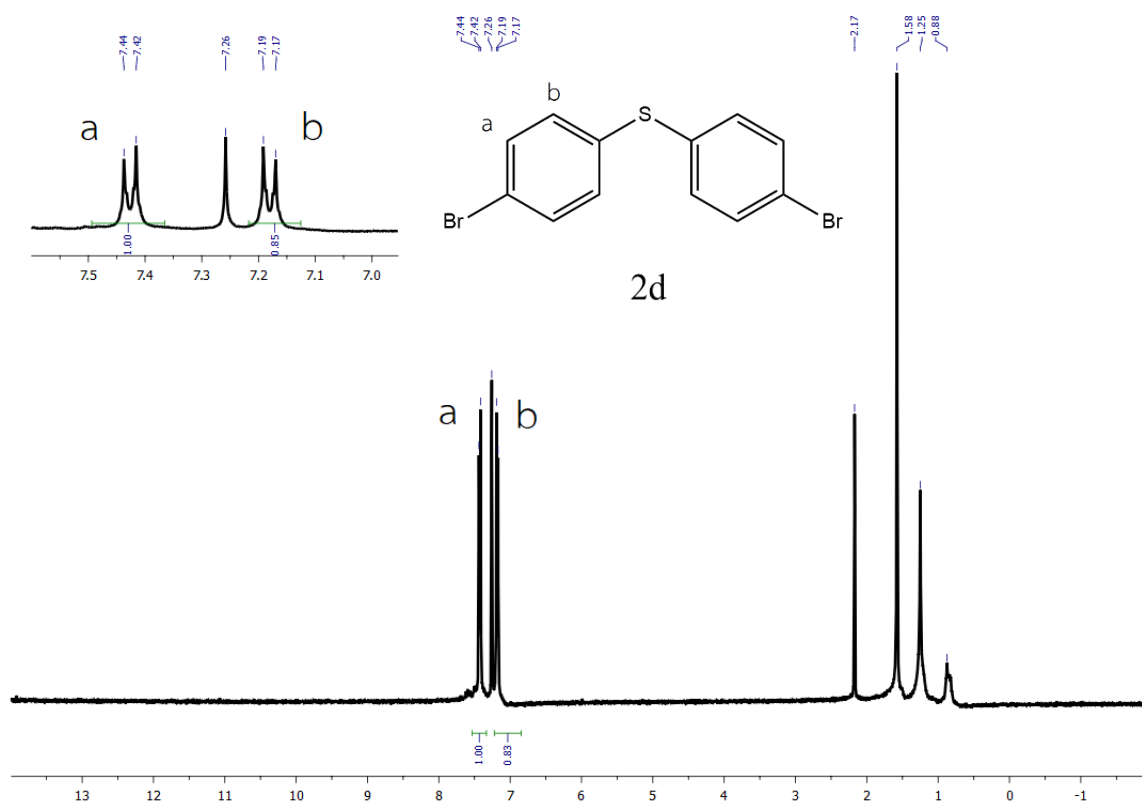


แผนภาพที่ 3.7 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของอนุพันธ์อะเซตาไมด์ a) **2c** และ b) **3c** ในตัวละลาย chloroform-d

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (**2c**) นั้นผู้วิจัยเสนอกลไกตามแผนผังที่แสดงในแผนภาพที่ 3.8 [21] กลไกปฏิกิริยาเริ่มจาก 4-โบรโมเบนซีนไดอะโซเนียม เติตระฟลูออโรโบเรต (**2a**) สลายตัวให้แก๊สไนโตรเจนออกมาทำให้เกิดเบนซีนแคทไอออนขึ้นมา โมเลกุลของอะซิโตไนโตรล์จะเข้าทำปฏิกิริยากับแคทไอออน (x_1) เกิดเป็นสาร x_2 จากนั้นโมเลกุลน้ำจะเข้ามาทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนแคทไอออนเกิดเป็นสาร x_3 และสูญเสียโปรตอน 1 ตัว เกิดเป็นสาร x_4 และหลังจากนั้นโมเลกุลทำการ rearrangement ได้โมเลกุลของ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (**2c**) ออกมาในที่สุด



แผนภาพที่ 3.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ N-(4-โบรโมฟีนิล) อะเซตาไมด์ (**2c**)



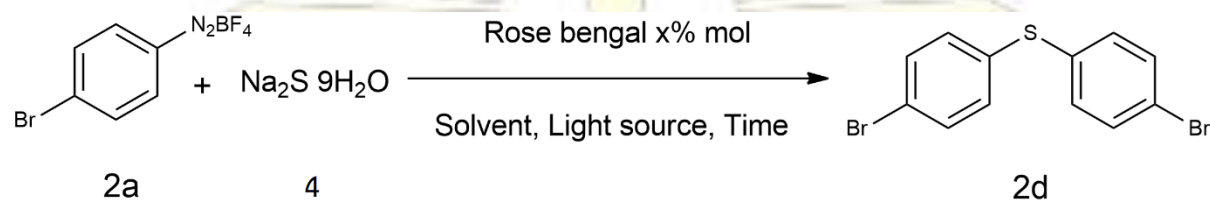
แผนภาพที่ 3.10 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ บิส(4-โบรมอฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d)

