



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนโดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

Synthesis of poly(*p*-phenyleneethynylene)s using palladium supported on calcium carbonate as heterogeneous catalyst

ชื่อนิสิต นางสาวพิชชาพร จำรัสบุญ

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2558

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิน
โดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

Synthesis of poly(*p*-phenyleneethynylene)s using
palladium supported on calcium carbonate as heterogeneous catalyst



โดย
นางสาวพิชชาพร จำรัสบุญ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

เรื่อง การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนโดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

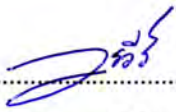
โดย นางสาวพิชชาพร จำรัสบุญ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โยเว้น)


.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)


.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพินิจธรรม)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2559

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนโดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวพิชชาพร จำรัสบุญ เลขประจำตัว 5533125123

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะพัฒนาการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีน (PPEs) จากการใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ผ่านการทำปฏิกิริยาโซโนคาซิราคัปปลิง ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาคือ ใช้ไดโอะโซโพรพิลอะมีนเป็นเบส และไดเมทิลฟอร์มาร์ไมด์เป็นตัวทำละลายภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส หลังจากตกตะกอนด้วยเมทานอล ให้อายุผลได้ของ PPEs สูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ข้อมูลทางเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟีของ PPEs แสดงมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักสูง 24,185 ดัลตัน องค์การเกิดพอลิเมอร์สูงถึง 53 และดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์มีค่า 2.7 ข้อมูลทาง Inductively coupled plasma optical emission spectrometer แสดงค่าการชะของโลหะแพลเลเดียมใน PPEs มีค่า 0.3%w/w เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีการสังเคราะห์ PPEs โดยใช้ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ PPEs ที่สังเคราะห์ได้จากแพลเลเดียมที่ตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนตนั้นมีสมบัติที่ดีกว่าในด้านขององค์การเกิดพอลิเมอร์ การกระจายตัวของพอลิเมอร์ และค่าการชะของโลหะแพลเลเดียม

คำสำคัญ: โซโนคาซิราคัปปลิง, ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม, วิวิธพันธุ์

Title Synthesis of poly(*p*-phenyleneethynylene)s using palladium supported on calcium carbonate as heterogeneous catalyst

Student name Miss Pitchaporn Chamrasboon ID 5533125123

Advisor Assistant Professor Dr. Sumrit Wacharasindhu

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Academic Year 2015

Abstract

Our research focus on the development of the synthesis of poly(*p*-phenyleneethynylene)s (PPEs) from palladium supported on calcium carbonate as heterogeneous catalyst *via* the Sonogashira coupling reaction. The optimum condition of this reaction is using a diisopropylamine as a base and dimethylformamide as a solvent at 80 °C. After precipitation with methanol, PPEs are successfully prepared in excellent yield (99%). The Gel Permeation Chromatography (GPC) data indicates that an average molecular weight (MW) is 24,185 while degree of polymerization (DP) and polydispersity index (PDI) are 53 and 2.7 respectively. Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) measurement reveals that leaching of palladium into PPEs are 0.3%w/w. When compare these data with the conventional homogeneous catalyst, PdCl₂(PPh₃)₂, it indicates that our PPEs show better properties in term of DP, PDI and leaching of palladium.

Keywords: Sonogashira coupling, Palladium catalyst, Heterogeneous

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตั้งแต่เริ่มต้นค้นคว้าข้อมูล ระหว่างการทำวิจัย ตลอดจนวิธีการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โฮเว่น ประธานกรรมการสอบโครงการ และอาจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพิณจิธรรม กรรมการสอบโครงการ ที่ให้ความกรุณาให้คำแนะนำ และตรวจแก้ไข รายงานวิจัยฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ใน MAPS group ซึ่งให้ความรู้ คำแนะนำในการทำวิจัย รวมทั้งแนะแนวทางการปรับปรุงและพัฒนางานวิจัยให้ดียิ่งขึ้นไป

ขอขอบคุณนางสาวนพรัตน์ ถาวรสินและนิสิตระดับบัณฑิตศึกษาใน MAPS group ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และมีส่วนช่วยเหลือต่าง ๆ ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณครอบครัวและเพื่อน ๆ สำหรับกำลังใจและการสนับสนุนตลอดการทำวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2558 รวมทั้งภาควิชาเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์ ด้านสถานที่ เครื่องมือ และการสนับสนุนด้านต่าง ๆ ในการทำวิจัยนี้ให้ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ค
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
สารบัญแผนภาพ	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	1
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	9
บทที่ 2 การทดลอง	10
2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	10
2.2 การสังเคราะห์มोनอเมอร์	12
2.3 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน	14
2.4 ทดสอบการหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์	16
2.5 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนด้วยเทคนิค GPC	17
2.6 การวิเคราะห์การหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ICP-OES	17
บทที่ 3 วิเคราะห์ผลการทดลอง	18
3.1 การสังเคราะห์มोनอเมอร์	18
3.2 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน	20
3.3 ทดสอบการหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์	25
3.4 ลักษณะและสีของพอลิฟีนิลีนเอไธนีน	25
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	28

