



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์อนุพันธ์ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน ที่มีหมู่ฟังก์ชันบนส่วนเชื่อมเอทิลีน
The synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene functionalized on the ethylene bridge

ชื่อนิสิต นางสาววรรรัตน์ วุฒิเสถียร

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์อนุพันธ์ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน
ที่มีหมู่ฟังก์ชันบนส่วนเชื่อมเอทิลีน

The Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene
Functionalized on the Ethylene Bridge

โดย
นางสาววรรรัตน์ วุฒิเสถียร

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560

โครงการ การสังเคราะห์อนุพันธ์ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีน
ที่มีหมู่ฟังก์ชันบนส่วนเชื่อมเอทิลีน

โดย นางสาววรรรัตน์ วุฒิสถียร

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร.ภัสสรพล งามอุโฆษ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ธนธรณ์ ขอทวีวัฒนา)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์อนุพันธ์ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีน
ที่มีหมู่ฟังก์ชันบนส่วนเชื่อมเอทิลีน

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวรรัตน์ วุฒิสถียร เลขประจำตัว 5733157423

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีนคาร์บอกซิลิกแอซิด เป็นมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจมากในการนำไปสังเคราะห์ต่อเป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนส่วนเชื่อมเอทิลีนของอนุพันธ์ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีน เปิดโอกาสให้เกิดการดัดแปลงโครงสร้าง เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า การละลาย รวมถึงความมีขั้วของพอลิเมอร์ ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์มอนอเมอร์ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีนคาร์บอกซิลิกแอซิด โดยวิธีแรกผ่าน 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีน เมทานอล แต่พบว่าได้อิโกลิโกลิเมอร์ของ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีน เมทานอล จากนั้นจึงเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์โดยผ่าน ไดมethyl-2-ไวนิล-2,3-ไดไฮโดรไทอีโน[3,4-b][1,4]ไดออกซิน-5,7-ไดคาร์บอกซีเลท พบว่าสภาวะปฏิกิริยาหนึ่งสามารถสังเคราะห์ 5,7-บิส(เอททอกซีคาร์บอนิล)-2,3-ไดไฮโดรไทอีโน[3,4-b][1,4]ไดออกซิน-5,7-ไดคาร์บอกซิลิก แอซิด (ร้อยละ 41) หรือภายใต้สภาวะหนึ่งจะได้ ไดมethyl-2-(1,2-ไดไฮดรอกซีเอทิล)-2,3-ไดไฮโดรไทอีโน[3,4-b][1,4]ไดออกซิน-5,7-ไดคาร์บอกซีเลท (ร้อยละ 70)

คำสำคัญ: คอนจูเกตพอลิเมอร์, พอลิไทโอพีน, พอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอพีน), การตัดด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Project Title The synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene functionalized
 on the ethylene bridge
Student Name Miss Worarat Wuttisathien Student ID 5733157423
Advisor Name Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

3,4-Ethylenedioxythiophenecarboxylic acid is one of the interesting monomers for preparation of conjugated polymers. It is derived from functionalization on the ethylene bridge of 3,4-ethylenedioxythiophene, which opens the opportunity for structural modifications to increase conductivity, solubility, and polarity of the polymers. 3,4-Ethylenedioxythiophenecarboxylic acid was made in this work, first using 3,4-ethylenedioxythiophene methanol as the precursor. However, oligomers of 3,4-ethylenedioxythiophene methanol were obtained instead. Then, the strategy was changed to using diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate. It was found that under certain condition, 5,7-bis(ethoxycarbonyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-2-carboxylic acid could be synthesized in 41 %yield, or under another condition, diethyl 2-(1,2-dihydroxyethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate was prepared in 70 %yield.

Keywords: Conjugated polymer, polythiophene, 3,4-ethylenedioxythiophene, oxidative cleavage

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยที่กรุณาให้คำแนะนำ ปรีกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ มาโดยตลอดด้วยความเอาใจใส่อย่างยิ่ง ผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ภาณุวัฒน์ ผดุงรส ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือสังเคราะห์

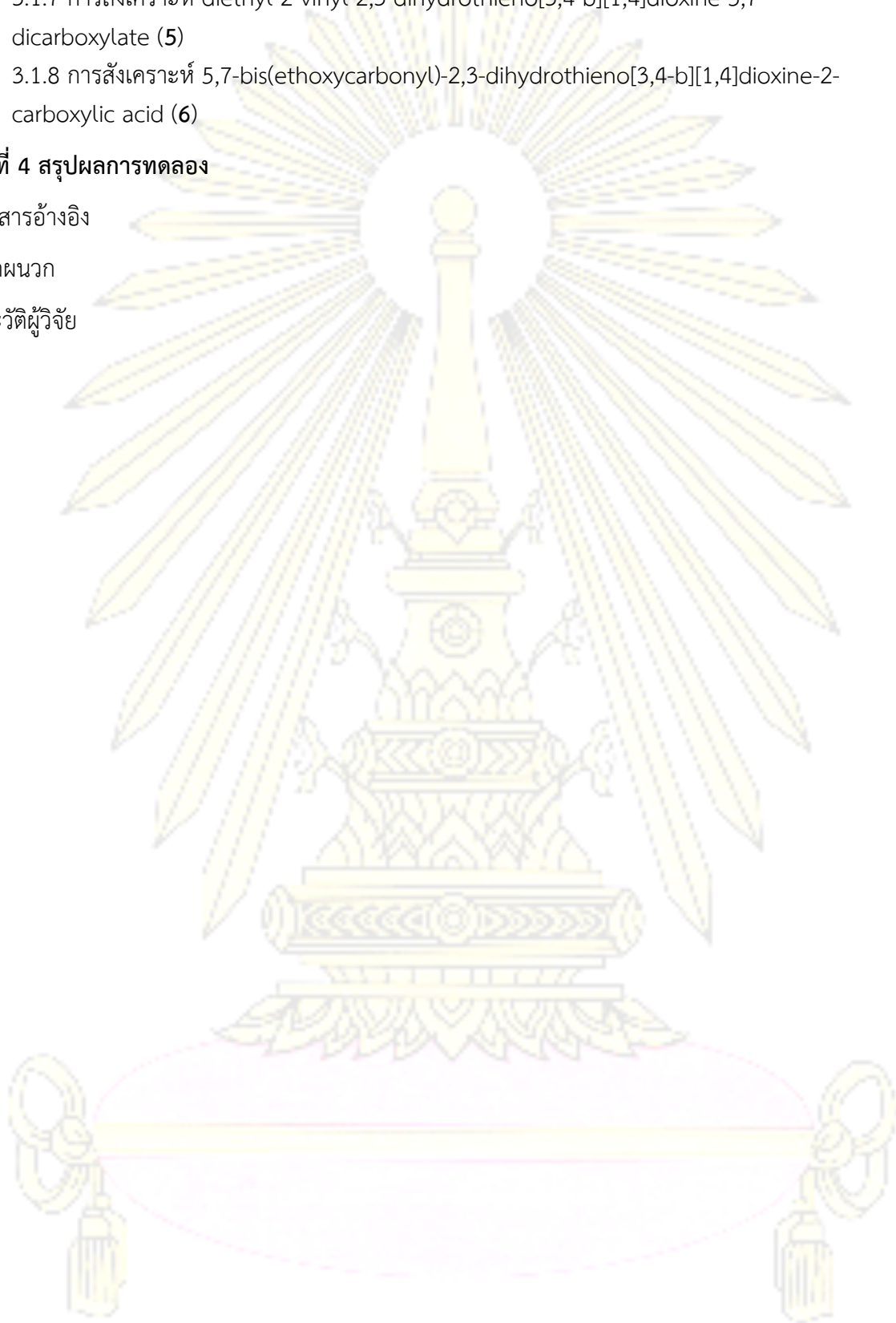
ขอขอบคุณนางสาวชนกนันท์ บุญรัตนเสวี นายวศิน ธรรมศร และนายธณัช ดิยะสกุลชัยที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ให้คำแนะนำและปรึกษาในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัว เพื่อนนิสิตภาควิชาเคมี รุ่น 83 ที่เป็นกำลังใจในการทำงานวิจัย และขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ใช้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำงานวิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูป	ช
สัญลักษณ์และคำย่อ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.1.1 คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymers)	1
1.1.2 สารประกอบไทโอฟีน	2
1.1.3 สารประกอบ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน	3
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	6
บทที่ 2 การทดลอง	7
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์	7
2.2 สารเคมี	7
2.3 วิธีการทดลอง	8
2.3.1 การสังเคราะห์ diethyl thiodiglycolate (1)	8
2.3.2 การสังเคราะห์ diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (2)	8
2.3.3 การสังเคราะห์ diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (3)	9
2.3.4 การสังเคราะห์ 2-(hydroxymethyl) -2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid (4)	9
2.3.5 การสังเคราะห์ (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methanol (EDTM)	10
2.3.6 การสังเคราะห์ 3,4- ethylenedioxythiophenecarboxylic acid (EDOT-COOH)	10
2.3.7 การสังเคราะห์ diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (5)	11
2.3.8 การสังเคราะห์ 5,7-bis(ethoxycarbonyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-2-carboxylic acid (6)	11
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	13
3.1 การสังเคราะห์มอนอเมอร์	13
3.1.1 diethyl thiodiglycolate (1)	13
3.1.2 diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (2)	14
3.1.3 diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (3)	15
3.1.4 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid (4)	17

3.1.5 3,4-ethylenedioxythiophene methanol (EDTM)	18
3.1.6 การสังเคราะห์ 3,4- ethylenedioxythiophenecarboxylic acid (EDOT-COOH)	19
3.1.7 การสังเคราะห์ diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (5)	20
3.1.8 การสังเคราะห์ 5,7-bis(ethoxycarbonyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-2-carboxylic acid (6)	22
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	25
เอกสารอ้างอิง	27
ภาคผนวก	30
ประวัติผู้วิจัย	38




สารบัญรูป

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ	1
รูปที่ 1.2 แสดงตัวอย่าง planar conjugated polymers	2
รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างอนุพันธ์ต่าง ๆ ของพอลิไทโอฟีน	3
รูปที่ 1.4 แสดงโครงสร้างอนุพันธ์ต่าง ๆ ของมอนอเมอร์ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน	3
รูปที่ 1.5 โครงสร้างสาร 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) และ	4
รูปที่ 1.6 โครงสร้างสาร 3,4-ethylenedioxythiophene methanol (EDTM) และ	5
รูปที่ 1.7 โครงสร้างสาร Poly(3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno- [3,4-b]dioxepine)	5
รูปที่ 1.8 การสังเคราะห์อนุพันธ์ต่าง ๆ ของ PProDOT และ PEDOT	5
รูปที่ 1.9 โครงสร้างการสังเคราะห์มอนอเมอร์ของ Poly(4-(((2,3-dihydrothieno[3,4-b]	6
รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์สาร 1	13
รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double S_N2 บน ethyl chloroacetate	13
รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์สาร 2	14
รูปที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Hinsberg reaction	14
รูปที่ 3.5 การสังเคราะห์สาร 3	15
รูปที่ 3.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double S_N2 บน epichlorohydrin	15
รูปที่ 3.7 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 3	16
รูปที่ 3.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา double S_N2 บน epichlorohydrin	16
รูปที่ 3.9 การสังเคราะห์สาร 4	17
รูปที่ 3.10 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 4	17
รูปที่ 3.11 การสังเคราะห์ EDTM	18
รูปที่ 3.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยา decarboxylation	18
รูปที่ 3.13 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของ EDTM	19
รูปที่ 3.14 การสังเคราะห์ EDTM-COOH	19
รูปที่ 3.15 แสดงการเกิด oxidative polymerization ของ EDTM	20
รูปที่ 3.16 การสังเคราะห์สาร 5	20
รูปที่ 3.17 กลไกการเกิดปฏิกิริยา S_N2 บน trans-1,4-dibromo-2-butene	21
รูปที่ 3.18 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 5	21
รูปที่ 3.19 การสังเคราะห์สาร 6 ผ่านปฏิกิริยา ozonolysis	22
รูปที่ 3.20 กลไกการเกิดปฏิกิริยา ozonolysis	22
รูปที่ 3.21 การสังเคราะห์สาร 6 ผ่าน $KMnO_4$ oxidation	23
รูปที่ 3.22 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร diol	23
รูปที่ 3.23 การสังเคราะห์สาร diol	24

รูปที่ 3.24 แสดงสัญลักษณ์โปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 6	24
รูปที่ 4.1 ปฏิบัติการสังเคราะห์ EDTM	25
รูปที่ 4.2 ปฏิบัติการสังเคราะห์สาร 6	26



สัญลักษณ์และคำย่อ



ACN	: acetonitrile
br	: broad (NMR)
^{13}C NMR	: Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy
$^{\circ}\text{C}$: Degree Celsius
CDCl_3	: Deuterated chloroform
d	: Doublet (NMR)
DBU	: 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene
DMA	: <i>N,N</i> -dimethylacetamide
DMF	: <i>N,N</i> -dimethylformamide
$\text{DMSO-}d_6$: hexadeuterated dimethyl sulfoxide
EDOT	: 3,4-ethylenedioxythiophene
EDOT-COOH	: 3,4-ethylenedioxythiophenecarboxylic acid
EDTM	: 3,4-ethylenedioxythiophene-methanol
EtOAc	: Ethyl acetate
g	: Gram
^1H NMR	: Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
h	: Hour
IR	: Infrared spectroscopy
m	: Multiplet (NMR)
min	: Minute
mL	: Milliliter
M	: Molar
mmol	: Millimole
MeOH	: Methanol
nm	: Nanometer
ppm	: Parts per million
q	: Quartet (NMR)
rt	: Room temperature
s	: Singlet (NMR)
t	: Triplet (NMR)
TFA	: Trifluoroacetic acid
TLC	: Thin layer chromatography

UV-Vis : Ultra-violet and visible spectroscopy
W : Watt
 δ : Chemical shift (NMR)



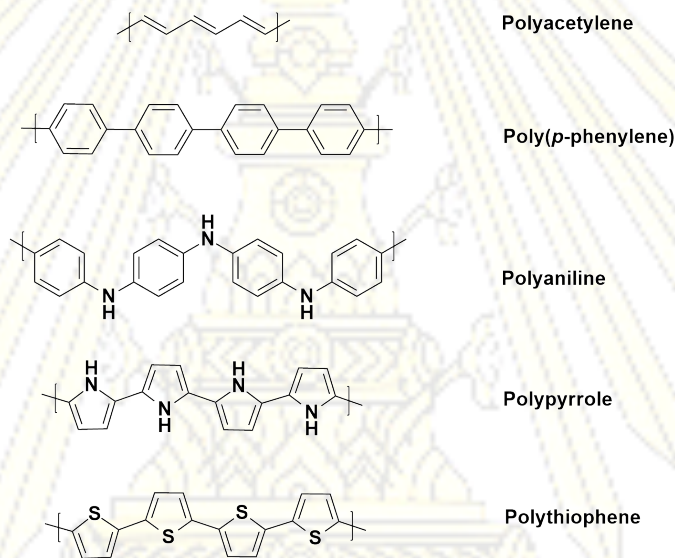
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

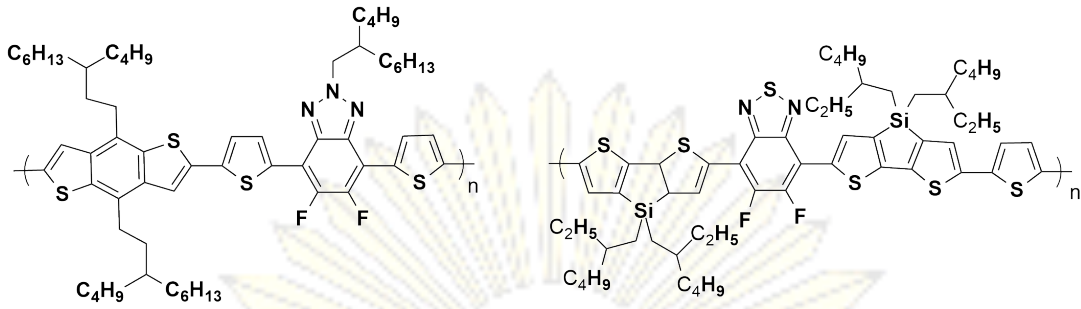
1.1.1 คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymers)

คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymers) เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยระบบพายคอนจูเกต (π -conjugated system) ในสายหลักของพอลิเมอร์ จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว (conjugated polymers) เช่น พอลิอะเซทิลีน (polyacetylene) พอลิพาราฟีนิลีน (poly(*p*-phenylene)) พอลิอะนิลีน (polyaniline)¹ พอลิไพโรล (polypyrrole)² รวมทั้งพอลิไทโอฟีน (polythiophene)³ (รูปที่ 1.1) ซึ่งโครงสร้างดังกล่าว อิเล็กตรอนภายในระบบคอนจูเกตสามารถถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ในโมเลกุลได้ ดังนั้นพอลิเมอร์ที่ได้จึงมีสมบัตินำไฟฟ้าได้ (electrically conducting polymers) และมีสมบัติที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ

ความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับ ปัจจัยที่สำคัญ 2 ประการ กล่าวคือ เมื่อพิจารณาในด้านของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในสายโซ่ (intra-molecular conductivity) แล้วโมเลกุลควรจะมีระเบียบในแนวระนาบ (planar) โดยปราศจากการบิดงอ (twisted) ให้มากที่สุด และถ้าพิจารณาในด้านของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างสายโซ่ แล้วจะถือว่าเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนโดยผ่านกลไกแบบ hopping ซึ่งกลไกดังกล่าวต้องการให้โมเลกุลอยู่ใกล้กันมากหรือมีระยะห่างระหว่างโมเลกุลน้อยเพื่อที่อิเล็กตรอนจะสามารถเกิดการ hopping ได้ ดังนั้นสัณฐานวิทยาที่เหมาะสมที่สุดจึงเป็นแบบ stacking หรือ planar conjugated chains⁴ (รูปที่ 1.2)



รูปที่ 1.2 แสดงตัวอย่าง planar conjugated polymers

นอกจากนี้คอนจูเกตพอลิเมอร์หลายชนิดสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ จึงทำให้ง่ายต่อการทำเป็นแผ่นฟิล์มที่บางและโปร่งแสง ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงสามารถนำคอนจูเกตพอลิเมอร์ไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น ทรานซิสเตอร์ (transistors)⁵, หลอดไดโอดเปล่งแสง (OLEDs)⁶, อุปกรณ์หน่วยความจำ (memory devices), เทคโนโลยีในการตรวจวัดสารเคมีหรือเซ็นเซอร์ (sensing technologies)⁷, ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ (Packaging films), กระจกอัจฉริยะ (Smart windows) รวมถึงเซลล์แสงอาทิตย์ (photovoltaic cells)⁸

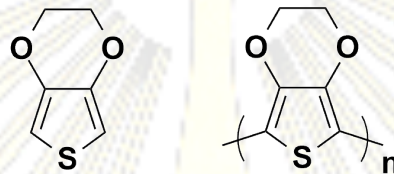
1.1.2 สารประกอบไทโอฟีน

พอลิไทโอฟีน (polythiophene) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีประโยชน์มากชนิดหนึ่ง เป็นพอลิเมอร์ของวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic rings) ซึ่งมีอะตอมซัลเฟอร์อยู่ในวงแหวน ทำให้มีคุณสมบัติในการกระจายอิเล็กตรอนได้ดี จึงมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี นอกจากนี้พอลิไทโอฟีนยังมีเสถียรภาพสูง สั่งเคราะห์ได้ง่าย ราคาถูก สามารถทำการพอลิเมอไรเซชันได้หลายวิธี⁹ ทำให้พอลิไทโอฟีนเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจและมีการนำมาใช้ประโยชน์เป็นที่กว้างขวาง แต่ข้อจำกัดของการนำพอลิไทโอฟีนไปใช้งานคือ ความสามารถในการละลายที่ต่ำและการหลอมเหลวที่ทำได้ยาก เนื่องจากมี π -stacking ระหว่างวงอะโรมาติกที่แข็งแรง ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์

ดังนั้นเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน นักวิทยาศาสตร์ได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีนและอนุพันธ์ โดยการเพิ่มหรือเปลี่ยนหมู่แทนที่ (Substituents) ต่าง ๆ บนวงอะโรมาติกที่อยู่บนสายโซ่หลักของพอลิไทโอฟีน ตัวอย่างของหมู่แทนที่ที่นิยมได้แก่ อัลคิล (Alkyl, -R), เอริล (Aryl, -Ar), อัลคอกซี (Alkoxy, -OR), ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, -OH), อะมิโน (Amino, -NH₂), หรือเฮโลเจน (Halogen, -X) เป็นต้น¹⁰⁻¹⁴ กระบวนการนี้สามารถช่วยทำให้พอลิไทโอฟีนละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ดียิ่งขึ้น พอลิไทโอฟีนสามารถสังเคราะห์จากอนุพันธ์ไทโอฟีนได้หลากหลาย เช่น poly(3-hexylthiophene), poly[3-(2-ethyl-isocyanato-octadecanyl)thiophene], poly(3-phenylthiophene), poly-[3-(2,5-dimethyl-4-thienyl)phenyl thiophene], poly(3,4-ethylenedioxythiophene เป็นต้น (รูปที่ 1.2) ดังนั้นการเพิ่มหรือเปลี่ยนหมู่แทนที่ของมอนอเมอร์จึงเป็นวิธีหนึ่งในการพัฒนา conjugated polymer ซึ่งสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และสมบัติทางเคมีให้แตกต่างกันออกไปตามการใช้งาน¹⁵

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

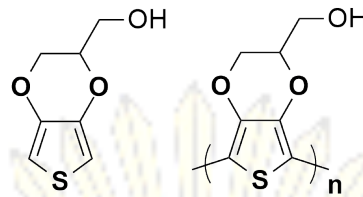
ในปี ค.ศ. 1980 Groenendaal และคณะ¹⁷ ได้สังเคราะห์ poly(3,4-ethylenedioxythiophene) หรือ PEDOT ขึ้น (รูปที่ 1.5) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ชนิดหนึ่งของพอลิไทโอฟีน มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่สูง มีความโปร่งใส มีความเสถียรสูง จึงนิยมนำมาใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น field-effect transistor, photovoltaic device, non-linear optical material, LED หรือแม้แต่ molecular switch ยกตัวอย่างเช่น มีการนำ PEDOT มาใช้เป็น molecularly imprinted polymer เพื่อใช้วิเคราะห์หาวิตามินเคสาม (VK₃) ในตัวอย่างยา ซึ่งให้ sensitivity ที่สูง และผู้ทดลองยังประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาวิตามินเคสามในอาหารสัตว์ ผลิตภัณฑ์จากสัตว์ และยาจากสัตว์แพทย์อีกด้วย¹⁸



รูปที่ 1.5 โครงสร้างสาร 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) และ poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)

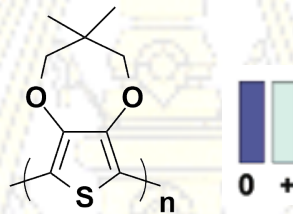
ในปี ค.ศ. 1992 Jonas และคณะ¹⁹ ได้นำ PEDOT:PSS มาใช้แทน indium tin oxide เพื่อแก้ไขปัญหาการแตกเมื่อเกิดการโค้งงอ จึงทำให้เกิดความสนใจที่จะพัฒนาหา organic-based electrode ที่ให้ทั้งความโปร่งใสและการนำไฟฟ้าที่สูง และเนื่องจาก PEDOT:PSS สามารถให้ค่าการนำไฟฟ้าและค่าความโปร่งใสที่สูง จึงแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นขั้ว anode ในไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์และในเซลล์โฟโตโวลตาอิก นอกจากนี้ PEDOT:PSS ยังสามารถทนต่อความร้อนได้ดีและสามารถละลายได้ในสารละลาย จึงถูกนำมาใช้เป็น buffer layer ของอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์และถูกใช้ในเทคโนโลยีการพิมพ์อีกด้วย จากโครงสร้างของ PEDOT จะเห็นได้ว่าโครงสร้างมีหมู่ฟังก์ชันที่ค่อนข้างไม่มีขั้วและปรับเปลี่ยนได้ยาก จึงนำมาใช้ประโยชน์ได้ไม่หลากหลาย จึงทำให้มีผู้สนใจที่จะดัดแปลงหรือต่อเติมหมู่ฟังก์ชันบนโมเลกุล PEDOT

ในปี ค.ศ. 1997 Chevrot และคณะ²⁰ ได้ทำการเติมหมู่ฟังก์ชันบนโมเลกุล PEDOT โดยการสังเคราะห์ 3,4-ethylenedioxythiophene methanol (EDTM) (รูปที่ 1.6) ที่เริ่มจาก diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate และ epoxide group ของ epibromohydrin พบว่าได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ค่อนข้างต่ำ และสามารถเกิด oxidation ได้ง่ายกว่า EDOT เนื่องมาจากผลของ electronic conductivity loss และจะเสียสภาพอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตาม poly(3,4-ethylenedioxythiophene methanol) (PEDTM) ก็เป็น conductive polymer ที่ดีในการนำไปใช้งานด้านตัวเก็บประจุ และมีคุณสมบัติในการโปร่งใส และให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าของ PEDOT ด้วย



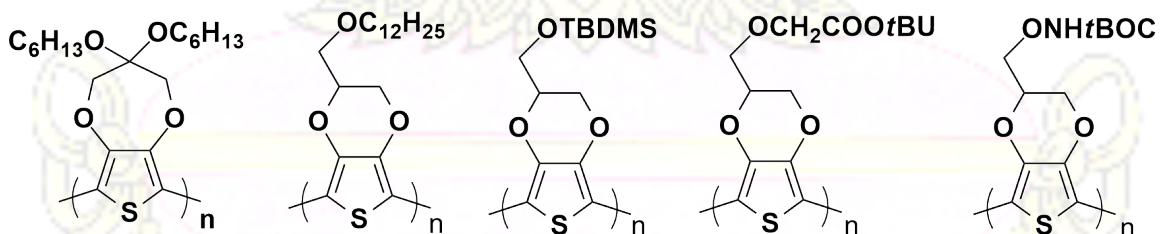
รูปที่ 1.6 โครงสร้างสาร 3,4-ethylenedioxythiophene methanol (EDTM) และ poly(3,4-ethylenedioxythiophene methanol) (PEDTM)

ในปี ค.ศ. 2004 Reynolds และคณะ²¹ ได้สังเคราะห์ poly(3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno-[3,4-b]dioxepine) ซึ่งเป็นอนุพันธ์หนึ่งของ poly(3,4-alkylenedioxythiophene) ในกลุ่มของ poly(3,4-propylenedioxythiophenes) (ProDOT) ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อเป็น electrochromic โดยพอลิเมอร์นี้จะมีสีน้ำเงินม่วงในสภาวะปกติ และเปลี่ยนสีเป็นสีฟ้าในสภาวะที่ถูกออกซิไดซ์แล้ว²² (รูปที่ 1.7)



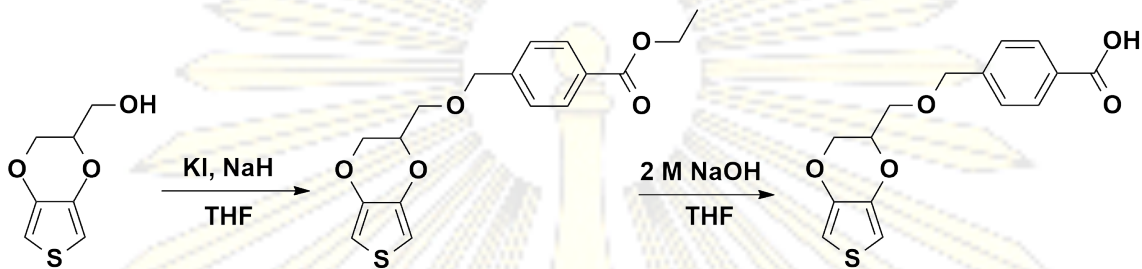
รูปที่ 1.7 โครงสร้างสาร Poly(3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno- [3,4-b]dioxepine) และสีใน neutral และ oxidized state ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2012 Yu และคณะ²³ ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของ PProDOT โดยเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบนส่วนเชื่อมเอทิลีนของพอลิไดออกซีไทโอฟีนผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation polycondensation พบว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวมีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าสูงและเหมาะแก่การประยุกต์ใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ (รูปที่ 1.8)



รูปที่ 1.8 การสังเคราะห์อนุพันธ์ต่าง ๆ ของ PProDOT และ PEDOT

ในปี ค.ศ. 2015 Hu และคณะ²⁴ ได้สังเคราะห์ poly(4-(((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)methyl)benzoic acid) (PEDOT-Ph-COOH) ขึ้นโดยผ่าน direct electropolymerization ของอนุพันธ์ของ EDOT มอนอเมอร์ (รูปที่ 1.9) ใช้เป็นฟิล์มเพื่อตรวจสอบหาปริมาณ F^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} และ Fe^{3+} พบว่า PEDOT-Ph-COOH เป็น chemo-sensor แข็งแรงที่ให้ selectivity และ sensitivity ที่สูง



รูปที่ 1.9 แผนผังการสังเคราะห์มอนอเมอร์ของ Poly(4-(((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)methyl)benzoic acid) (PEDOT-Ph-COOH) ขึ้นโดยผ่าน direct electropolymerization

ถึงแม้ว่าในปัจจุบัน EDOT จะเป็นที่ยอมรับแพร่หลาย แต่นำไปปรับปรุงโครงสร้างได้ยาก เพราะไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถใช้ปรับเปลี่ยนได้ และแม้จะมีตัวอย่างอนุพันธ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอย่าง 3,4-ethylenedioxythiophene methanol แล้ว แต่ก็ยังเป็นเพียงตัวอย่างเดียว ซึ่งมีความเสถียรต่ำกว่า EDOT นำไปใช้งานได้ยากกว่า ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้ทดลองจึงมีความสนใจที่จะสังเคราะห์อนุพันธ์ของ EDOT ชนิดใหม่ที่จะเพิ่มโอกาสในการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของพอลิเมอร์ให้มีสมบัติดีขึ้นและมีความหลากหลายมากขึ้น โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของมอนอเมอร์ EDOT ตั้งแต่กระบวนการสังเคราะห์ โดยมีเป้าหมายให้มีหมู่แทนที่ 3 แบบบนส่วนเชื่อมเอทิลีนอันได้แก่หมู่คาร์บอกซิล นั่นก็คือ 3,4-ethylenedioxythiophenecarboxylic acid หรือ EDOT-COOH, หมู่ไวนิล หรือ 2-vinyl-3,4-ethylenedioxythiophene (VEDOT) และหมู่ไฮดรอกซิล หรือ 2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl-methanol (EDTM) โดย 2 แบบหลังจะดำเนินการตามที่มีรายงานมาแล้ว^{20,25}

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย

สังเคราะห์ 3,4-ethylenedioxythiophenecarboxylic acid (EDOT-COOH) ผ่านกระบวนการออกซิเดชันของ diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (VEDOT-diester) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันของ (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methanol (EDTM)

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์

1. Rotary Evaporator (Heidolph Hei-VAP Rotary Evaporators)
2. เครื่องชั่ง (Mettler Toledo PB403-S)
3. NMR Spectrometer (Varian Mercury+400)
4. Fourier Transform Infrared Spectrometer (Thermo Scientific Nicolet 6700)
5. Microwave Discover (CEM Discover Gas Addition)
6. Matrix assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry (Bruker MicroFlex MALDI-TOF)
7. Ozone generator (OZONER-010)

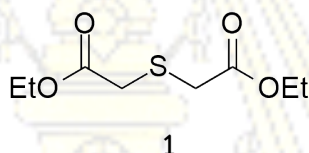
2.2 สารเคมี

1. acetone
2. acetonitrile
3. chloroform-d
4. 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU)
5. trans-1,4-dibromo-2-butene
6. dichloromethane
7. diethyl oxalate
8. 4-dimethylaminopyridine (DMAP)
9. dimethylsulfoxide-d₆ (DMSO-d₆)
10. 1,2-dichloroethane
11. *N,N*-dimethylacetamide (DMA)
12. *N,N*-dimethylformamide (DMF)
13. epichlorohydrin
14. ethanol
15. ethyl acetate
16. hexane
17. hydrochloric acid
18. hydrogen peroxide (H₂O₂)
19. methanol
20. potassium carbonate (K₂CO₃)

21. potassium permanganate (KMnO_4)
22. sodium borohydride (NaBH_4)
23. sodium hydroxide (NaOH)
24. sodium metal
25. sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
26. sodium sulfite (Na_2SO_3)
27. sulfuric acid (H_2SO_4)
28. tetrabutylammonium bromide (TBAB)
29. triethylamine (TEA)
30. trifluoroacetic acid (TFA)
31. toluene

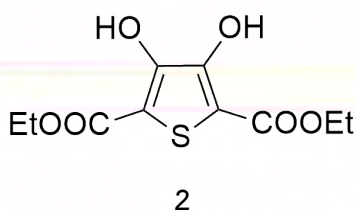
2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์ diethyl thiodiglycolate (1)



ซึ่ง sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 60.018 g, 0.250 mol) ละลายในน้ำ (150 mL) ในปิกเกอร์ ซึ่ง ethyl chloroacetate (66.316 g, 0.541 mol) ใส่ขวดก้นกลมละลายใน acetone (250 mL) หยดสารละลาย sodium sulfide nonahydrate ลงในขวดก้นกลมที่มีสารละลาย ethyl chloroacetate ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N_2 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 6:4 hexane:EtOAc) จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดด้วย diethyl ether นำชั้น diethyl ether มาระเหย ได้ของเหลวใสไม่มีสีของสาร 1 (31.314 g, 62 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

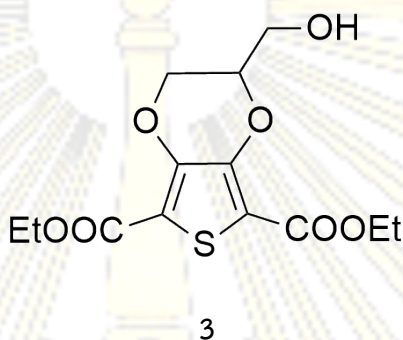
2.3.2 การสังเคราะห์ diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (2)



ซึ่งโลหะโซเดียม (24.680 g, 1.073 mol) ในขวดก้นกลมละลายด้วย ethanol (600 mL) หยดสาร 1 (20.465 g, 0.099 mol) และ diethyl oxalate (45.677 g, 0.313 mol) ลงในสารละลายโลหะโซเดียมที่อยู่ใน