ในตัวทำละลาย chloroform-d

จากผลเบื้องต้นในการสังเคราะห์ บิส(4-โบรมอฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d) ได้ผลร้อยละ 4% ทำให้ผู้วิจัยสนใจจะพัฒนากระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโออีเทอร์จากโซเดียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรตผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโรสเบงกอล ผู้วิจัยจึงได้ทำปฏิกิริยาที่สภาวะต่าง ๆ จากตารางที่ 3.2 พบว่าเมื่อใช้สัดส่วนโมลของสารตั้งต้น 4-โบรมobenzenethiol โซเดียมเตตระฟลูออโรโบเรต (2a) ทำปฏิกิริยากับโซเดียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต (4) ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 และใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 5% โมล ทำปฏิกิริยาโดยให้แสงฟลูออเรสเซนต์เป็นเวลา 16 ชั่วโมงโดยมี DMSO เป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้องพบว่าได้ บิส(4-โบรมอฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d) เป็นผลิตภัณฑ์ 4% ดังแสดงในการทดลองลำดับที่ 1 แต่ผลิตภัณฑ์มีน้อยจึงไม่สามารถทำให้สารบริสุทธิ์ได้ ผู้วิจัยจึงเพิ่มปริมาณสัดส่วนโดยโมลระหว่าง 2a ต่อ 4 จากอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เป็นอัตราส่วน 1 ต่อ 2.7 และเปลี่ยนตัวทำละลายจาก DMSO เป็นตัวทำละลายเมทานอลและ THF ซึ่งผู้วิจัยพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 2d เพียง 5% ดังแสดงในการทดลองลำดับที่ 2 และ 3 โดยในการทดลองข้างต้นผู้วิจัยได้สังเกตว่าโซเดียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต (4) ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ไม่ติดนัก ผู้วิจัยจึงได้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายร่วมดังแสดงในการทดลองลำดับที่ 4 ผู้วิจัยพบว่าได้ผลิตภัณฑ์สูงขึ้นไปถึง 18% และสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ จากนั้นผู้วิจัยได้ทดลองหาตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมอื่น ๆ ด้วยการใส่เมทานอลกับน้ำ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 11% ในการทดลองลำดับที่ 5 เนื่องจากการใช้เมทานอลไม่สามารถเพิ่มร้อยละผลได้ผู้วิจัยจึงเปลี่ยนกลับมาใช้ตัวทำละลาย THF เหมือนเดิม หลังจากนั้นผู้วิจัยได้เปลี่ยนการทดลองเปลี่ยนตัวทำละลายร่วมพบว่า THF ในน้ำกับเมทานอลในน้ำให้ผลลัพธ์ที่ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทดลองเพิ่มโซเดียมซัลไฟด์โนนาไฮเดรต (4) จาก