เอกสารอ้างอิง
ภาคผนวก
ประวัติผู้วิจัย

หน้า
29
31
49



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
3.1 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมชนิดต่าง ๆ	23
3.2 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนเมื่อใช้เบสชนิดต่าง ๆ	24
3.3 การหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น	25
3.4 ลักษณะและสีของพอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนจากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะต่าง ๆ	26



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูป

	หน้า
1.1 วงจรปฏิกิริยาโซโนคาซิริคัลปปลิง	2
1.2 โครงสร้างทั่วไปของพอลิฟีนิลีนเอไธนีน	3
1.3 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บนซิลิกาที่มีรูพรุน	4
1.4 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา FDU-NHC/Pd(II)	5
1.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/NH ₂ -SiO ₂	6
1.6 โครงสร้างของพอลิฟีนิลีนเอไธนีน	9
3.1 สเปกตรัม ¹ H NMR ของสาร 1	19
3.2 สเปกตรัม ¹ H NMR ของสาร 2	20
3.3 สเปกตรัม ¹ H NMR ของสาร 3	21
3.4 การเปรียบเทียบสเปกตรัม ¹ H NMR ของสาร 1, 2 และ 3	22

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพ	หน้า
1.1 การสังเคราะห์สารประกอบแอลเคนโดยใช้แพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	4
1.2 การสังเคราะห์สารประกอบแอลเคนโดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บนซิลิกาที่มีรูพรุนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	4
1.3 การสังเคราะห์ไบฟินิลโดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนเปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	5
1.4 การสังเคราะห์สารประกอบแอลเคนโดยใช้ FDU-NHC/Pd(II) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	5
1.5 การสังเคราะห์สารโดยใช้ Pd/NH ₂ -SiO ₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาซูซูกิคัปปลิงเฮคคัปปลิง และโซโนกาชิราคัปปลิง	6
1.6 การสังเคราะห์สารประกอบแอลเคนโดยใช้ Pd-ZnFe ₂ O ₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	7
1.7 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	7
1.8 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลเอทไนีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	8
2.1 การสังเคราะห์สาร 1a	12
2.2 การสังเคราะห์สาร 1	12
2.3 การสังเคราะห์สาร 2a	13
2.4 การสังเคราะห์สาร 2	14
2.5 การสังเคราะห์สาร 3 จากสภาวะต่าง ๆ	14
2.6 การสังเคราะห์สาร 3 โดยใช้เบสชนิดต่าง ๆ	15
2.7 การสังเคราะห์สาร 3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	16
2.8 การสังเคราะห์สาร 3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/คาร์บอน	16
3.1 การสังเคราะห์สาร 1	18
3.2 การสังเคราะห์สาร 2	19
3.3 การสังเคราะห์สาร 3	20

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

CDCl ₃	Deuterated chloroform
CH ₂ Cl ₂	Dichloromethane
CuI	Copper(I)iodide
d	Doublet
Da	Dalton (s)
DBU	1,8-Diazabicycloundec-7-ene
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
DP _n	Degree of polymerization
g	Gram (s)
h	Hour
¹ H NMR	Proton nuclear magnetic resonance
Hz	Hertz
<i>J</i>	Coupling constant
K ₂ CO ₃	Potassium carbonate
M	Multiplet
mg	Milligram (s)
mL	Milliliter (s)
mmol	Millimole
M	Molar
MeOH	Methanol
M _w	Average molecular weight
ND	Not determined
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer
Pd	Palladium
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride
PdOAc ₂	Palladium(II)acetate
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)
PDI	Polydispersity index
Ppm	Parts per million

PPEs	Poly(<i>p</i> -phenylene-ethynylene)s
rt	Room temperature
s	Singlet
t	Triplet
TEA	Triethylamine
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Thin layer chromatography
TMS	Trimethylsilyl
%	Percent
δ	Chemical shift
$^{\circ}\text{C}$	Degree Celsius