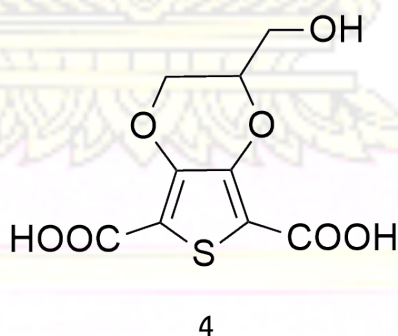
อ่างน้ำแข็งภายในเวลา 30 นาที แล้วตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N₂ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 6:4 hexane:EtOAc) เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้ว ปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนสารละลายใสและเติมกรด hydrochloric เข้มข้นให้มากเกินพอ จนกว่าไม่เกิดตะกอนขึ้นอีกแล้ว กรองตะกอนด้วยสุญญากาศและชะด้วยน้ำกลั่นจะได้ของแข็งสีขาว ของสาร 2 (18.877 g, 72 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

2.3.3 การสังเคราะห์ diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (3)



ซึ่งสาร 2 (1.320 g, 5.07 mmol), epichlorohydrin (2.50 mL, 48.96 mmol), triethylamine (1.26 g, 21.32 mmol) ในขวดก้นกลม ละลายใน acetonitrile (40.00 mL) ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N₂ ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 dichloromethane:EtOAc) จนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ แล้วหยุดปฏิกิริยาด้วย trifluoroacetic acid (TFA) นำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายออก และนำมาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) ได้ของแข็งสีขาวของสาร 3 (0.342 g, 21 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

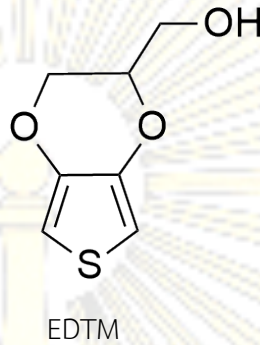
2.3.4 การสังเคราะห์ 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid (4)



ซึ่งสาร 3 (0.754 g, 2.39 mmol) ใส่ลงในขวดก้นกลม ละลายใน ethanol (3.0 mL) และ 1 M NaOH (30.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N₂ ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) จนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ แล้วปรับให้เป็นกรดด้วย hydrochloric acid เข้มข้น

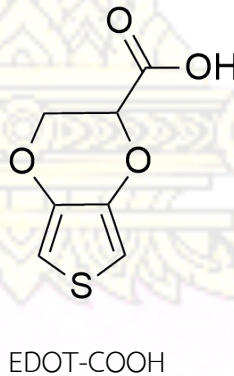
นำสารที่ได้มาสกัดด้วย ethyl acetate นำขึ้น ethyl acetate มาระเหยจะได้อะไหล่ของแข็งสีเทาของสาร **4** (0.348 g, 56 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

2.3.5 การสังเคราะห์ (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methanol (EDTM)



ชั่งสาร **4** (0.265 g, 1.02 mmol) และ 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) (1.0 mL, 8.0 mmol) ละลายใน dimethylacetamide (DMA) (2.00 mL) ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาด้วยเครื่อง microwave 150 °C 200 W เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 2:1 hexane:EtOAc) จากนั้นปรับให้เป็นกรดด้วย 10% hydrochloric acid นำสารที่ได้มาสกัดด้วย ethyl acetate นำขึ้น ethyl acetate มาระเหย นำสารที่ได้มาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 2:1 hexane:EtOAc) จะได้อะไหล่ของเหลวสีเหลืองอ่อนของ EDTM (0.134 g, 77 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

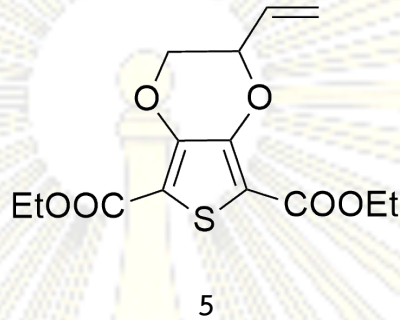
2.3.6 การสังเคราะห์ 3,4- ethylenedioxythiophenecarboxylic acid (EDOT-COOH)



นำผง KMnO_4 (0.2 g, 1.23 mmol) มาละลายน้ำ (5 mL) เป็นเวลา 10 นาที เติม tetrabutylammonium bromide (0.160 g, 0.5 mmol), EDTM (0.134 g, 0.78 mmol) และ dichloromethane (2 mL) ใช้แท่งแม่เหล็กกวนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) จากนั้นหยุดปฏิกิริยาด้วยกรด 10% hydrochloric acid และ Na_2SO_3 นำสารที่ได้มาสกัดด้วย dichloromethane นำขึ้น dichloromethane มา

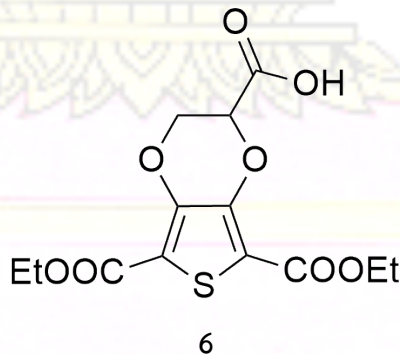
ระเหย นำสารที่ได้มาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) ได้ของแข็งสีเหลืองในปริมาณน้อยมากที่วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy แล้วไม่สอดคล้องกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

2.3.7 การสังเคราะห์ diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (5)



ซึ่งสาร 2 (0.262 g, 1 mmol), trans-1,4-dibromo-2-butene (0.320 g, 1.50 mmol), 4-dimethylaminopyridine (0.012 g, 0.10 mmol), potassium carbonate (0.423 g, 3.00 mmol) ในขวดก้นกลม ละลายใน N,N-dimethylformamide (10 mL) แล้วตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N₂ ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 6:4 hexane:EtOAc) เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้วมาทำให้เย็นที่อ่างน้ำแข็ง ปรับให้เป็นกรดด้วยกรด hydrochloric เข้มข้น 10% และเติมน้ำกลั่น (20.00 mL) จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดด้วย diethyl ether นำชั้น diethyl ether มาระเหย จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 6:4 hexane:EtOAc) จะได้ของแข็งสีเหลืองอ่อนของสาร 5 (0.140 g, 45 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

2.3.8 การสังเคราะห์ 5,7-bis(ethoxycarbonyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-2-carboxylic acid (6)



ปฏิกิริยาคั้งที่ 1 ซึ่งสาร 5 (0.423 g, 1.35 mmol) ใส่ลงในขวดก้นกลม ละลายใน 1,2-dichloroethane จากนั้นนำไปผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค

TLC (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) จนไม่ปรากฏจุดของสารตั้งต้น เติม H_2O_2 ในปริมาณที่มากเกินไป ตั้งปฏิกิริยาภายใต้แก๊ส N_2 ตรวจสอบปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) อีกครั้ง จะสังเกตเห็นจุดที่บริเวณใหม่เกิดขึ้น จึงนำสารที่ได้มาสกัดด้วย ethyl acetate นำขึ้น ethyl acetate มาระเหย จะได้ของแข็งสีเหลืองอ่อน (0.031 g, 7 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

ปฏิกิริยครั้งที่ 2 นำผง KMnO_4 (0.888 g, 5.62 mmol) มาละลายน้ำ (10 mL) เป็นเวลา 10 นาที เติม tetrabutylammonium bromide (0.160 g, 0.5 mmol), สาร 5 (0.566 g, 1.81 mmol) และ dichloromethane (5 mL) ใช้แท่งแม่เหล็กกวนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 dichloromethane:EtOAc) จากนั้นเติมกรด 10% hydrochloric acid และ Na_2SO_3 ปริมาณเล็กน้อย นำสารที่ได้มาสกัดด้วย dichloromethane นำขึ้น dichloromethane มาระเหย นำสารที่ได้มาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 1:1 dichloromethane:EtOAc) จะได้ของแข็งสีขาวของสารประกอบ diethyl 2-(1,2-dihydroxyethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (0.420 g, 70 %yield) หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

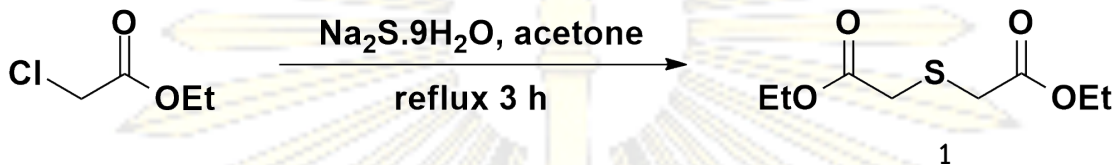
ปฏิกิริยครั้งที่ 3 นำผง KMnO_4 (0.954 g, 6.04 mmol) มาละลายน้ำ (10 mL) เป็นเวลา 10 นาที หยดกรด H_2SO_4 1 หยด เติม tetrabutylammonium bromide (0.111 g, 0.35 mmol), สาร 5 (0.376 g, 1.20 mmol) และ toluene (30 mL) stir ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 MeOH:EtOAc) จากนั้นเติมกรด 10% hydrochloric acid และ Na_2SO_3 ปริมาณเล็กน้อย นำสารที่ได้มาสกัดด้วย EtOAc นำขึ้น EtOAc มาระเหย นำสารที่ได้มาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 1:3 hexane:EtOAc) จะได้ของแข็งสีขาวของสาร 6 (0.182 g, 41 %yield) หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

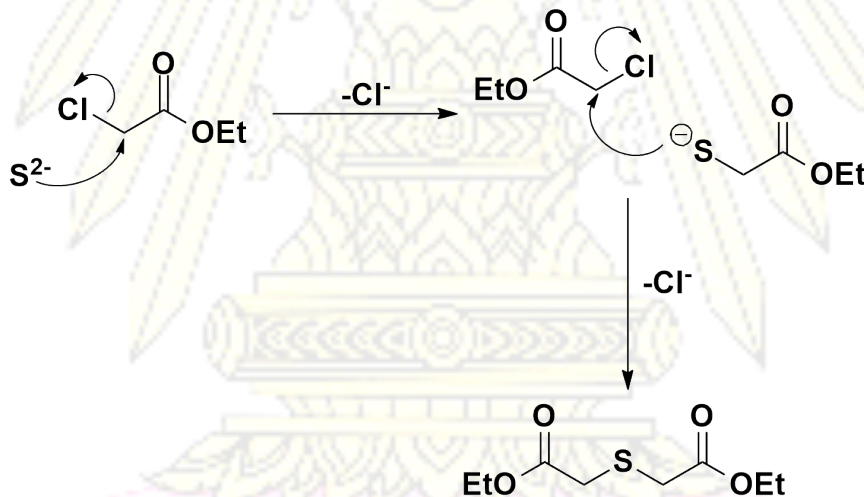
3.1 การสังเคราะห์ท่อนอเมอร์

3.1.1 diethyl thiodiglycolate (1)



รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์สาร 1

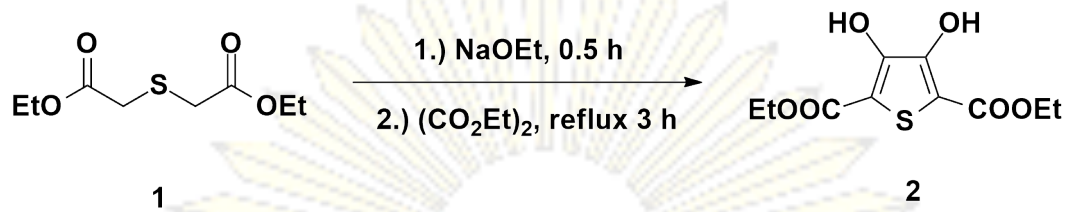
สาร 1 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double S_N2 ระหว่าง sodium sulfide กับ ethyl chloroacetate ตามวิธีในเอกสารอ้างอิง²⁶ ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.2 โดยขั้นแรกนำ Na₂S·9H₂O ไปละลายในน้ำกลั่น จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลาย sodium sulfide ลงใน ethyl chloroacetate ที่ละลายใน acetone และทำการ reflux เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ของเหลวใสไม่มีสีของสาร 1 (31.31 g, 62 %yield)



รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double S_N2 บน ethyl chloroacetate

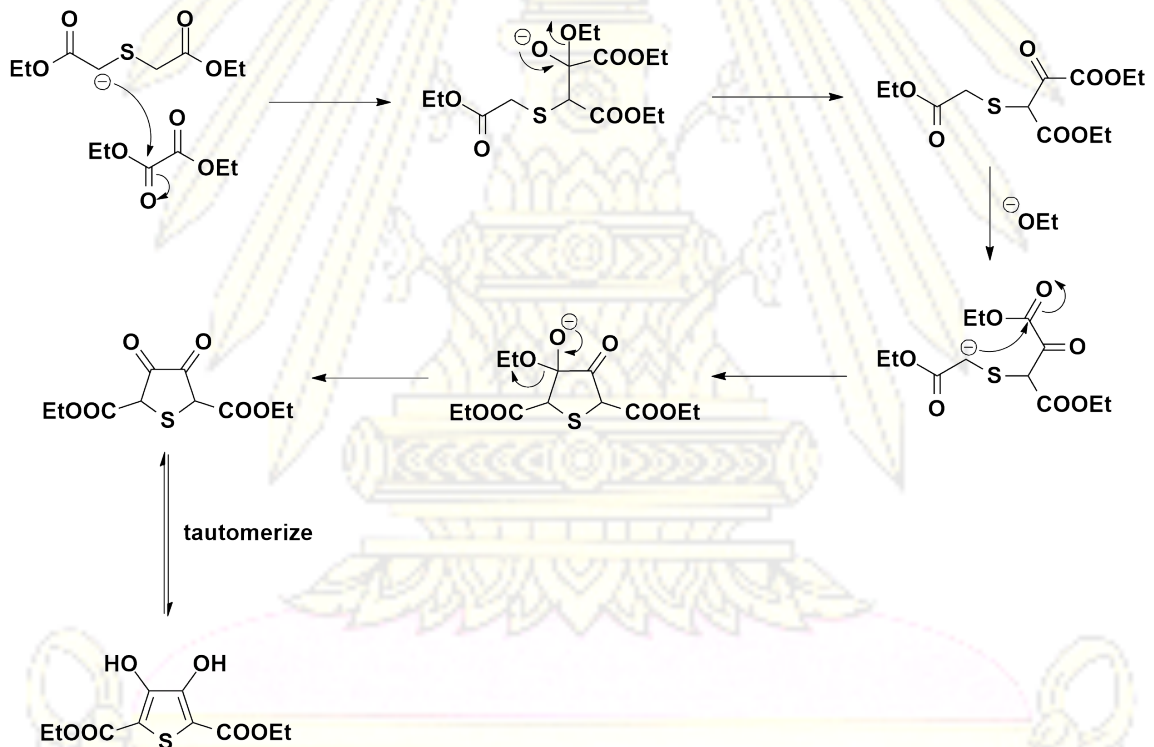
จากข้อมูล ¹H NMR (รูปที่ ผ.1, ภาคผนวก) ของสาร 1 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 4.02 (q, 4H), 1.15 (t, 6H) เป็นโปรตอนของหมู่ ethyl และที่ 3.24 (s, 4H) เป็นโปรตอนของหมู่ CH₂ ที่ติดกับซัลเฟอร์

3.1.2 diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (2)



รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์สาร 2

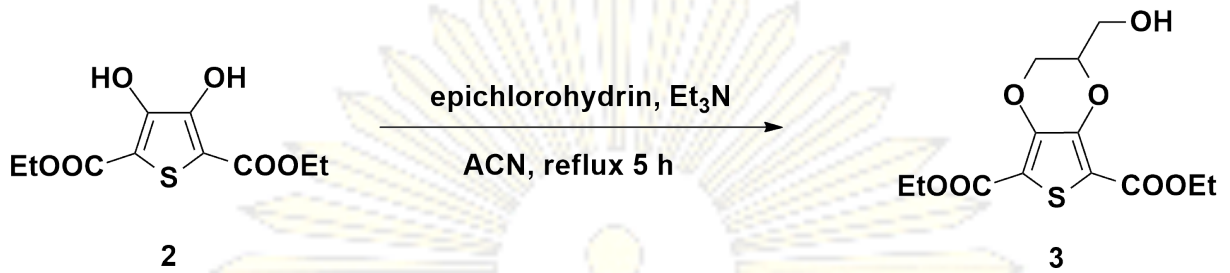
สาร 2 สามารถเตรียมได้โดยใช้ Hinsberg reaction²⁷ โดยการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) ของสาร 1 กับ diethyl oxalate ในสถานะที่เป็นเบส เกิดเป็นสารประกอบ diketone และสุดท้ายเกิดปฏิกิริยา tautomerization ได้สารประกอบ dihydroxythiophene ดังรูปที่ 3.4 โดยในขั้นแรกเกิดปฏิกิริยาของโลหะโซเดียมใน ethanol ควบคุมอุณหภูมิที่ 0 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นค่อย ๆ หยด diethyl oxalate และทำการ reflux เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจะได้ตะกอนสีขาวของสาร 2 (18.877 g, 72 %yield)