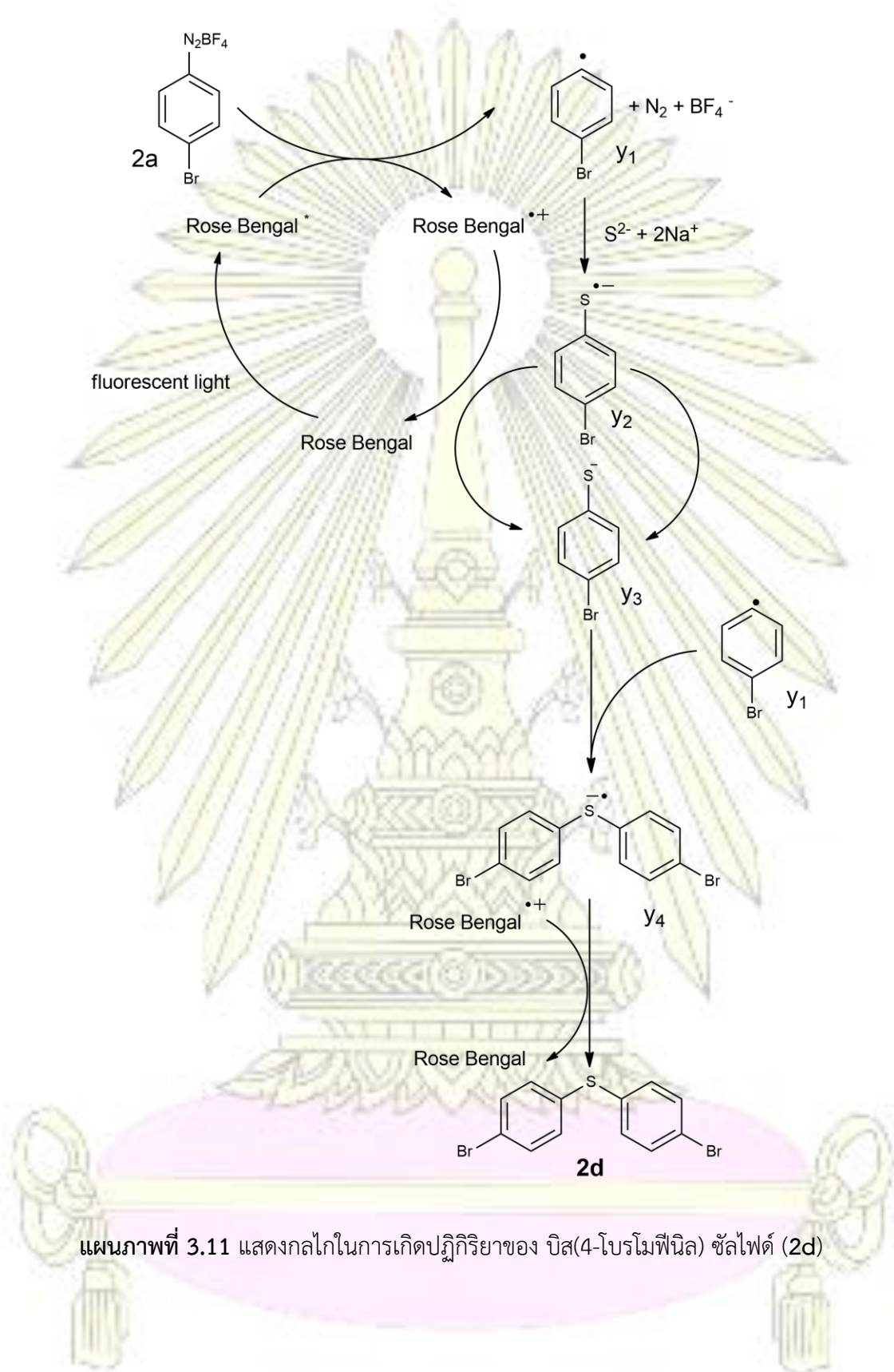
สัดส่วนโมล 1 : 2.7 เป็น 1 : 5.6 ในการทดลองครั้งที่ 6 พบว่าได้ผลผลิตร้อยละ 10% และการเพิ่มปริมาณโรสเบงกอลจาก 5% โมลเป็น 10% โมล ในการทดลองลำดับที่ 7 พบว่าได้ผลผลิตร้อยละ 8% ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณโซเดียมซัลไฟด์ไนนาไฮเดรต (4) และการเพิ่มปริมาณโรสเบงกอล ไม่มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีขึ้น

ตารางที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบไธโออีเทอร์ในสภาวะต่าง ๆ



Entry	Mol (2a : 4)	Light source	Solvent	%Rose Bengal	Temperature	Time	%Yield (2d)
1	1 : 1	fluorescent lamp	DMSO	5%	rt	16 h	4%
2	1 : 2.7	fluorescent lamp	MeOH	5%	rt	16 h	5%
3	1 : 2.7	fluorescent lamp	THF	5%	rt	16 h	5%
4	1 : 2.7	fluorescent lamp	THF/H ₂ O (1:1)	5%	rt	16 h	18%
5	1 : 2.7	fluorescent lamp	MeOH/H ₂ O (1 : 1)	5%	rt	16 h	11%
6	1 : 5.6	fluorescent lamp	THF/H ₂ O (1:1)	5%	rt	16 h	10%
7	1 : 2.7	fluorescent lamp	THF/H ₂ O (1:1)	10%	rt	16 h	8%

ผู้วิจัยเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ 2d จากสารประกอบไดอะโซเนียม 2a ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.10 เริ่มจากการที่ 2a รับอิเล็กตรอนจากโรสเบงกอลในสภาวะกระตุ้น จากนั้น 2a จะสลายตัวให้แก๊สไนโตรเจนและ 4-โบรมobenซีนเรดิคัล (y₁) และทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับซัลไฟด์แอนไอออน ได้สารไรโอดเรดิคัลแอนไอออน (y₂) ซึ่งในขณะเดียวกันโรสเบงกอลหรือ 2a จะมารับอิเล็กตรอนไปกลายเป็นสารไรโอดแอนไอออน (y₃) จากนั้น y₁ อีกโมเลกุลเข้ามาทำปฏิกิริยากับ y₃ กลายเป็นไธโออีเทอร์เรดิคัลแอนไอออน (y₄) สุดท้ายโรสเบงกอลจะมารับอิเล็กตรอนไปจาก y₄ และสุดท้ายได้ผลผลิตเป็น บิส(4-โบรมอฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d) ในที่สุด ดังแผนภาพที่ 3.11