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิง (Sonogashira coupling) เป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการสังเคราะห์ทางเคมีอินทรีย์ สามารถสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลซับซ้อนเลียนแบบสารในธรรมชาติได้ โดยนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมยา สารเคมีทางการเกษตร และอิเล็กทรอนิกส์¹ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญเป็นอย่างยิ่ง และจากรูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาคัปปลิง 2 รูปแบบที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา คือแบบเอกพันธ์ (homogeneous) ซึ่งหลังการเกิดปฏิกิริยาจะแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก มีโลหะแพลเลเดียมเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ² และแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous) ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีโลหะแพลเลเดียมเหลือในผลิตภัณฑ์ในปริมาณน้อย สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ และเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้³ ในปัจจุบันแม้จะมีงานวิจัยที่พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เป็นจำนวนมาก แต่เป็นเพียงการสังเคราะห์สารโมเลกุลเล็ก⁴⁻⁶ สำหรับพอลิเมอร์นั้น มีเพียงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ในการสังเคราะห์⁷⁻⁸ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาวิธีสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีน โดยใช้แพลเลเดียมบนแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เพื่อสามารถลดการปนเปื้อนของแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์และนำพอลิเมอร์ไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

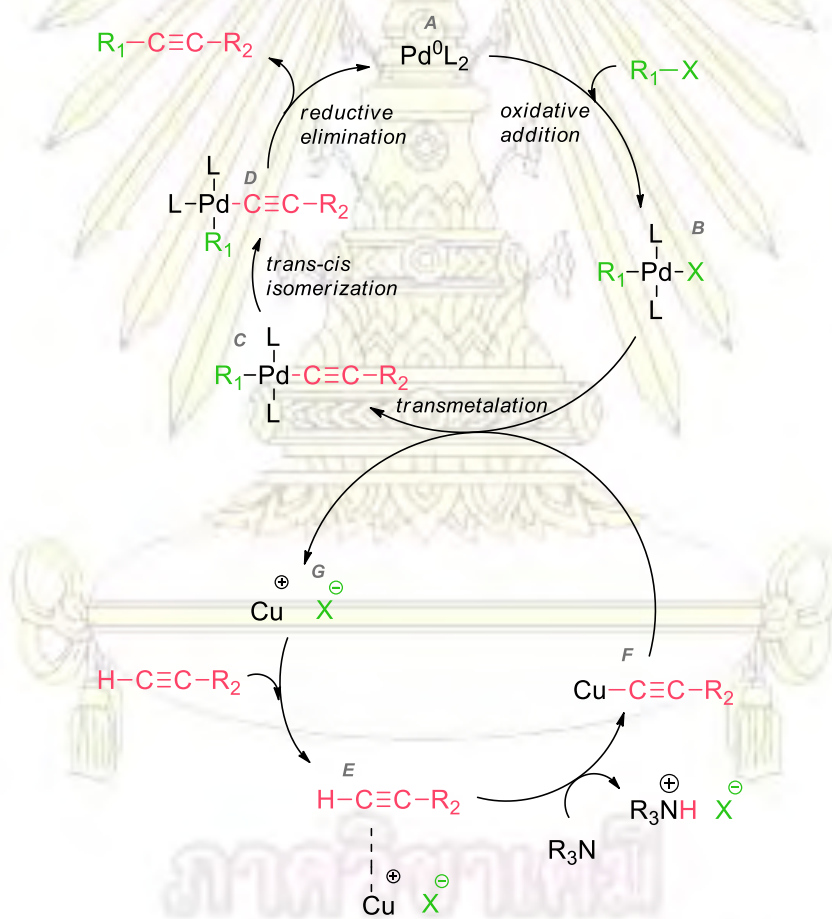
1.2.1 ปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิง

ปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิง เป็นปฏิกิริยาที่ช่วยในการเชื่อมต่อโมเลกุลฐานคาร์บอน โดยมีโลหะแพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดพันธะระหว่างเทอร์มินัลแอลไคน์ (terminal alkynes) กับแอริลเฮไลด์ (aryl halide) และมีคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม โดยกลไกในปฏิกิริยานี้แบ่งออกเป็น 2 วงจร คือวงจรของแพลเลเดียม และวงจรของคอปเปอร์แสดงดังรูปที่ 1.1⁹

วงจรของแพลเลเดียม จะเกิดจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (สาร A) ทำปฏิกิริยาออกซิเดทีฟแอดดิชัน (oxidative addition) กับสารประกอบแอริลเฮไลด์ เกิดเป็นสารมัธยันต์ของแพลเลเดียม (สาร B) โดยปฏิกิริยาในขั้นนี้คือขั้นกำหนดปฏิกิริยา ต่อมาสารประกอบนี้จะไปทำปฏิกิริยาทรานส์เมทัลเลชันกับสารประกอบคอปเปอร์อะเซทไนด์ (copper acetylide, สาร F) จากวงจรคอปเปอร์

ซึ่งจะให้สารประกอบคอปเปอร์เฮไลด์ (copper halide, สาร G) และเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของแพลเลเดียม (สาร C) ที่จะเปลี่ยนรูปโดย ทรานส์-ซิส ไอโซเมอไรเซชันเป็นสาร D ก่อนที่จะทำปฏิกิริยารีดักทีฟอีลิมีเนชัน (reductive elimination) ได้สารแอลไคน์ และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (สาร A) กลับเข้าสู่วงจรต่อไป