รูปที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Hinsberg reaction

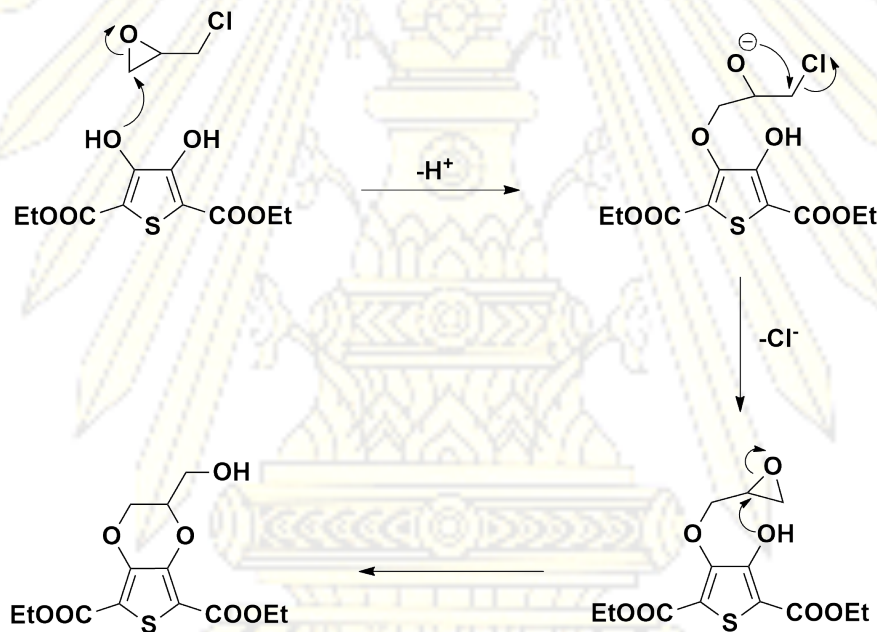
จากข้อมูล ¹H NMR (รูปที่ ผ.2, ภาคผนวก) ของสาร 2 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 9.36 (s, 2H) เป็นโปรตอนที่ของหมู่ hydroxyl และที่ 4.38 (q, 4H), 1.38 (t, 6H) เป็นโปรตอนทั้ง 2 ชนิดของหมู่ ethyl

3.1.3 diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7- dicarboxylate
(3)



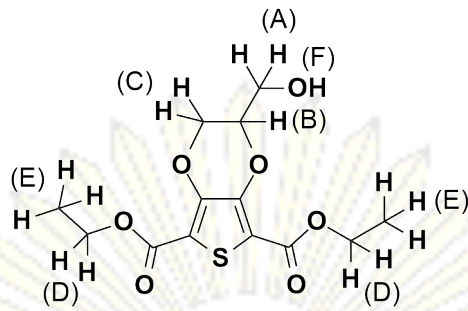
รูปที่ 3.5 การสังเคราะห์สาร 3

สาร 3 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double S_N2 ระหว่างสาร 2 กับ epichlorohydrin มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.6 ซึ่งจะใช้เบสเป็น Et₃N ใช้ ACN เป็นตัวทำละลาย ทำการ reflux เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นทำการหยุดปฏิกิริยาด้วย TFA นำสารที่ได้มากำจัดตัวทำละลายออก พบว่าได้ของแข็งสีขาวของสาร 3 (0.342 g, 21 %yield)



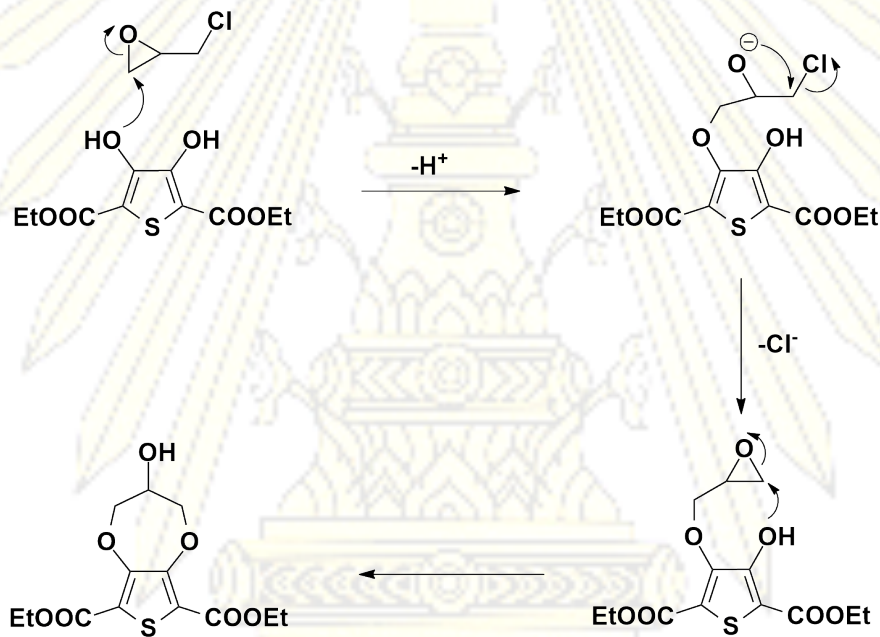
รูปที่ 3.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double S_N2 บน epichlorohydrin

จากข้อมูล ¹H NMR (รูปที่ ๓.๓, ภาคผนวก) ของสาร 3 (รูปที่ 3.7) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 4.45 (d, 1H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (C), สัญญาณที่ 4.33 (m, 6H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (B), 1 โปรตอนตำแหน่ง (A), และโปรตอนตำแหน่ง (D) สัญญาณที่ 3.98 (dd, 1H) และ 3.89 (dd, 1H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (A) สัญญาณที่ 1.96 (s, 1H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (F) และสัญญาณที่ 1.36 (t, 6H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (E)



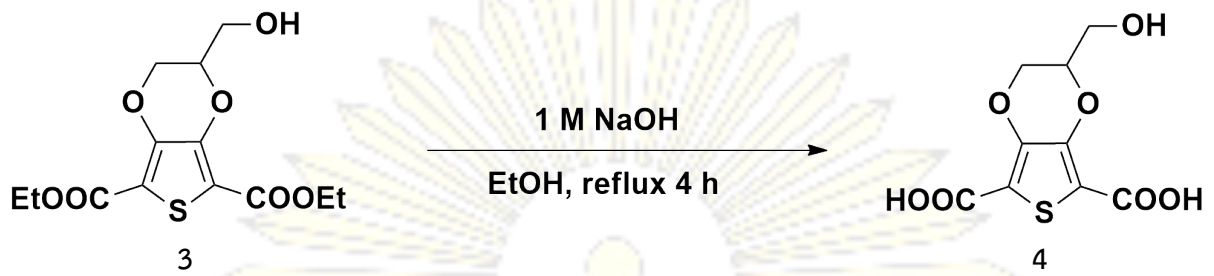
รูปที่ 3.7 แสดงสัญญาณโปรตอนตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 3

ในการสังเคราะห์สาร 3 จะพบว่า %yield ที่ได้ไม่สูงมากเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้เป็นอนุพันธ์ของ 3,4-propylenedioxythiophenes (ProDOT)²⁸ เกิดขึ้นในปริมาณใกล้เคียงกับปฏิกิริยาหลักโดยมีกลไกดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา double S_N2 บน epichlorohydrin

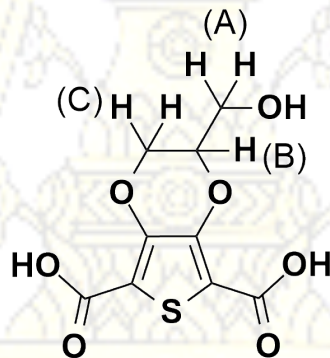
3.1.4 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid (4)



รูปที่ 3.9 การสังเคราะห์สาร 4

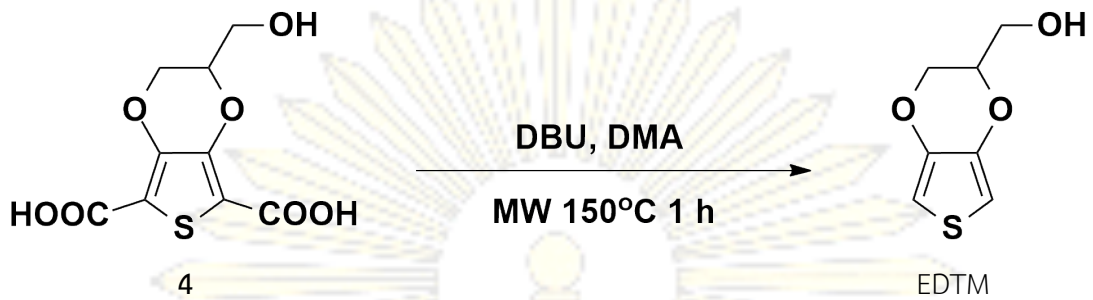
สาร 4 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา hydrolysis ของสาร 3 โดยการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายผสม EtOH/H₂O และทำการ reflux 4 ชั่วโมง จากนั้นปรับให้เป็นกรดด้วย 10% HCl จะได้ของแข็งสีเทาของสาร 4 (0.348 g, 56 % yield)

จากข้อมูล ¹H NMR (รูปที่ ๓.๔, ภาคผนวก) ของสาร 4 (รูปที่ 3.10) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 4.50 (dd, 1H) และ 4.40 (d, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (C), สัญญาณที่ 4.30 (dd, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (B) และสัญญาณที่ 3.63 (m, 2H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (A)



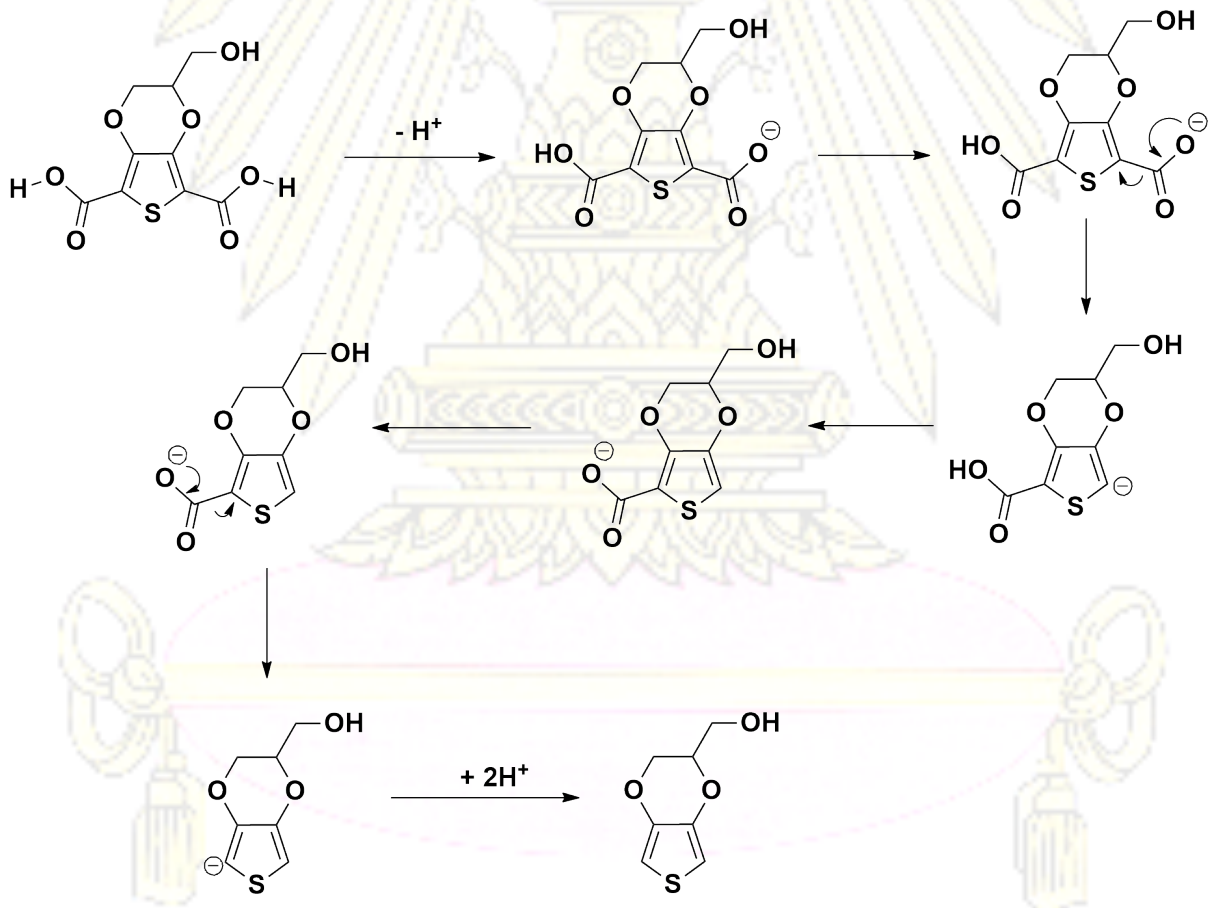
รูปที่ 3.10 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 4

3.1.5 3,4-ethylenedioxythiophene methanol (EDTM)



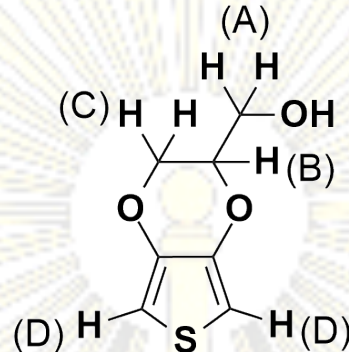
รูปที่ 3.11 การสังเคราะห์ EDTM

EDTM สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา decarboxylation ของสาร 4 ตามวิธีในเอกสารอ้างอิง²⁹ โดยใช้เบสเป็น 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) และใช้ DMA เป็นตัวทำละลาย โดยคาดว่าจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.12 ให้ความร้อนด้วยเครื่อง microwave อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นใส่ 10% HCl และทำการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสสีเหลืองอ่อน (0.134 g, 77 %yield)



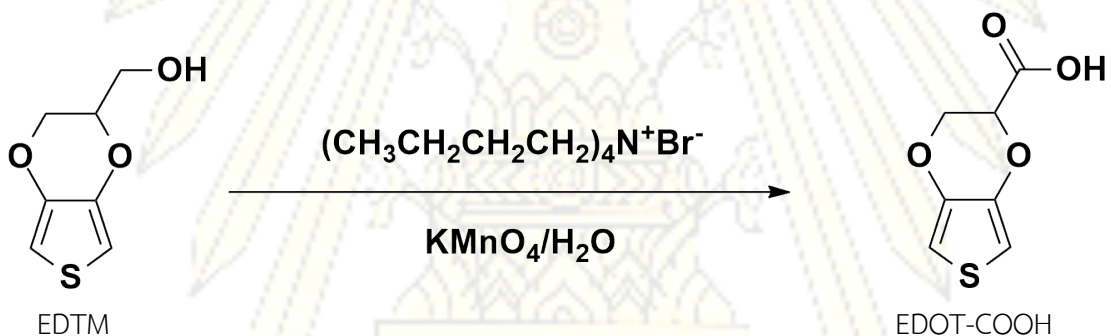
รูปที่ 3.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยา decarboxylation

จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ผ.5, ภาคผนวก) ของ EDTM (รูปที่ 3.13) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.34 (s, 2H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (D), สัญญาณที่ 4.21 (dd, 2H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (C) สัญญาณที่ 4.07 (dd, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (B) และสัญญาณที่ 3.83 (m, 2H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (A)



รูปที่ 3.13 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของ EDTM

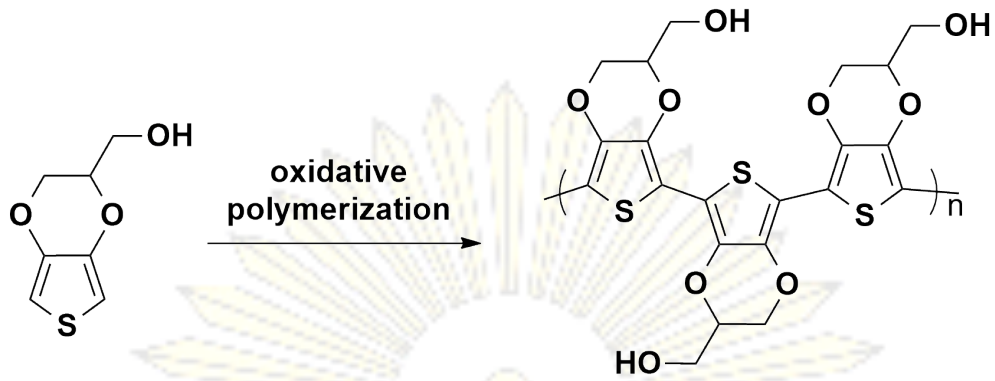
3.1.6 การสังเคราะห์ 3,4- ethylenedioxythiophenecarboxylic acid (EDOT-COOH)



รูปที่ 3.14

รูปที่ 3.14 การสังเคราะห์ EDTM-COOH

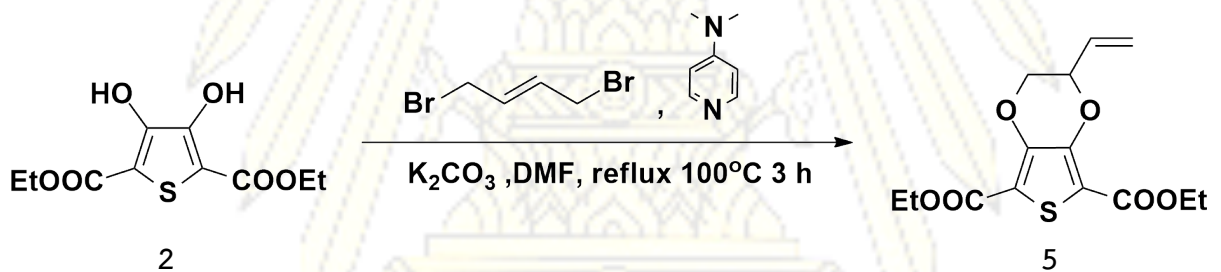
EDOT-COOH สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา oxidation ด้วย $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ³⁰ โดยมี tetrabutylammonium bromide ทำหน้าที่เป็น phase transfer catalyst และใช้ dichloromethane เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ stir ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการหยุดปฏิกิริยาด้วย 10 %HCl และ Na_2SO_3 นำไปกรองและสกัดด้วย dichloromethane นำสารที่ได้มาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography แต่พบว่าสารที่ได้ไม่ใช่ EDOT-COOH ที่ต้องการ โดยคาดว่า EDTM สามารถเกิดปฏิกิริยา oxidative polymerization ได้รวดเร็วมาก จึงคาดว่าในระหว่างปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงนี้ได้เร็วกว่า จึงได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารจำพวก oligomers ของ EDTM ดังรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 แสดงการเกิด oxidative polymerization ของ EDTM