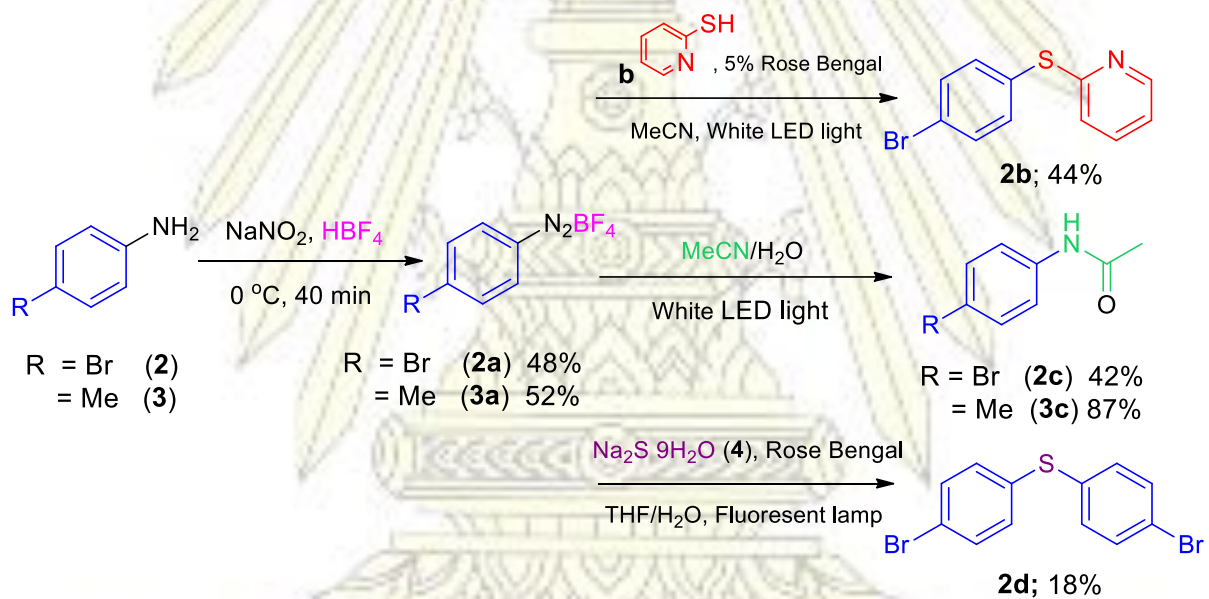


แผนภาพที่ 3.11 แสดงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของ บิส(4-โบรโมฟีนิล) ซัลไฟด์ (2d)

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ได้นำอนิลินทั้ง 3 ชนิดคือ 4-ไนโตรอนิลิน (1) 4-โบรโมอนิลิน (2) และ 4-เมธิลอนิลิน (3) มาสังเคราะห์สารประกอบไดอะโซเนียมได้ 1a, 2a และ 3a มีร้อยละผลได้เท่ากับ 48% 52% และ 31% ตามลำดับ หลังจากนั้นนำสารประกอบ 2a มาทำปฏิกิริยากับ 2-เมอร์แคปโตไพริดีน (b) โดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงได้ผลิตภัณฑ์เป็นไธโออีเทอร์ 2b โดยมีร้อยละผลได้ 33% นอกจากนี้ผู้วิจัยนำไดอะโซเนียม 2a และ 3a มาทำปฏิกิริยากับอะซิโตนไตรลโดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุพันธ์ของอะเซตาไมด์ 2c และ 3c ซึ่งมีร้อยละผลได้ 42% และ 87% ตามลำดับ ซึ่งผู้วิจัยพบว่าโรสเบงกอลไม่มีส่วนช่วยในการเร่งปฏิกิริยาแต่เป็นความร้อนจากหลอด LED หลังจากนั้นนำสารประกอบไดอะโซเนียม 2a มาทำปฏิกิริยากับโซเดียมซัลไฟด์ไดไฮไดรไรต์ (4) โดยมีโรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงพบว่าได้ 2d และจากการหาสภาวะที่ดีที่สุดสามารถสังเคราะห์ 2d โดยมีร้อยละผลได้ 18% ซึ่งสภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาคือใช้โรสเบงกอล 5% โมล โดยมีตัวทำละลายเป็น THF กับน้ำอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ฉายไฟจากหลอดฟลูออเรสเซนต์เป็นเวลา 16 ชั่วโมง