วงจรของคอปเปอร์ จะเริ่มจากสาร F เกิดปฏิกิริยาทรานส์เมทัลเลชันกับสาร B ได้สาร G ซึ่งคอปเปอร์จะทำหน้าที่เป็นเบสในสารประกอบ E ทำให้เทอร์มินัลโปรตอน (terminal proton) มีความเป็นกรด และไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอมีนตติยภูมิ (tertiary amine) เกิดเป็นสาร F ในวงจรคอปเปอร์ตามเดิม



รูปที่ 1.1 แสดงวงจรปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิง¹⁰

1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยานี้ คือโลหะแพลเลเดียมในรูปของวาเลนต์ศูนย์ (zerovalent) และมีเกลือเฮไลด์ของคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม โดยมีรูปแบบตัวเร่งปฏิกิริยา 2 รูปแบบคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์ ขึ้นอยู่กับสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้น

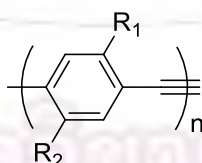
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในสภาวะทั่วไปของปฏิกิริยาจะเป็นแบบเอกพันธ์ได้แก่ PdOAc_2 , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ซึ่งเป็นแพลเลเดียมในรูปไปวาเลนต์ (bivalent) จะถูกรีดิวซ์โดยลิแกนด์ให้เป็น รูปวาเลนต์ศูนย์ และ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ซึ่งเป็นแพลเลเดียมในรูปของวาเลนต์ศูนย์อยู่แล้ว

และจากข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ทำให้การพัฒนาโลหะแพลเลเดียมไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เริ่มนำมาใช้ในปฏิกิริยา เช่น การใช้แพลเลเดียมตรึงบนคาร์บอน¹¹ แพลเลเดียมตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนต⁴ แพลเลเดียมตรึงอยู่บนซิลิกาที่มีรูพรุน¹² และแพลเลเดียมตรึงบนซิงค์เฟอร์ไรท์¹³

1.2.3 พอลิฟีนิลีนเอไธนีน

พอลิฟีนิลีนเอไธนีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบคอนจูเกตแสดงดังรูปที่ 1.2 ทำให้มีสมบัติเป็นสารประกอบเคมีอินทรีย์กึ่งตัวนำไฟฟ้าและเป็นวัสดุพิเศษสำคัญในการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์และโฟโตนิกส์ นอกจากนี้ยังนำไปใช้เป็นตัวตรวจวัดความชื้น ไอร่หะเหยยสารเคมี และสารประกอบโปรตีน เป็นต้น¹⁴

ในการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีนจากปฏิกิริยาโซโนคาซิราคัปปลิงนั้น พบเพียงการสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์⁷⁻⁸ ทำให้โลหะแพลเลเดียมปริมาณมาก (3,000-3,700 ppm) หลุดเข้าไปฝังกับสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า¹⁵⁻¹⁶ ดังนั้นในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จึงเป็นทางเลือกหนึ่งเพื่อลดปริมาณโลหะแพลเลเดียมที่หลุดเข้าไปในผลิตภัณฑ์

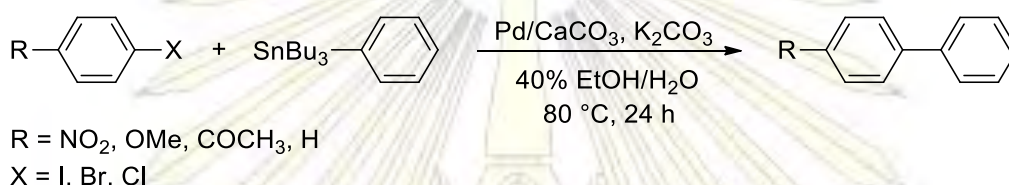


รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างทั่วไปของพอลิฟีนิลีนเอไธนีน

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

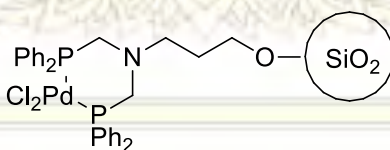
1.3.1 การสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธพันธุในปฏิกิริยาคัปปลิง

ในปี ค.ศ. 2007 Coelho และคณะ⁴ สังเคราะห์สารประกอบแอลเคนผ่านปฏิกิริยาสเตนลี่คัปปลิงระหว่างเอริลเฮไลด์กับไตรบิวทิลฟีนิลทิน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนต โดยไม่ใช้ลิแกนด์ ดังแผนภาพที่ 1.1 ให้ร้อยละผลได้ 60-100% และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ 3 ครั้ง ยังคงให้ร้อยละผลได้ที่สูงถึง 98%