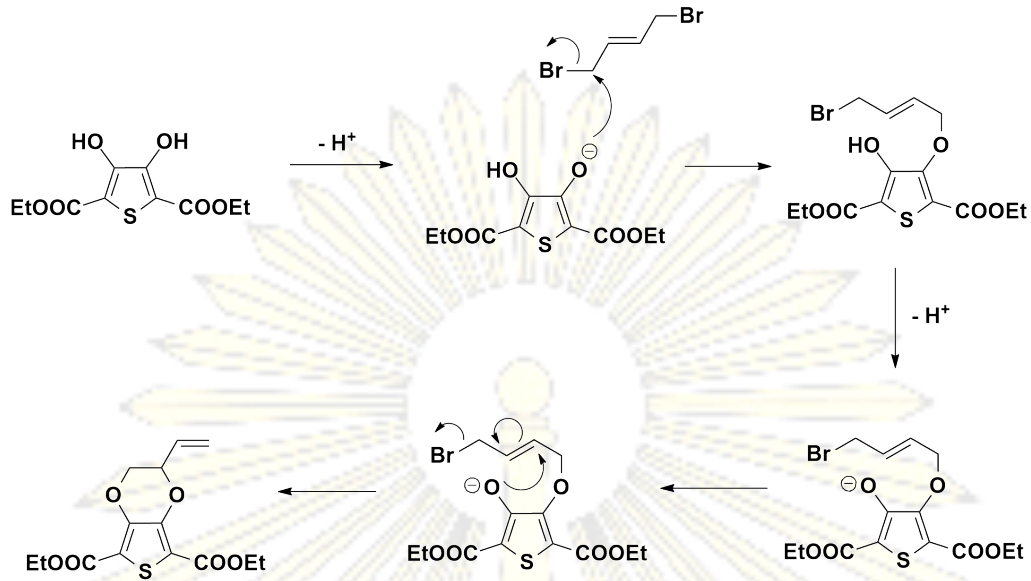
เนื่องจากเราไม่สามารถสังเคราะห์ EDOT-COOH โดยใช้ EDTM เป็นสารตั้งต้น ผู้วิจัยจึงเปลี่ยนเส้นทางการสังเคราะห์ EDOT-COOH โดยใช้ diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate แทน²⁵

3.1.7 การสังเคราะห์ diethyl 2-vinyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (5)



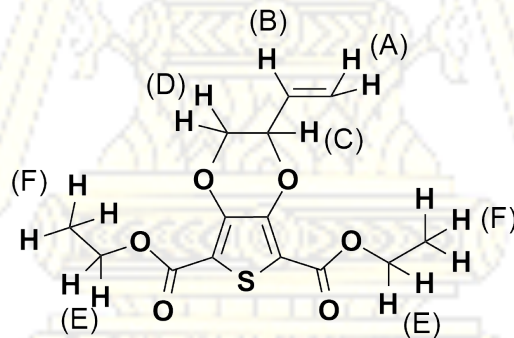
รูปที่ 3.16 การสังเคราะห์สาร 5

สาร 5 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double S_N2 ระหว่างสาร 2 กับ trans-1,4-dibromo-2-butene มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.17 พบว่าได้ของแข็งสีเหลืองอ่อนของสาร 5 (0.140 g, 45 %yield)



รูปที่ 3.17 กลไกการเกิดปฏิกิริยา S_N2 บน trans-1,4-dibromo-2-butene

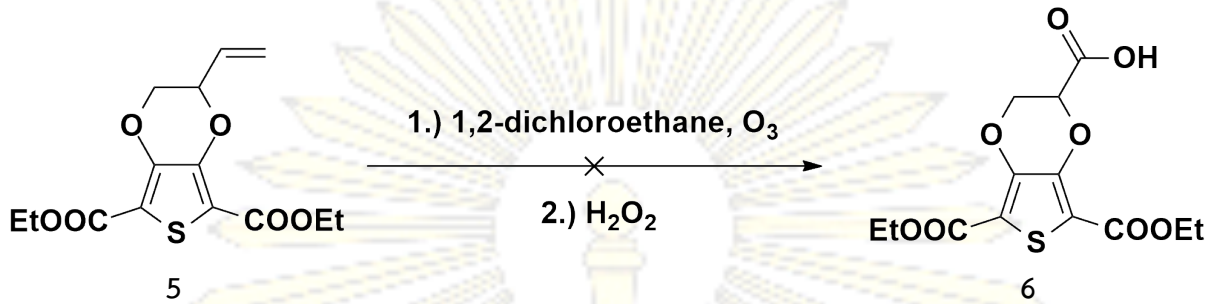
จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ๓.6, ภาคผนวก) ของสาร 5 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 5.91 (m, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (B), 5.61 (d, 1H) และ 5.45 (d, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (A), 4.79 (m, 1H) และ 4.08 (m, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (D), สัญญาณที่ 3.32 (m, 5H), เป็น 1 โปรตอนที่ตำแหน่ง (C), และโปรตอนที่ตำแหน่ง (E) และสัญญาณที่ 1.36 (t, 6H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (F) (รูปที่ 3.18)



รูปที่ 3.18 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 5

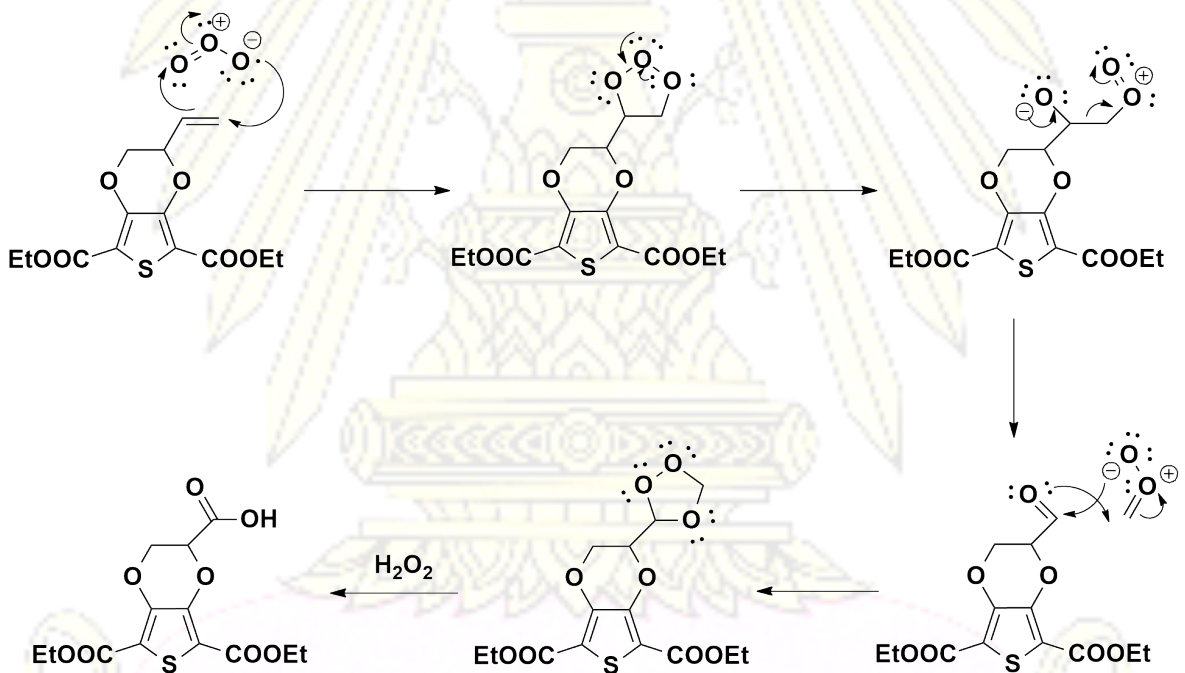
จากข้อมูล ^{13}C NMR (รูปที่ ๓.7, ภาคผนวก) ของสาร 5 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 160.8, 144.3, 130.2, 120.7, 109.5, 89.2, 73.9, 68.1, 60.7 และ 14.4 สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร และจากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ๓.8, ภาคผนวก) พบพีกที่ 2972 ($-\text{CH}_3$ st), 2870 ($-\text{CH}_2$ st), 1697 ($\text{C}=\text{O}$ st) cm^{-1}

3.1.8 การสังเคราะห์ 5,7-bis(ethoxycarbonyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-2-carboxylic acid (6)



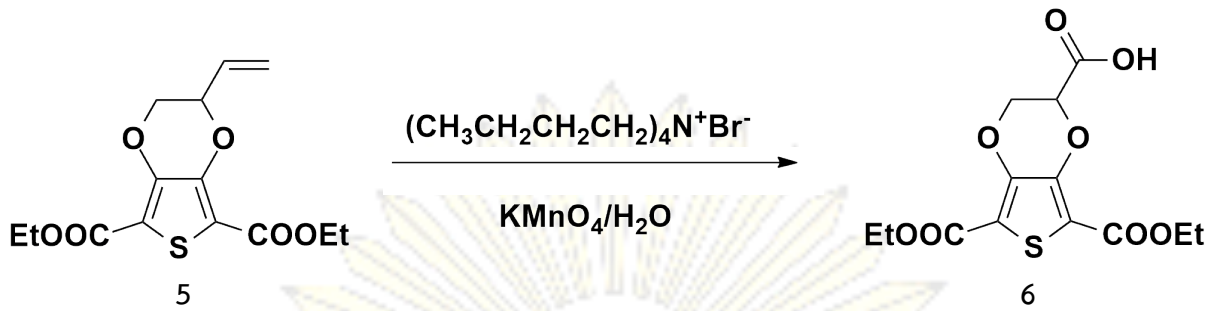
รูปที่ 3.19 การสังเคราะห์สาร 6 ผ่านปฏิกิริยา ozonolysis

ได้สังเคราะห์สาร 6 จากปฏิกิริยา ozonolysis³¹ บนสาร 5 ตามด้วยการออกซิไดซ์ด้วย H_2O_2 ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาตั้งรูปที่ 3.20 โดยมี 1,2-dichloroethane เป็นตัวทำละลาย แต่ผลการทดลองไม่พบผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีสารเจือปนอื่นในปริมาณน้อยมากที่ยังไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นสารอะไร



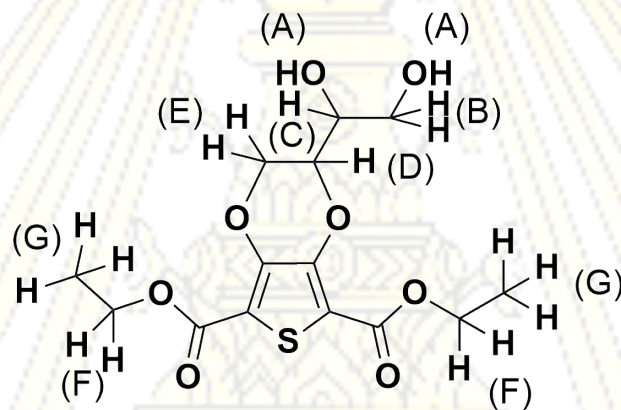
รูปที่ 3.20 กลไกการเกิดปฏิกิริยา ozonolysis

นอกจากนี้ยังได้ทดลองสังเคราะห์สาร 6 ผ่านปฏิกิริยา oxidative cleavage บน alkene ด้วย $KMnO_4/H_2O$ ²⁹ ดังแสดงในรูปที่ 3.21 โดยมี tetrabutylammonium bromide ทำหน้าที่เป็น phase transfer catalyst และใช้ toluene เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ พบว่าสารที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว



รูปที่ 3.21 การสังเคราะห์สาร 6 ผ่าน KMnO_4 oxidation

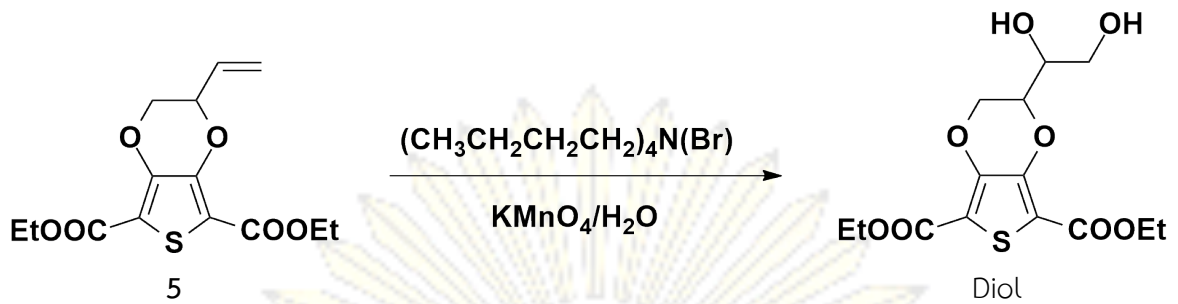
จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ๓.9, ภาคผนวก) ของสารที่ได้ คาดว่าสารนี้คือสารประกอบ diol ที่เกิดจากปฏิกิริยา dihydroxylation บน alkene โดยพบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 4.57, 4.31 (7H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (D), (E) และ (F) สัญญาณที่ 3.92, 3.88 และ 3.41 (5H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (A), (B) และ (C) สัญญาณที่ 1.34 (t, 6H) เป็นโปรตอนตำแหน่ง (G) (รูปที่ 3.22)



รูปที่ 3.22 แสดงตำแหน่งโปรตอนตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร diol

จากข้อมูล ^{13}C NMR (รูปที่ ๓.10, ภาคผนวก) ของสารที่ได้ พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 160.9, 144.8, 112.0, 74.5, 69.4, 66.0, 63.0, 61.5 และ 14.1 สอดคล้องกับโครงสร้างของสารที่ได้ และจากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ๓.11, ภาคผนวก) พบพีคที่ 3400 (-OH st, broad), 2934 (-CH st), 1684 (C=O st) cm^{-1}

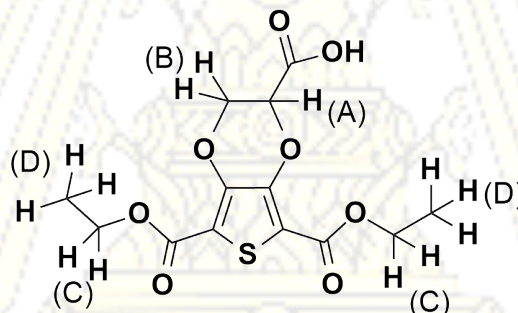
จากข้อมูล ^1H NMR, ^{13}C NMR และ IR spectrum สามารถยืนยันได้ว่าสารที่ได้เป็นสารกลุ่ม diol นั้นคือ diethyl 2-(1,2-dihydroxyethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (0.286 g, 70 %yield) ดังแสดงในรูปที่ 3.22 ซึ่งสาเหตุที่ได้สาร diol มาแทนสาร 6 นั้นคือ ปริมาณของ KMnO_4 และสถานะของปฏิกิริยาไม่เพียงพอที่จะออกซิไดส์สาร 5 ให้เป็นสารกลุ่มคาร์บอกซิลิก



รูปที่ 3.23 การสังเคราะห์สาร diol

เพื่อให้ได้สาร 6 ผู้วิจัยจึงปรับ condition ให้แรงขึ้น โดยใส่กรด H_2SO_4 1 หยดเพื่อเร่งปฏิกิริยาและให้ความร้อนที่ 80°C นอกจากนั้นเพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณ KMnO_4 นั้นมากเกินไป จึงทำการเติม KMnO_4 เพิ่มเข้าไปเมื่อเกิดการฟอกจางสีสมบูรณ์ของสารละลาย จำนวน 6 ครั้ง (0.436 g, 2.76 mmol) ตรวจสอบให้มั่นใจว่าสาร 5 และสารกลุ่ม diol นั้นไม่เหลืออยู่ เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์จริงด้วย TLC พบว่าได้สาร 6 มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว (0.182 g, 41 %yield)

จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ 3.12, ภาคผนวก) ของสาร 6 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 5.05 (t, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (A), สัญญาณที่ 4.63 (dd, 1H) และสัญญาณที่ 4.55 (dd, 1H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (B), สัญญาณที่ 4.37 (m, 4H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (C) และสัญญาณที่ 1.38 (t, 6H) เป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง (D) (รูปที่ 3.24)