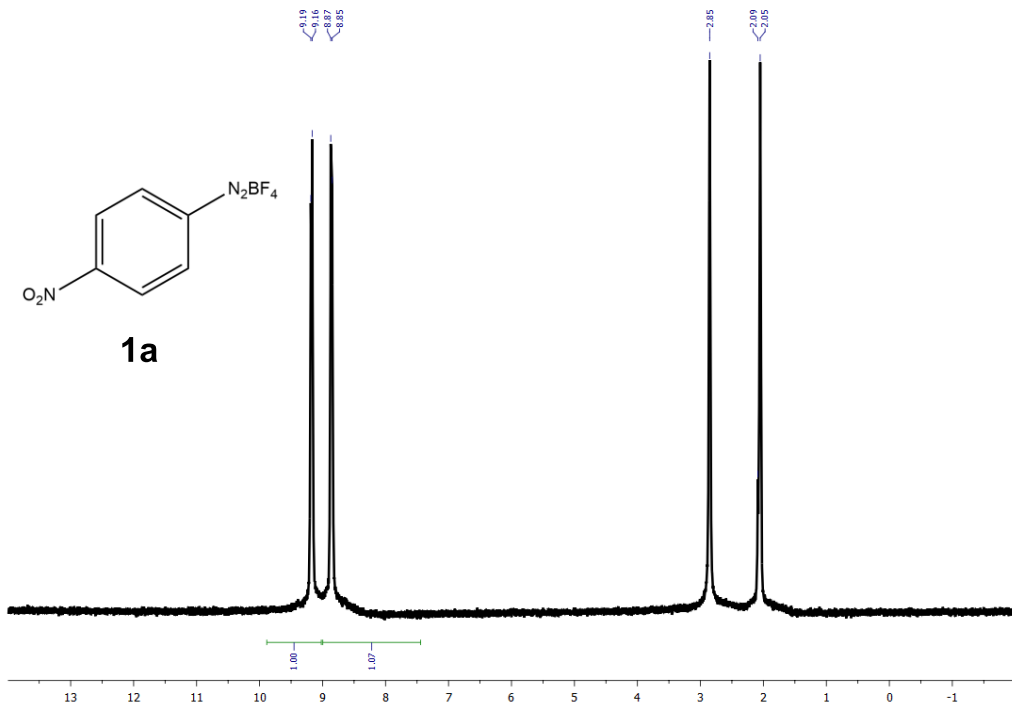
เอกสารอ้างอิง

1. Bulaj, G. Formation of Disulfide Bonds in Proteins and Peptides. *Biotechnol Adv.* **2005**, *23*, 87-92.
2. Caroline, M.; Diana, F. Esomeprazole. *Drugs*, **2000**, *60*, 321-329.
3. Khedher, I.; Ghorbel A.; Fraile, J. M.; Mayoral J. A. Vanadium sites in V-K10: Characterization and catalytic properties in liquid-phase sulfide oxidation. *Chem.*, **2006**, *255*, 92-96
4. Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 527-532.
5. Mukherjee, N.; Chatterjee, T.; C. B. Ranu, Reaction under ball-milling: solvent- ligand- and metal-free synthesis of unsymmetrical diaryl chalcogenides. *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 11110-11114.
6. Hedstrand, D. M.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. Light Induced and Dye Accelerated Reductions of Phenacyl Onium Salts by 1,4-Dihydropyridines. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1255-1258.
7. Qiang, L.; Li-Zhu, W. Recent advances in visible-light-driven organic reactions. *National Science Review*, **2017**, *0*, 1-22.
8. Necker, D. C. The Indian Happiness Wart in the Development of Photodynamic Action. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 649-656.
9. DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. Photosensitized Singlet Oxygen and its Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 351-371.
10. Rauf, M. A.; Graham, J. P.; Bukallah, S. B.; Al-Saedi, M. A. S. Solvatochromic Behavior on the Absorption and Fluorescence Spectra of Rose Bengal Dye in Various Solvents. *Spectrochim. Acta. A.* **2009**, *72*, 133-137.
11. a.) Blossey, E. C.; Neckers, D. C.; Thayer, A. L.; Schaap, A. P. Polymer-based Sensitizers for Photooxidations. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5820-5822; b.) Facchin, G.; Minto, F.; Gleria, M.; Bertani, R.; Bortolus, P. Phosphazene-bound Rose Bengal: A Novel Photosensitizer for Singlet Oxygen Generation. *J. Inorg. Organomet. P.* **1991**, *1*, 389-395.
12. Bopp, A.; Hofmann A. W.; Fischer E. Zur Erinnerung an Peter Griess. *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 1007-1078.
13. Kwong, F. Y.; Buchwald, S. L. A general, efficient, and inexpensive catalyst system for the coupling of aryl iodides and thiols. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3517-3520.
14. Kundu, D.; Ahammed, S.; Ranu, B. C. Microwave-assisted reaction of aryl diazonium fluoroborate and diaryl dichalcogenides in dimethyl carbonate: a general procedure for the synthesis of unsymmetrical diaryl chalcogenides. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2024-2030.