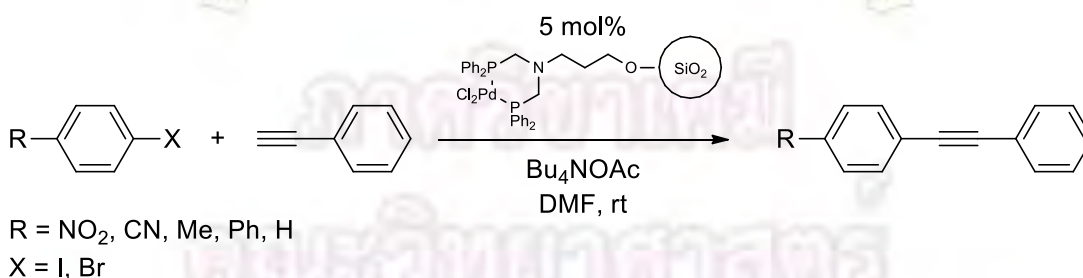


แผนภาพที่ 1.1 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบแอลเคนโดยใช้แพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2008 Sotiriou-Leventis และคณะ¹² สังเคราะห์สารประกอบแอลไคน์ผ่านปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิงระหว่างเอริลเฮไลด์และฟีนิลอะเซทิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บนซิลิกาที่มีรูพรุน (MCF silica) แสดงดังรูปที่ 1.3 โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมคอปเปอร์และลิแกนด์ ดังแผนภาพที่ 1.2 ให้ร้อยละผลได้ 62-74% และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ 3 ครั้ง ให้ร้อยละผลได้ที่ 66%

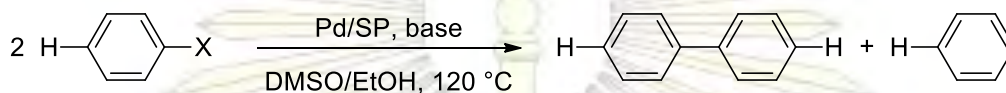


รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บนซิลิกาที่มีรูพรุน



แผนภาพที่ 1.2 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบแอลไคน์โดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บนซิลิกาที่มีรูพรุนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

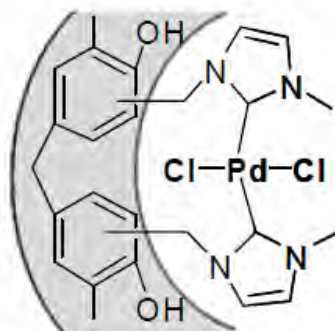
ในปี ค.ศ. 2011 Zeng และคณะ¹⁷ สังเคราะห์ไบฟีนิลผ่านปฏิกิริยาอูลมานน์คัปปลิงจากการคัปปลิงด้วยตัวเองของแอริลเฮไลด์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ตรึงบนเปลือกหอย (Pd/SP) โดยไม่ใช้ลิแกนด์ ดังแผนภาพที่ 1.3 ให้ร้อยละผลได้สูงถึง 100% และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้โดยร้อยละผลได้ลดลงจากเดิมเพียงเล็กน้อย



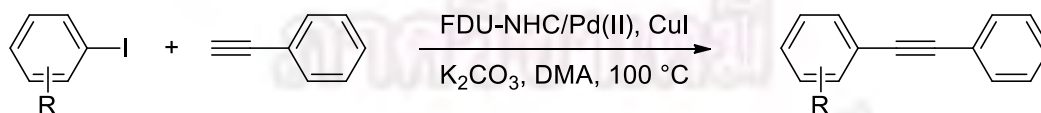
X = I, Br

แผนภาพที่ 1.3 แสดงการสังเคราะห์ไบฟีนิลโดยใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนเปลือกหอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2011 Tao และคณะ⁵ สังเคราะห์สารประกอบแอลโคไซด์ผ่านปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิงระหว่างแอริลเฮไลด์และฟีนิลอะเซทิลีน ดังแผนภาพที่ 1.4 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา FDU-15 mesopolymer-supported N-heterocyclic carbene/palladium (FDU-NHC/Pd(II)) ดังรูปที่ 1.4 ให้ร้อยละผลได้สูง 80-100% และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ 10 ครั้ง ไม่พบการหลุดออกของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์



รูปที่ 1.4 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา FDU-NHC/Pd(II)