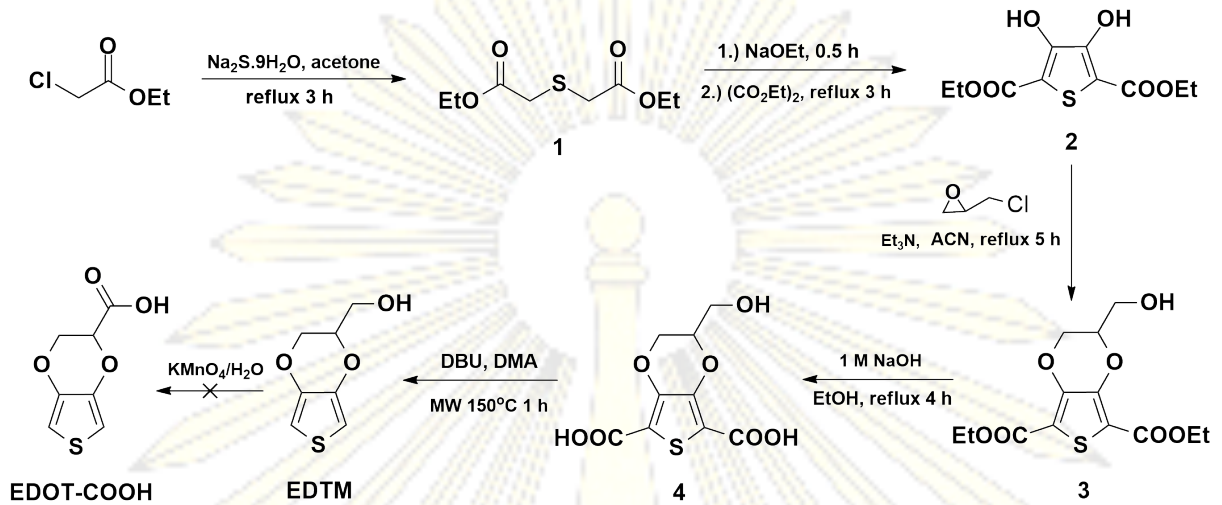
รูปที่ 3.24 แสดงสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 6

จากข้อมูล ^{13}C NMR (รูปที่ 3.13, ภาคผนวก) ของสาร 6 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 185.3, 160.6, 141.8, 112.4, 71.6, 65.4, 61.5 และ 14.2 สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร และจากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ 3.14, ภาคผนวก) พบพีคที่ 2621-3689 (-COO-H st, broad), 2973 (-CH st), 1689 (C=O st) cm^{-1}

และเนื่องด้วยระยะเวลาที่จำกัดในการวิจัย ผู้วิจัยไม่สามารถนำสาร 6 ไปสังเคราะห์ต่อเพื่อให้ได้ EDOT-COOH ได้ แต่คาดว่าสาร 6 สามารถนำไปสังเคราะห์ต่อผ่านปฏิกิริยา hydrolysis แล้วตามด้วยปฏิกิริยา decarboxylation ซึ่งจะได้ EDOT-COOH ในลักษณะเดียวกันกับการสังเคราะห์ EDTM ก่อนหน้านี้ (รูปที่ 3.9, 3.11)

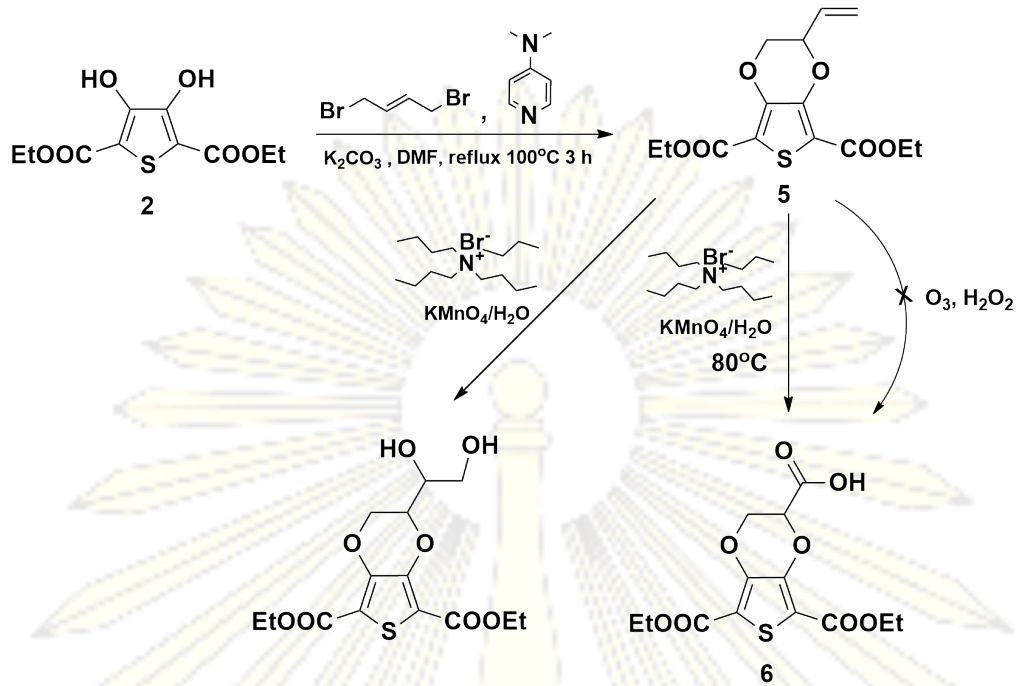
บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง



รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ EDTM

สาร 1 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double $\text{S}_\text{N}2$ ระหว่าง sodium sulfide กับ ethyl chloroacetate ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสไม่มีสี (62 %yield) สาร 2 สามารถสังเคราะห์ได้จาก Hinsberg reaction ของสาร 1 กับ diethyl oxalate ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (72 %yield) สาร 3 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double $\text{S}_\text{N}2$ ระหว่างสาร 2 กับ epichlorohydrin ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (21 %yield) สาร 4 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา hydrolysis ของสาร 3 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (56 %yield) EDTM สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา decarboxylation ของสาร 4 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสสีเหลืองอ่อน (77 %yield) โดยมี overall yield เมื่อเริ่มจาก ethyl chloroacetate เท่ากับ 4.0 %yield (5 ขั้นตอน) EDOT-COOH ไม่สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา oxidation EDTM ด้วย $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ เนื่องจาก EDTM สามารถเกิดปฏิกิริยา polymerization ได้รวดเร็วมาก โดยคาดว่าได้สาร oligomers ของ EDTM ขึ้นมาแทน



รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 6

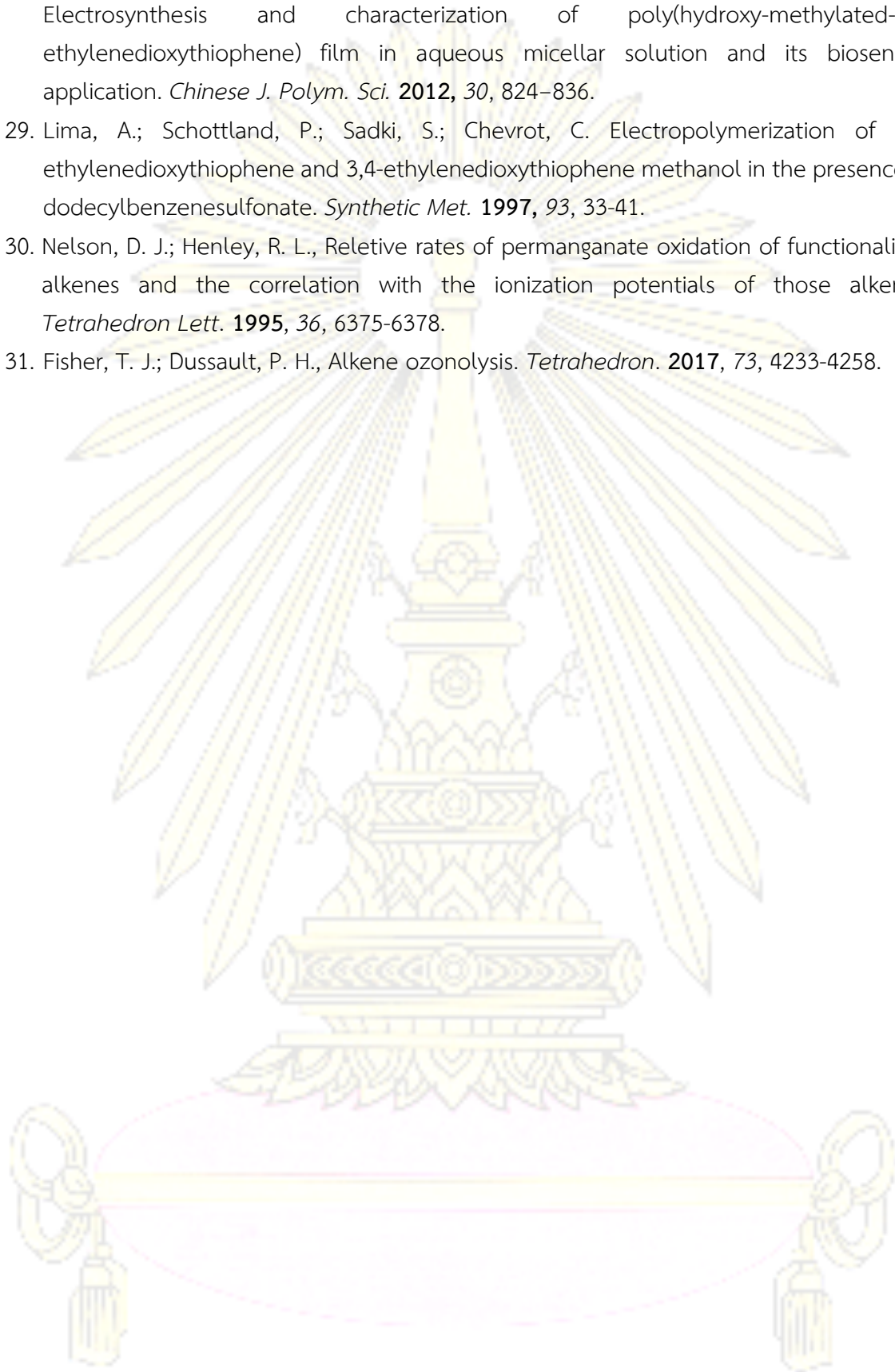
ผู้วิจัยได้เปลี่ยนเส้นทางการสังเคราะห์ EDOT-COOH โดยใช้ สาร 2 มาทำปฏิกิริยา S_N1 กับ trans-1,4-dibromo-2-butene ได้เป็นสาร 5 ซึ่งเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน (45 %yield) จากนั้นนำสาร 5 มาทำปฏิกิริยา ozonolysis ตามด้วยการออกซิไดซ์ด้วย H_2O_2 แต่ไม่ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สาร 6 สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา oxidative cleavage ด้วย $KMnO_4/H_2O$ ถ้าปริมาณ $KMnO_4$ มากเกินไป จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (41 %yield) โดยมี overall yield เมื่อเริ่มจาก ethyl chloroacetate เท่ากับ 8.2 %yield (4 ขั้นตอน) แต่ถ้าปริมาณ $KMnO_4$ ไม่มากเกินไปและสถานะของปฏิกิริยาไม่เหมาะสมจะได้สารกลุ่ม diol แทน (70 %yield)

เอกสารอ้างอิง

1. Syed, A. A.; Dinesan, M. K., Polyaniline – A novel polymeric material-review. *Talanta* **1991**, *38*, 815-837.
2. Simonet, J.; Rault-Berthelot, J., Electrochemistry – a technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers. *Prog. Solid State Chem.* **1991**, *21*, 1-48.
3. Hotta, S.; Rughooputh, D. D. V., Heeger, A. J.; Wudl, F., Spectroscopic studies of solute poly(3-alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, *20*, 212-215.
4. Doyranli, C.; Colak, B.; Lacinel, G.; Can, M.; Koyuncu, F. B.; Koyuncu, S., Effect of the planar center moiety for a donor-acceptor polymeric electrochrome. *Polymer* **2017**, *108*, 423-431.
5. Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
6. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B., Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 402-428.
7. Roncali, J.; Garreau, R.; Delabouglise, D.; Garnier, F.; Lemaire, M., Modification of the structure and electrochemical properties of poly(thiophene) by ether groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, *11*, 679-781.
8. Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lovenich, W.; Merker, U.; Reuter, K., PEDOT: Principles and applications of an intrinsically conductive polymer. *Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 265-274.
9. Street, R. A., Conducting polymers. *Nature materials* **2006**, *5*, 171-172.
10. Yue, J.; Epstein, A. J., Synthesis of self-doped conducting polyaniline. *Polymer* **1990**, *112*, 2800-2801.
11. Yue, J.; Gordon, G.; Epstein, A.J., Comparison of different synthetic routes for sulphonation of polyaniline. *Polymer* **1992**, *33*, 4410-4418.
12. Hany, P.; Genies, E. M.; Santier, C., Polyanilines with covalently bonded alkyl sulfonates as doping agent. Synthesis and properties. *Synth. Met.* **1989**, *31*, 369-378.
13. Bergeron, J. Y.; Chevalier, J. W.; Dao, L. H., Water-soluble conducting poly(aniline) polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *9*, 180-182.
14. Nguyen, M. T.; Kasai, P.; Miller, J. L.; Diaz, A. F., Synthesis and properties of novel water-soluble conducting polyaniline copolymers. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3625-3631.
15. Uygun, A.; Sen, S.; Aytemiz, N.; Tilki, T.; Yavuz, A. G.; Maslakci, Z.; Karabacak, C.; Yavuz, M., Some novel conducting polythiophene derivatives: theoretical analysis, synthesis, characterization and electrochemical properties. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2010**, *47*, 435-444.

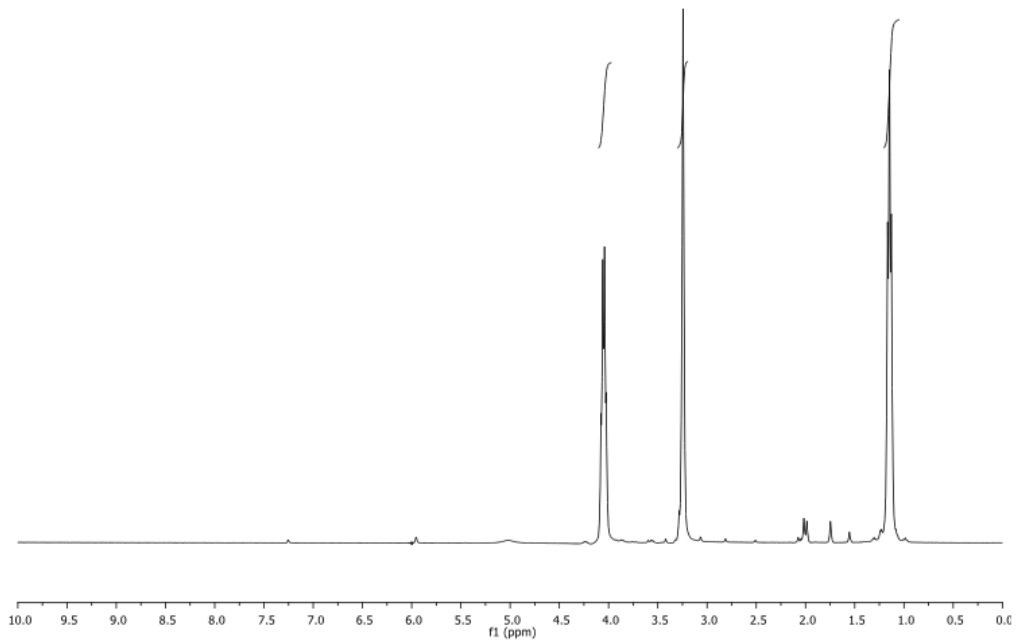
16. Mantione, D.; Agua, I.; Sanchez-Sanchez, A.; Mecerreyes, D., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) derivatives: innovative conductive polymers for bioelectronics. *Polymers* **2017**, *9*, 1-21.
17. Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik H.; Reynolds J. R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
18. Zhang, Z.; Xu, J.; Wen, Y.; Zhang, J.; Ding, W., The electro-synthesizes imprinted PEDOT film as a simple voltammetric sensor for highly sensitive and selective detection of vitamin K₃ in poultry drug samples. *Synth. Met.* **2017**, *230*, 79-88.
19. Yang, Y.; Ouyang, J.; Chu, C.; Chen, F.; Xu, Q., High-conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 203-208.
20. Lima, A.; Schottland, P.; Sadki, S.; Chevrot, C., Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene methanol in the presence of dodecylbenzenesulfonate. *Synth. Met.* **1998**, *93*, 33-41.
21. Argun, A. A.; Aubert, P. H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R., Multicolored Electrochromism in polymers: structures and devices. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4401-4412.
22. Cutler, H. A.; Bouguettaya, M.; Reynolds, J. R., PEDOT polyelectrolyte based electrochromic films via electrostatic adsorption. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 684-688.
23. Zhao, H.; Liu, C. Y.; Luo, S. C.; Zhu, B.; Wang, T. H.; Hsu, H. F.; Yu, H. H. Facile syntheses of dioxythiophene-based conjugated polymers by direct C-H arylation. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7783-7790.
24. Hu, D.; Zhang, L.; Zhang, K.; Duan, X.; Xu, J.; Dong, L.; Sun, H.; Zhu, X.; Zhen, S., Synthesis and characterization of PEDOT derivative with carboxyl group and its chemo sensing application as enhanced optical materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *41559*, 1-9.
25. Muangsai, K., Solid state polymerization of 3,4-dioxythiophene derivatives. *M.S. thesis, Program in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University.* **2013**.
26. Overberger, C. G.; Iallom, H. J.; Fline, R. Cyclic Sulfones. II. The polymerization of styrene in the presence of 3,4-diphenylthiophene-1-dioxide and 3,4-di-(p-chlorophenyl)-thiophene-1-dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4958-4961.
27. Wynberg, H.; Kooreman, H. The mechanism of the Hinsberg thiophene ring synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *72*, 4958-4961.