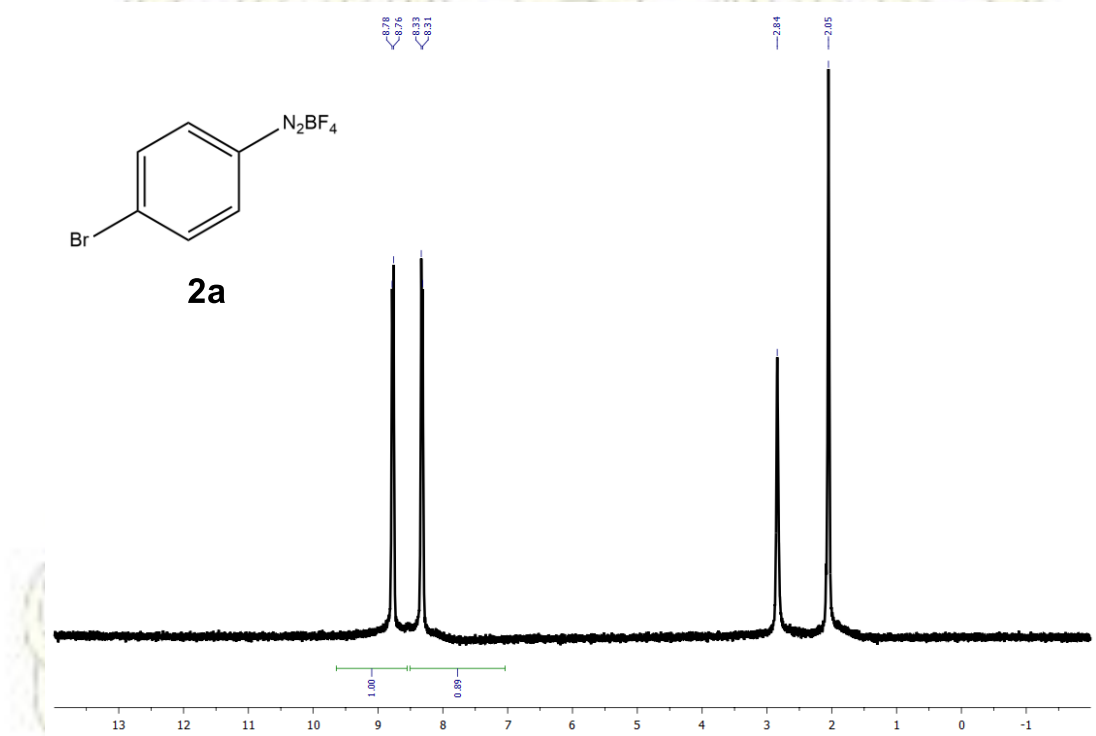
15. Prasad, C. D.; Balkrishna, S. J.; Kumar, A.; Bhakuni, B. S.; Shrimali, K.; Biswas, S.; Kumar, S. J. Transition-Metal-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Chalcogenides from Arenes and Diaryl Dichalcogenides. *Org. Chem.* **2013**, *78*, 1434-1443.
16. Theeranon, T.; Kamolrut, P.; Tirayut, V.; Mongkol, S.; Sumrit, W. Organocatalyst visible light induced S-S for oxidative coupling of thiols to disulfides. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *72*, 788-793.
17. Huanhuan, C.; Wei, W.; Daoshan, Y.; Yulong, Z.; Huijuan, Z.; Leilei, W.; Hua, W. Visible-light-induced selective synthesis of sulfoxides from alkenes and thiols using air as the oxidant. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3520-3524.
18. Jing, L.; Shi-Meng, W.; Hua-Li, Q. Chemoselective synthesis of diaryl disulfides via a visible light-mediated coupling of arenediazonium tetrafluoroborates and CS₂. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 903-909.
19. Mami, R.; Shiuh-Tzung, L. Preparation of Quinazolines via a 2+2+2 Annulation from Aryldiazonium Salts and Nitriles. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8290-8295.
20. Boseok, H.; Juyoung, L.; Anna, L. Visible-light-promoted synthesis of diaryl sulfides under air. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2809-2812.
21. Rebeca, S.; Dolores, M.; Belen, B.; Fructuoso, B. Microwave reaction of diazonium salts with nitriles. *Journal of Chemical Research.* **2008**, *9*, 492-494.