R = NO₂, F, CN, CF₃, COCH₃, COOEt, CH₃, OCH₃

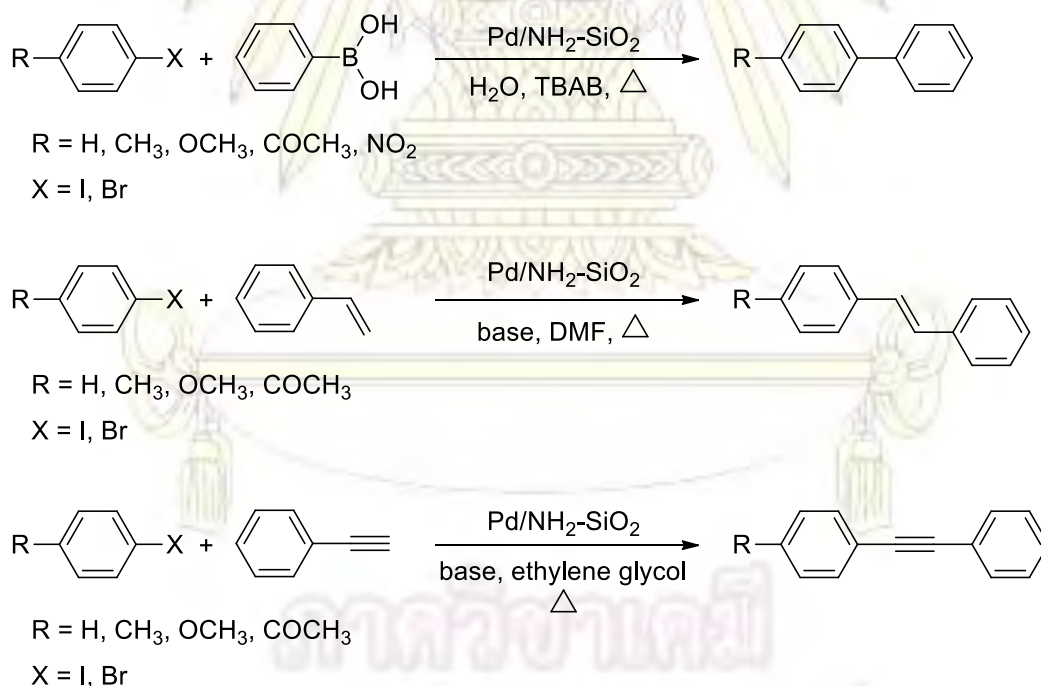
X = I, Br

แผนภาพที่ 1.4 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบแอลโคไซด์โดยใช้ FDU-NHC/Pd(II) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2013 Veerakumar และคณะ⁶ สังเคราะห์สารประกอบแอลเคน แอลคีน และแอลไคน์ ผ่านปฏิกิริยาซุซูกิ-คูปลิง เฮคคูปลิง และโซโนกาซึราคูปลิง ตามลำดับ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ตรึงบน amine-functionalized silica (Pd/NH₂-SiO₂) ดังรูปที่ 1.5 โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมคอปเปอร์ และลิแกนด์ ดังแผนภาพที่ 1.5 ให้ร้อยละผลได้สูง 80-98%

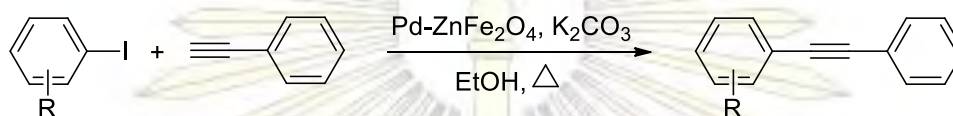


รูปที่ 1.5 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/NH₂-SiO₂



แผนภาพที่ 1.5 แสดงการสังเคราะห์สารโดยใช้ Pd/NH₂-SiO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาซุซูกิ-คูปลิง เฮคคูปลิง และโซโนกาซึราคูปลิง

ในปี ค.ศ. 2013 Singh และคณะ¹³ สังเคราะห์สารประกอบแอลโคไนด์ผ่านปฏิกิริยาโซโนกาซิริคัปปลิงระหว่างระหว่างแอริลเฮไลด์และฟีนิลอะเซทิลีน จากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ตรึงบนซิงค์เฟอร์ไรท์ (Pd-ZnFe₂O₄) โดยไม่ใช้ลิแกนด์ ดังแผนภาพที่ 1.6 ให้ร้อยละผลได้สูง 70-90% แม้จะใช้แพลเลเดียมปริมาณต่ำ ไม่มีการหลุดออกของแพลเลเดียม และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้



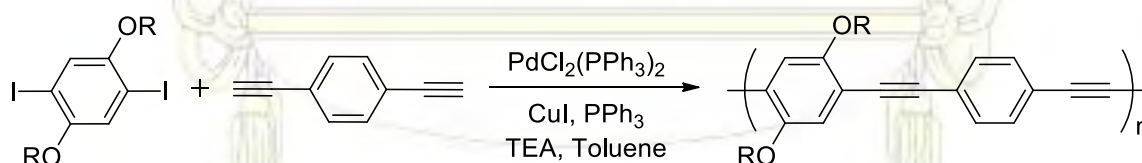
R = H, CH₃, OCH₃, COCH₃, NO₂, Br

แผนภาพที่ 1.6 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบแอลโคไนด์โดยใช้ Pd-ZnFe₂O₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลเอไทนิลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