28. Lua, Y.; Wenb, Y. P.; Lua, B. Y.; Duana, X. M.; Xub, J. K.; Zhang, L.; Huangb, Y. Electrosynthesis and characterization of poly(hydroxy-methylated-3,4-ethylenedioxythiophene) film in aqueous micellar solution and its biosensing application. *Chinese J. Polym. Sci.* **2012**, *30*, 824–836.
29. Lima, A.; Schottland, P.; Sadki, S.; Chevrot, C. Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene methanol in the presence of dodecylbenzenesulfonate. *Synthetic Met.* **1997**, *93*, 33-41.
30. Nelson, D. J.; Henley, R. L., Relative rates of permanganate oxidation of functionalized alkenes and the correlation with the ionization potentials of those alkenes. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6375-6378.
31. Fisher, T. J.; Dussault, P. H., Alkene ozonolysis. *Tetrahedron.* **2017**, *73*, 4233-4258.

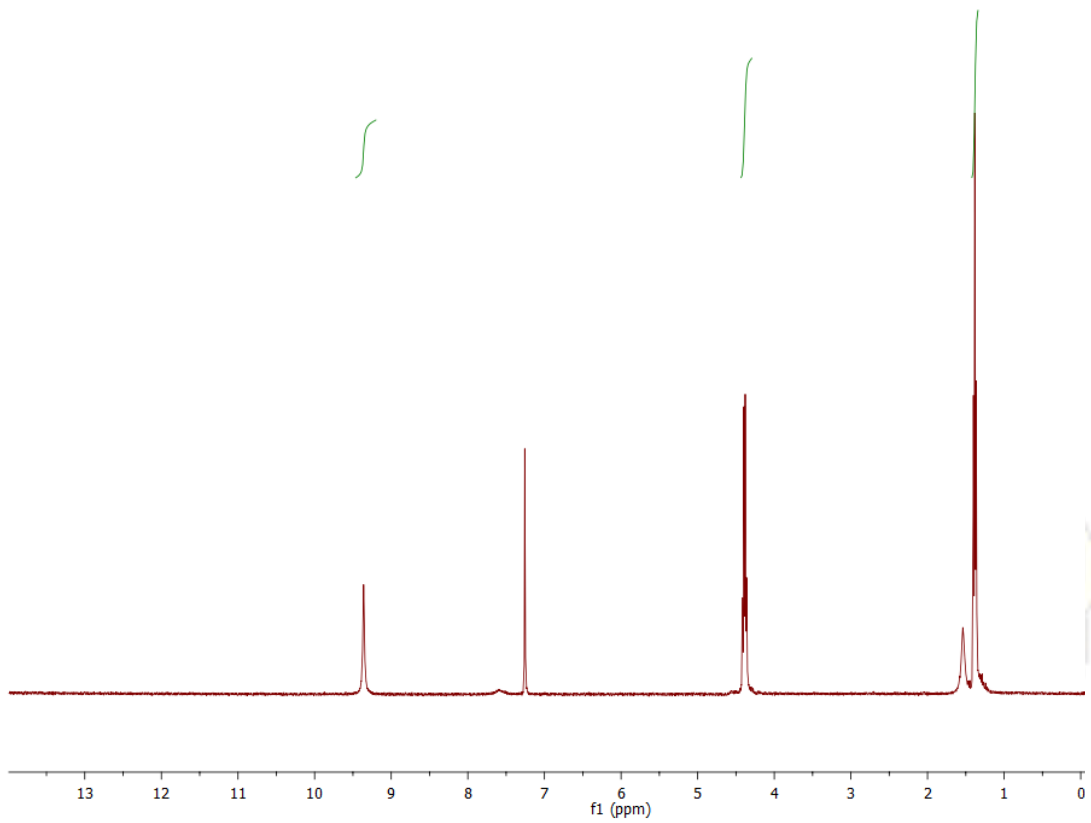




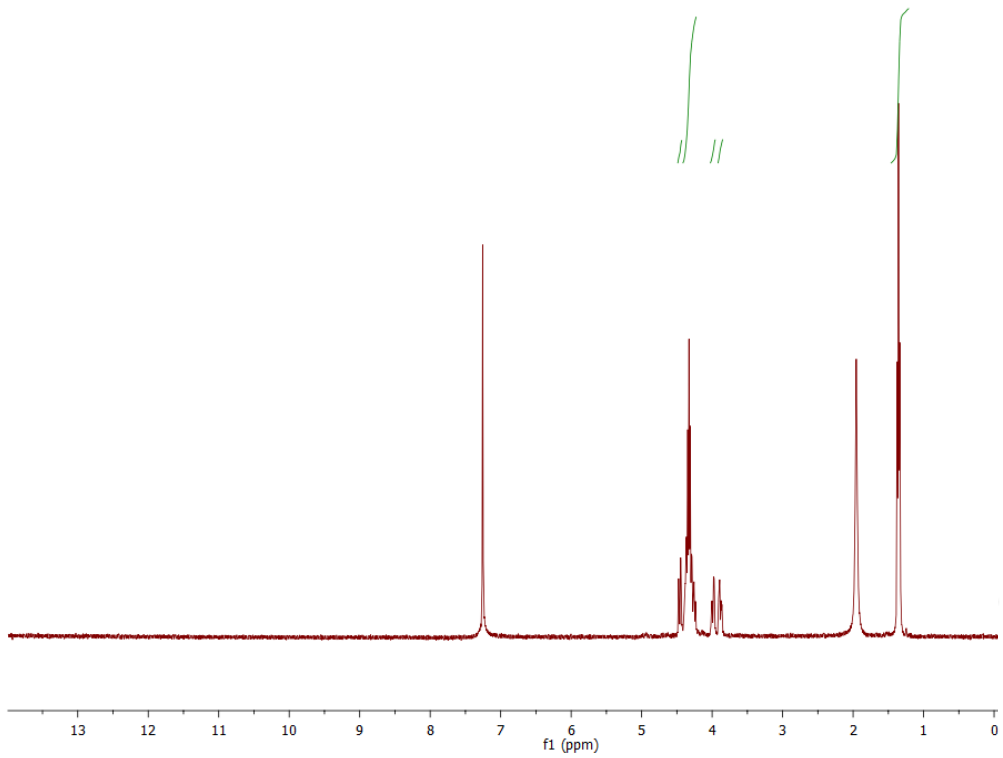
ภาคผนวก



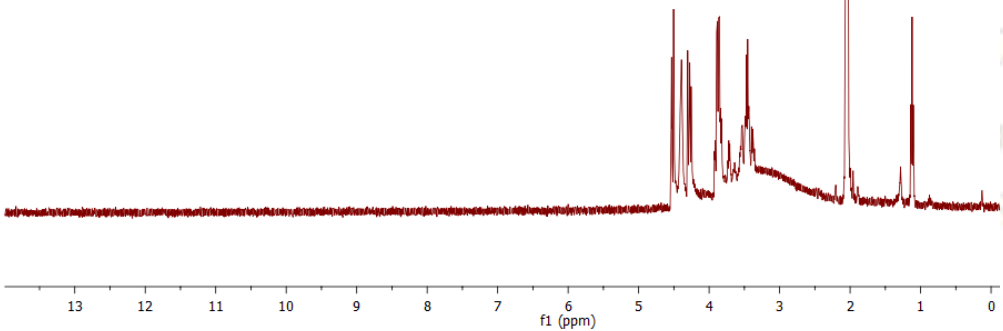
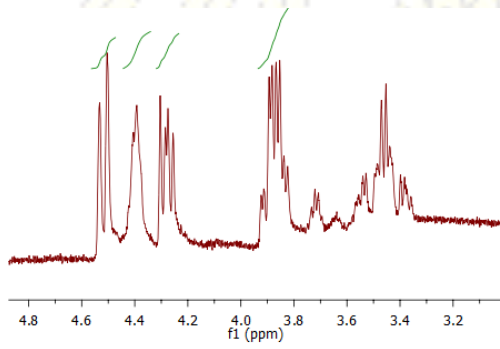
รูป ผ.1 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 1



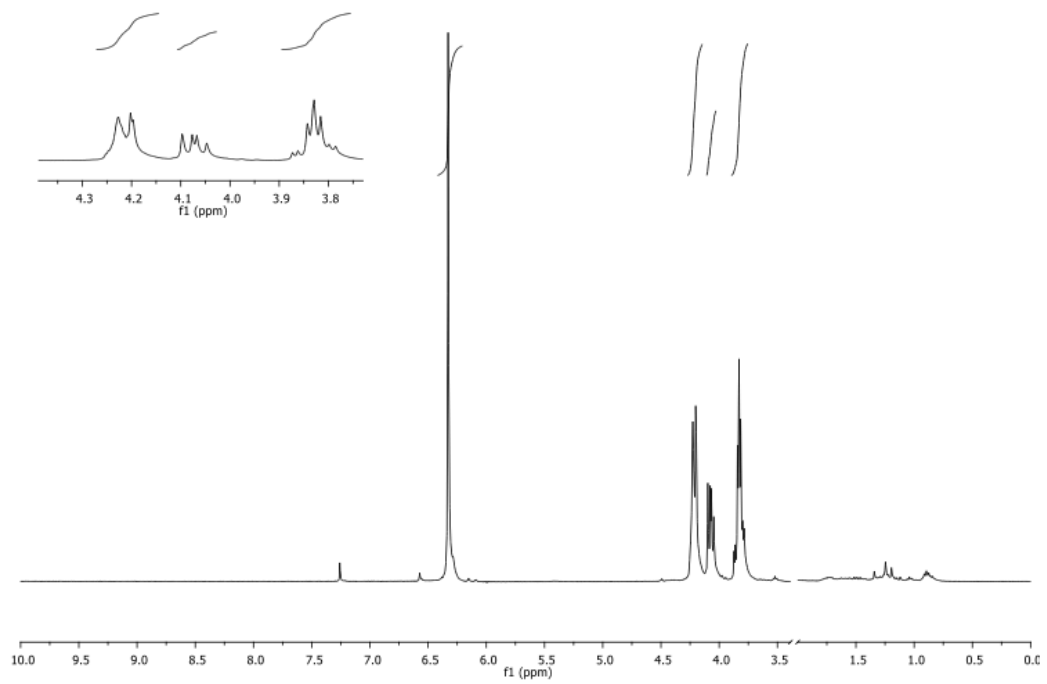
รูป ผ.2 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 2



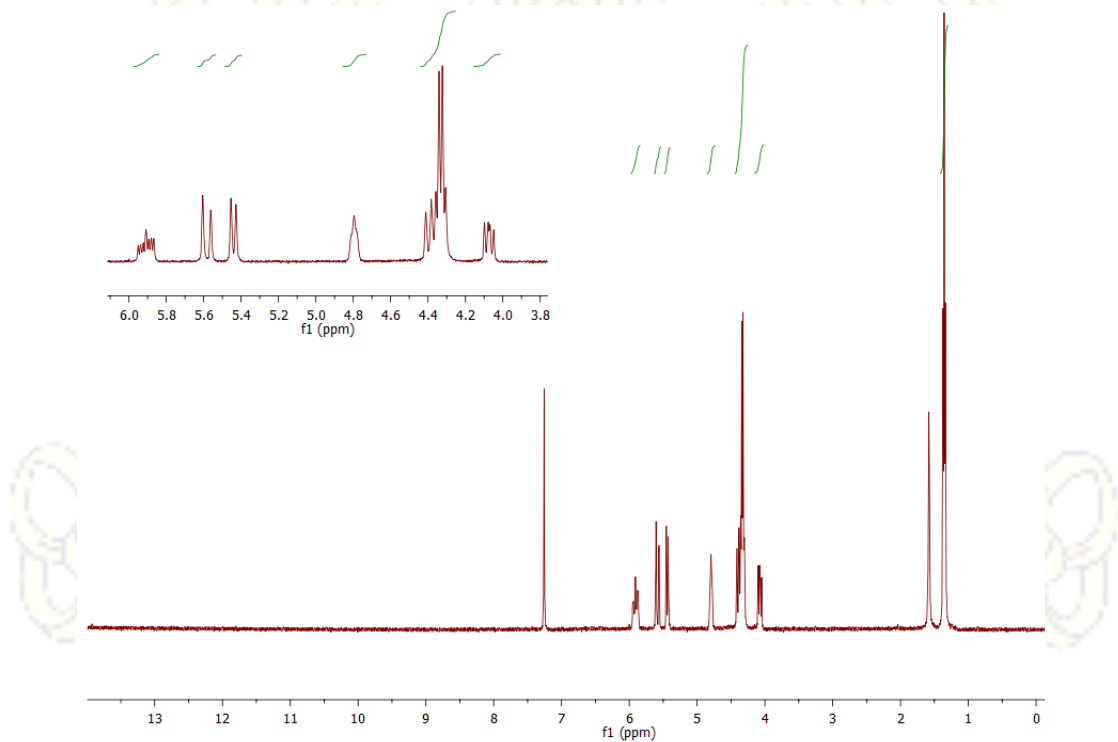
รูป ผ.3 ¹H NMR spectrum (CDCl₃) ของสาร 3



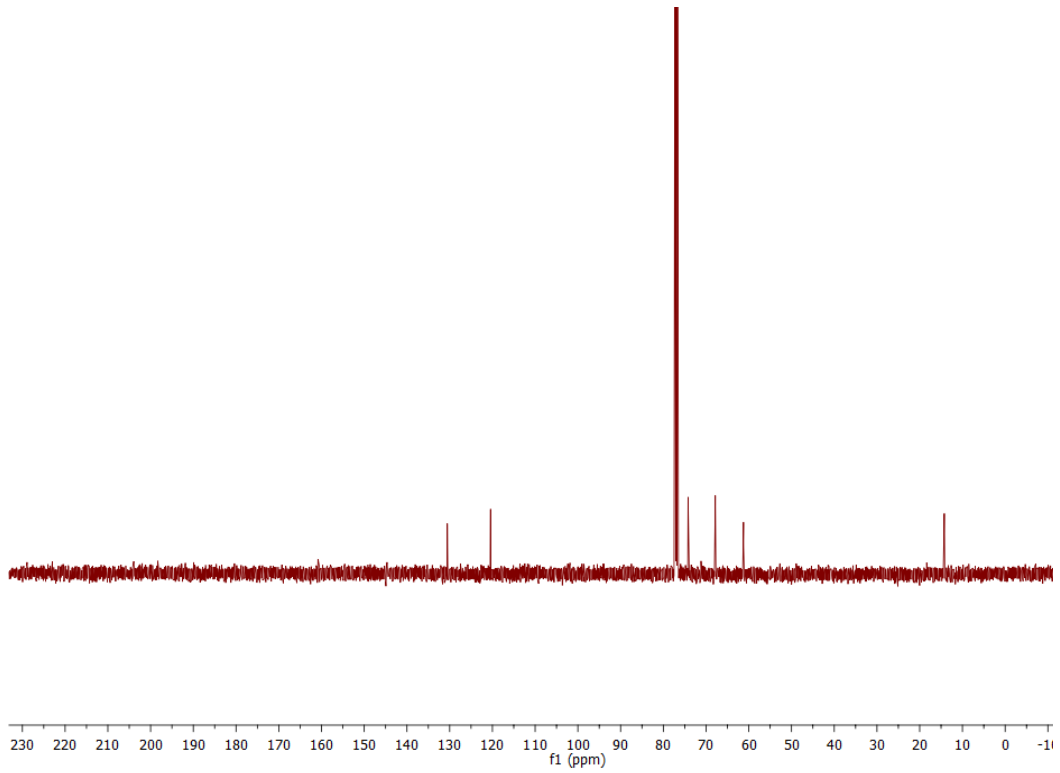
รูป ผ.4 ¹H NMR spectrum (acetone-d₆) ของสาร 4



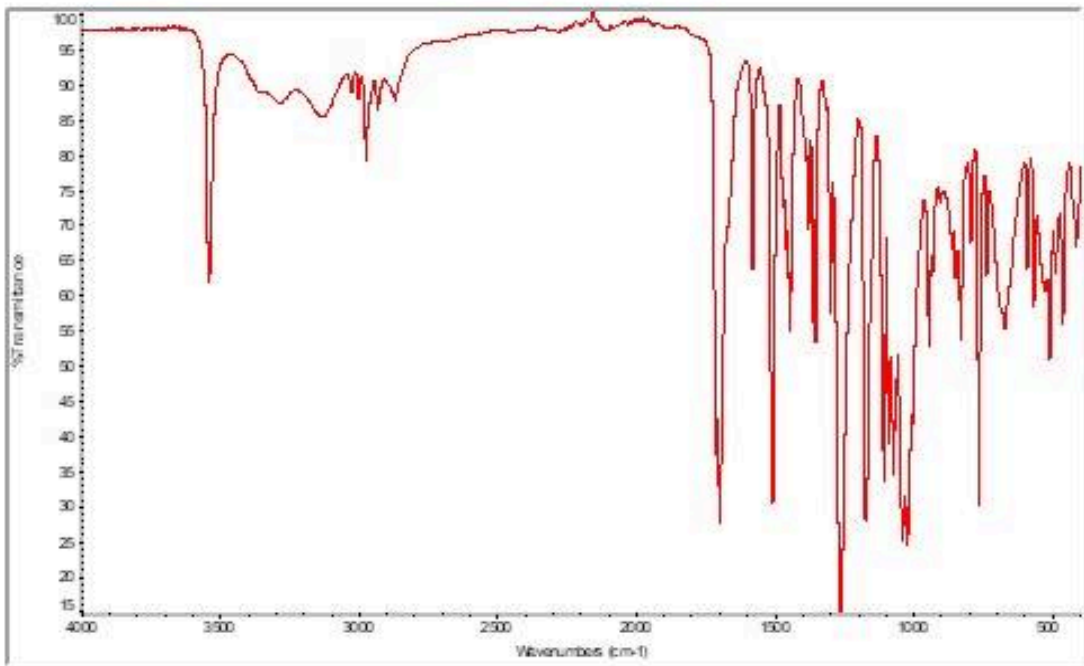
รูป ผ.5 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของ EDTM