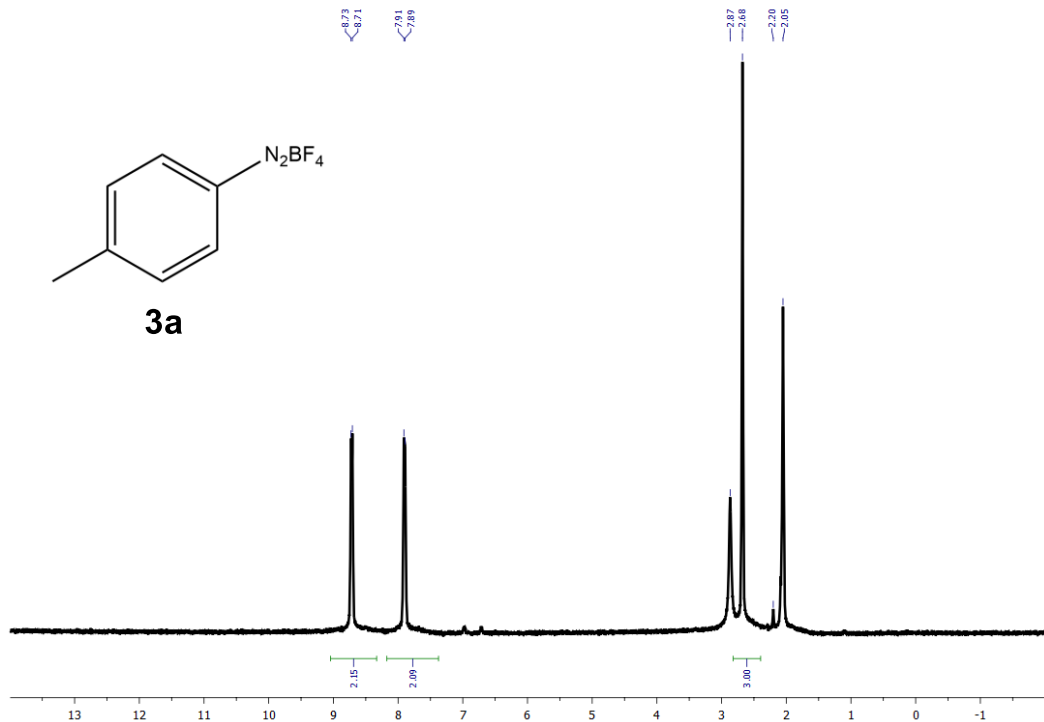
ภาคผนวก



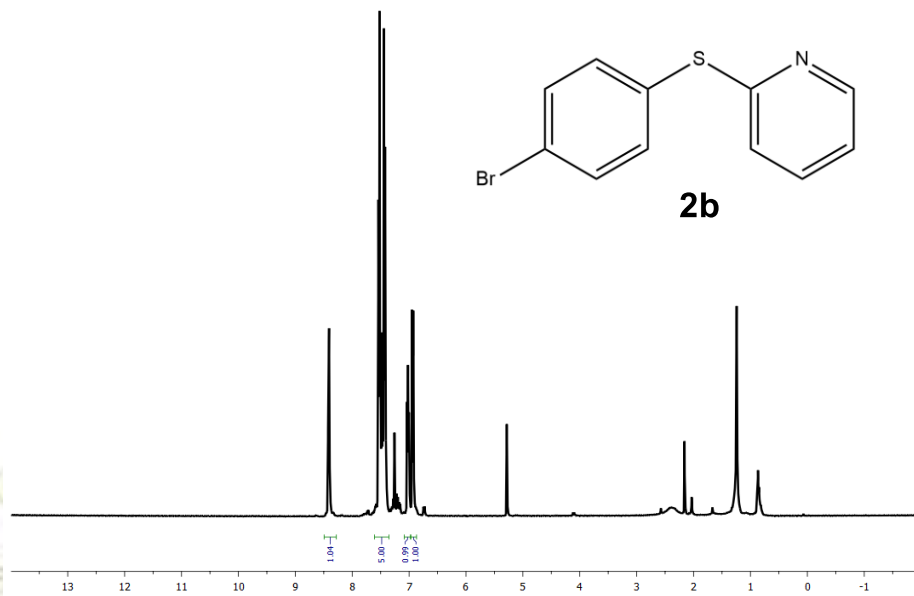
รูปที่ 1ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 4-ไนโตรเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (1a) ใน acetone-d6



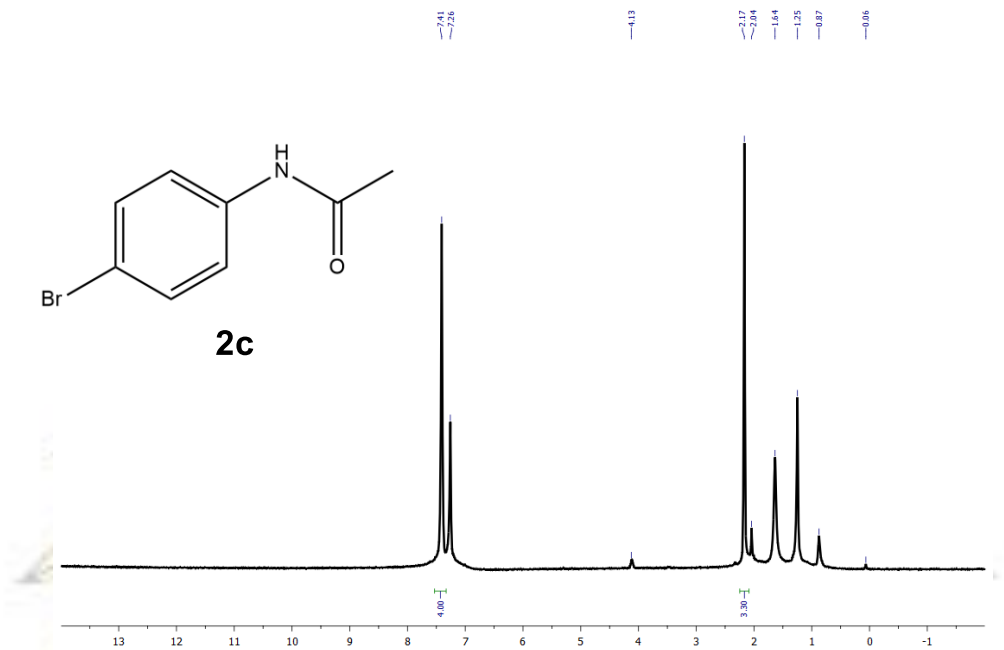
รูปที่ 2ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 4-โบรมobenซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (2a) ใน acetone-d6