การสังเคราะห์พอลิฟีนิลเอไทนิลในงานวิจัยที่ผ่านมา จะสังเคราะห์ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแบบเอกพันธ์ ดังต่อไปนี้

ในปี ค.ศ. 1998 Li และคณะ⁷ สังเคราะห์โคพอลิเมอร์หลายชนิดผ่านปฏิกิริยาโซโนกาซิริคัปปลิงระหว่างไดเอไทนิลเบนซีนและไดอัลคอกซีไดโอโอดออลีน ดังแผนภาพที่ 1.7 พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักอยู่ในช่วง 24,400 ถึง 28,000 และยังพบว่าการใช้ตัวเร่งที่อยู่ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยจะสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ ได้ดีกว่าตัวเร่งที่ทำปฏิกิริยาในบรรยากาศปกติ

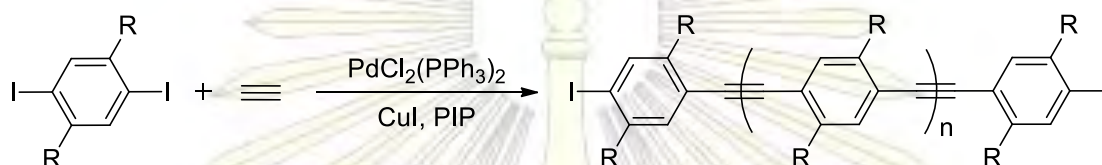


R = 2,5-Diiodo-1,4-bis(n-hexyloxy)benzene,
2,5-Diiodo-1,4-bis(n-dodecyloxy)benzene

แผนภาพที่ 1.7 แสดงการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาโซโนกาซิริคัปปลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ในปี ค.ศ. 2002 Wilson และคณะ^๑ สังเคราะห์ไดอัลคิลและไดอัลคอกซีฟีนิลีนเอไทนิลีนพอลิเมอร์ โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้นและใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 0.1% ดังแผนภาพที่ 1.8 พบว่ามวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สูงที่สุดจะต้องใช้ตัวทำละลายผสมของพิเพอริดีนกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 : 1 และมีอัตราส่วนของไดโอไอโอดีแอรีนกับแก๊สอะเซทิลีนอยู่ในช่วง 1 ถึง 1.1 ซึ่งสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีหน่วยซ้ำตั้งแต่ 90-350 หน่วย



R = ethylhexyl,
octyl,
hexyloxy,
ethylhexyloxy

แผนภาพที่ 1.8 แสดงการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

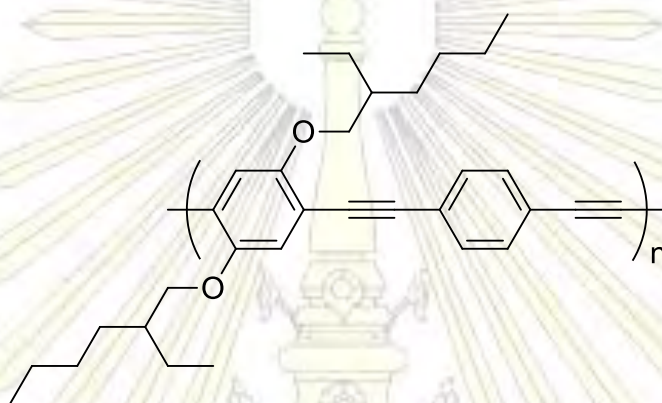
จากงานวิจัยที่กล่าวข้างต้น จะเห็นว่าการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จำนวนมาก และแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ แต่สารที่นำมาพัฒนานั้นมีแค่โมเลกุลขนาดเล็ก ในขณะที่การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ก่อให้เกิดปัญหาการหลุดของโลหะแพลเลเดียมเข้าไปฝังในสายพอลิเมอร์ และส่งผลถึงคุณสมบัติในการเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า¹⁵⁻¹⁶ จึงสนใจพัฒนาวิธีสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนซึ่งเป็นสารโมเลกุลใหญ่ โดยใช้แพลเลเดียมบนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เพื่อลดผลกระทบต่อสมบัติดังกล่าว

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.4.1 ทาสภาวะที่เหมาะสมในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมคาร์บอเนตสำหรับการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน [poly(*p*-phenyleneethynylene)s, PPEs]

1.4.2 ได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (average molecular weight) สูงและมีร้อยละผลได้ที่สูง