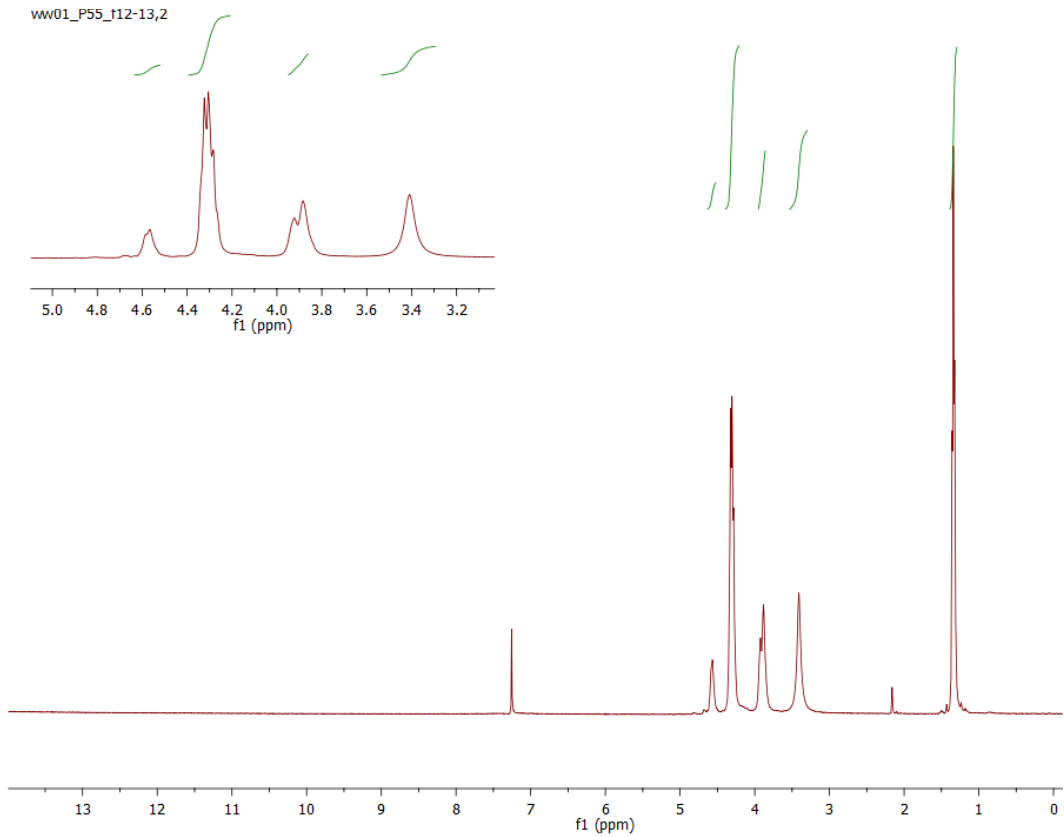
รูป ผ.6 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 5



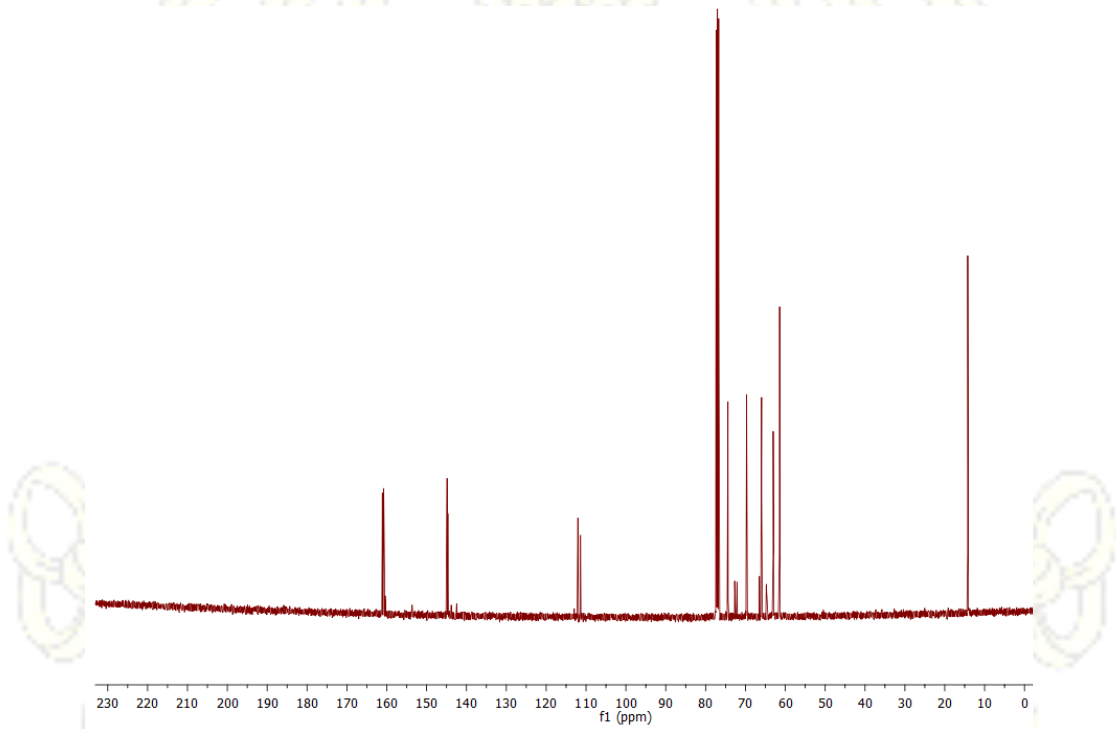
รูป ผ.7 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 5



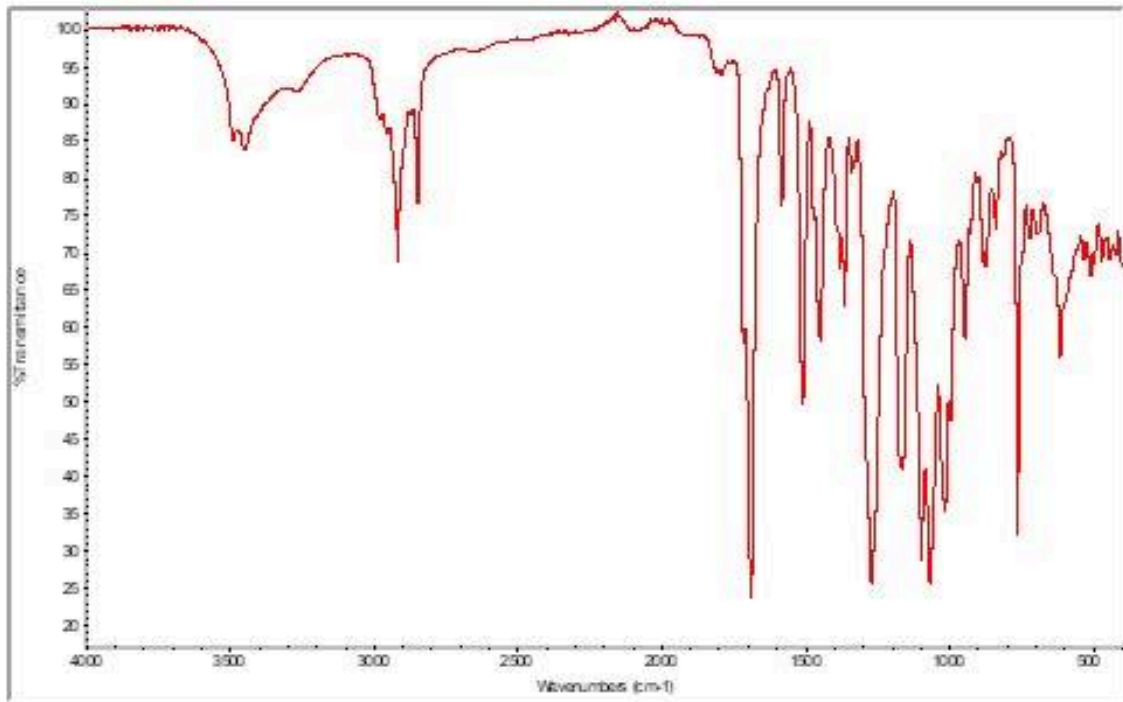
รูป ผ.8 FT-IR spectrum ของสาร 5



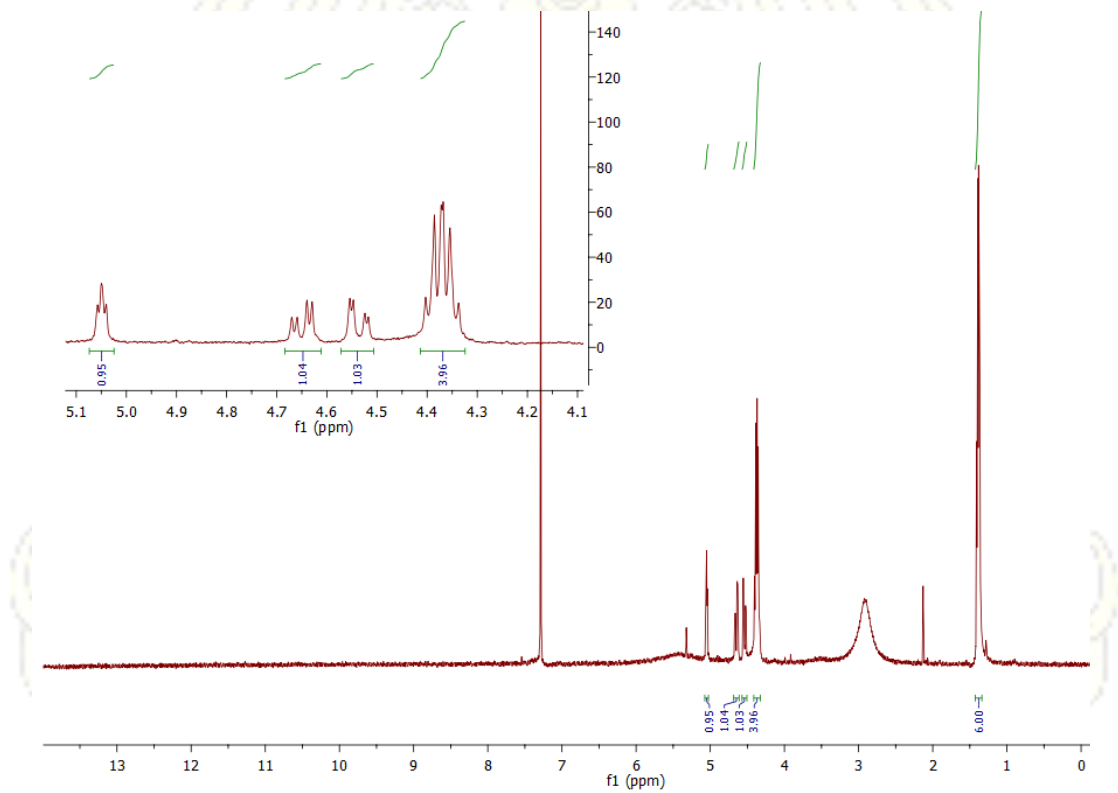
รูป ผ.9 ¹H NMR spectrum (CDCl₃) ของสาร diol



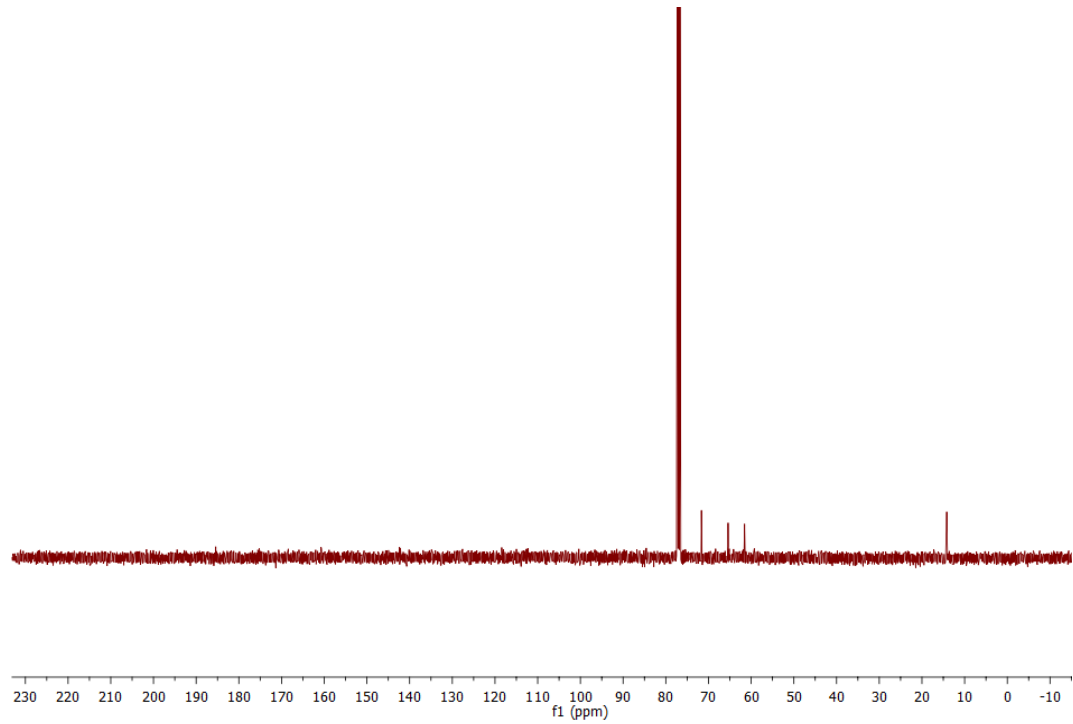
รูป ผ.10 ¹³C NMR spectrum (CDCl₃) ของสาร diol



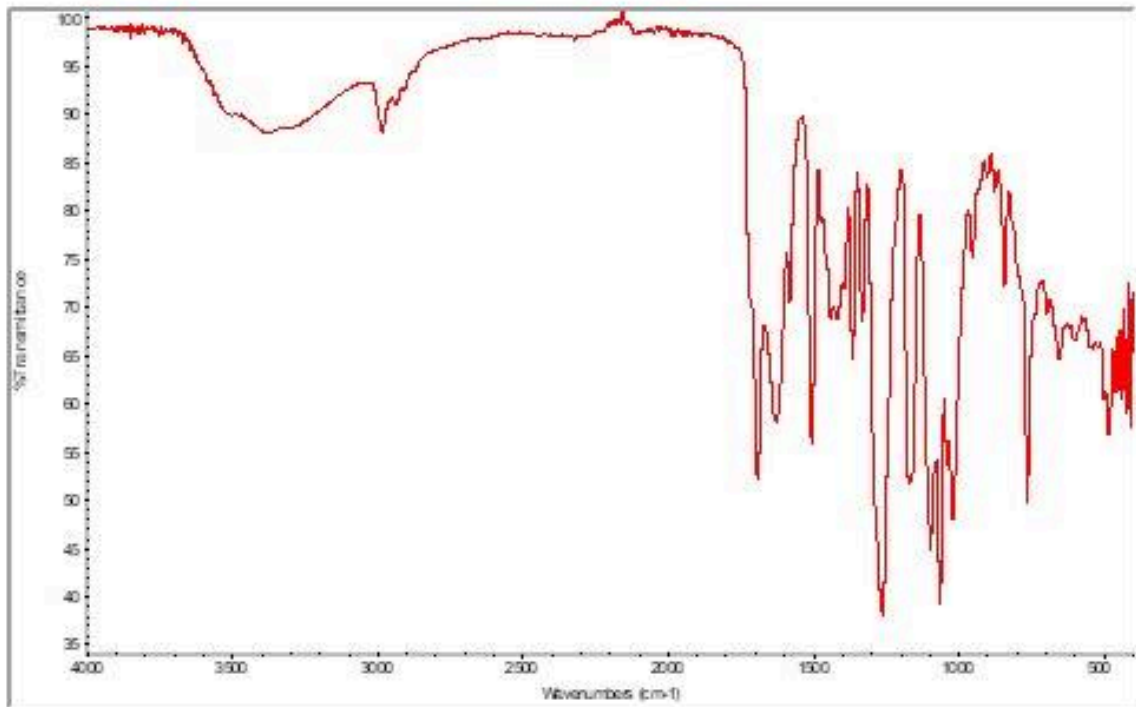
รูป ผ.11 FT-IR spectrum ของสาร diol



รูป ผ.12 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 6



รูป ผ.13 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 6



รูป ผ.14 FT-IR spectrum ของสาร 6

ประวัติผู้วิจัย

นางสาววรรรัตน์ วุฒิเสถียร เกิดเมื่อวันที่ 7 เดือนกุมภาพันธ์ พ.ศ. 2539 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน สุขนครวิทย์ จังหวัดนครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 เคยได้ทุนการศึกษา ทุนเรียนดีวิทยาศาสตรแห่งประเทศไทย เมื่อ พ.ศ. 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 43/3 หมู่ 1 ตำบล ทรงคนอง อำเภอ สามพราน จังหวัด นครปฐม รหัสไปรษณีย์ 73210 อีเมล jawasabi39@hotmail.com