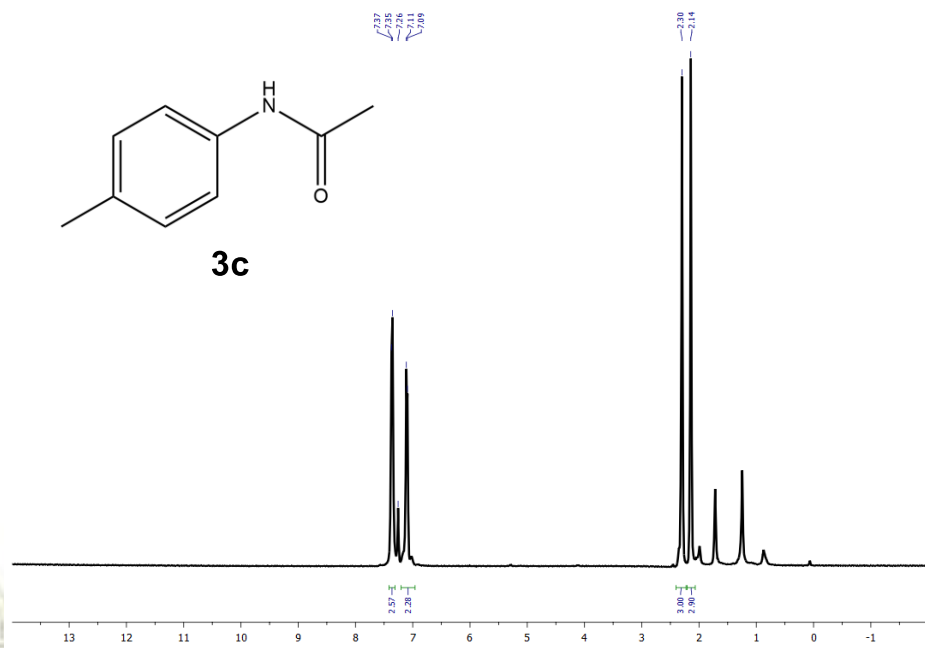
รูปที่ 3ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 4-เมธิลเบนซีนไดอะโซเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต (**1a**) ใน acetone- d_6



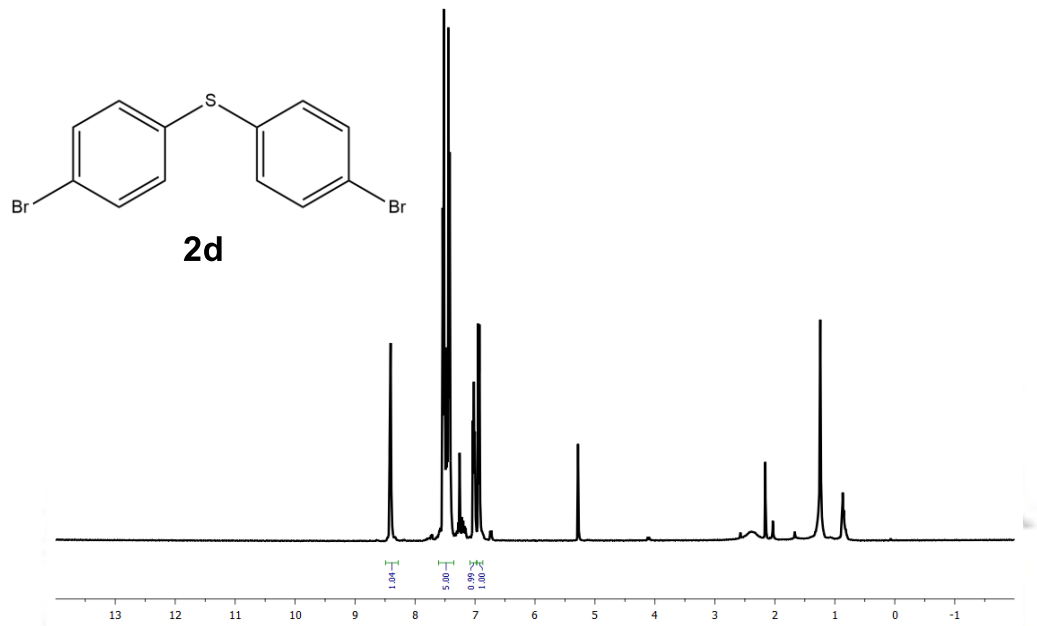
รูปที่ 4ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 2-((4-โบรมฟีนิล)ไธออล)ไพริดีน (**2b**) ในตัวทำละลาย chloroform- d



รูปที่ 5ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ N-(4-โบรมอฟีนิล) อะเซตาไมด์ (**2c**) ในตัวทำละลาย chloroform-d



รูปที่ 6ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ N-(4-เมธิลฟีนิล) อะเซตาไมด์ (**3c**) ในตัวทำละลาย chloroform-d



รูปที่ 7ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ N-(4-เมธิลฟีนิล) อะเซตาไมด์ (3c) ในตัวทำละลาย chloroform-d



ประวัติผู้วิจัย

นายอินทัช สายเชื้อ เกิดเมื่อวันที่ 9 เดือน กันยายน พ.ศ. 2538 ที่จังหวัด อุบลราชธานี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน เบ็ญจมะมหาราช จังหวัด อุบลราชธานี เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 154 ตำบล เมืองศรีโค อำเภอวารินชำราบ จังหวัด อุบลราชธานี รหัสไปรษณีย์ 34190 อีเมล intouchohm47126@gmail.com