รูปที่ 1.6 แสดงโครงสร้างของพอลิฟีนิลีนเอไธนีน

บทที่ 2 การทดลอง

2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer), Varian Mercury 400 MHz
2. เครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography), Waters 600 Controller, Refractive Index Detector (Waters 2414)
3. เครื่อง Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) ยี่ห้อ Thermo รุ่น ICAP 6000 series
4. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (Rotary evaporator) รุ่น N-1000, Tokyo Rikakikai CO., LTD
5. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Hotplate and Stirrer), JENWAY 1000
6. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง AB204-S, Mettler Toledo
7. แผ่น TLC Silica gel aluminum sheet, MERCK & Co., Inc.
8. เครื่องทำให้แห้งด้วยระบบสุญญากาศ (Vacuum dry)

2.1.2 สารเคมี

2.1.2.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา

1. ไฮโดรควิโนน
2. 2-เอทิลเฮกซิลโบรไมด์
3. โฟแทสเซียมไฮดรอกไซด์
4. ไอโอดีนโมโนคลอไรด์
5. 1,4-ไดไอโอดобенซีน
6. เอทานิลไตรเมทิลซิลเลน
7. ไตรเอทิลามีน (TEA)
8. เตตระคีซ(ไตรฟีนิลฟอสฟิน)แพลเลเดียม(0)
9. แพลเลเดียม(II)อะซิเตท
10. บิส(ไตรฟีนิลฟอสฟิน)แพลเลเดียม(II)คลอไรด์
11. แพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนต

12. แพลเลเดียม/คาร์บอน
13. คอปเปอร์(I)ไอโอดัด
14. โพลแทสเซียมคาร์บอเนต
15. ไตรฟีนิลฟอสฟิน
16. 1,8-Diazabicycloundec-7-ene (DBU)
17. พิเพอริดีน (PIP)
18. ไดไอโซโพรพิลอะมีน (DIPA)

2.1.2.2 ตัวทำละลาย

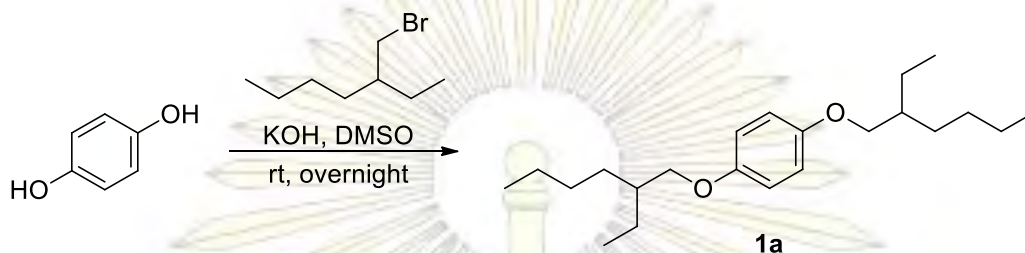
1. ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO)
2. เมทานอล (MeOH)
3. เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)
4. ไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2)
5. ไดเมทิลฟอร์มาไรม์ (DMF)
6. 2-โพรพานอล
6. 1-เมทิล-2-ไพโรลิโดน (NMP)

2.1.2.3 สารอื่นๆ

1. เฮกเซน
2. ซิลิกาเจล 60 (0.063 - 0.200 mm)
3. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Na_2SO_4)
4. คลอโรฟอร์ม-ดี, 99.8 atom%
5. อะซิโตน ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)
6. แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl)
7. น้ำปราศจากไอออน
8. โซเดียมไทโอซัลเฟต
9. กรดกัดทอง (aqua regia)

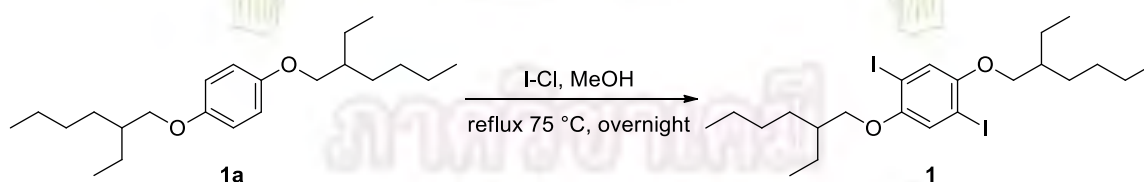
2.2 การสังเคราะห์หมอนอเมอร์

2.2.1 การสังเคราะห์ 1,4-บิส((2-เอทิลเฮกซิล)ออกซี)-2,5-ไดไอโอดobenซีน (1)



แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1a

ซังไฮโดรควิโนน (2.00 g, 18.16 mmol) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (5.09 g, 90.82 mmol) ลงในขวดก้นกลม เติมไดเมทิลซัลฟอกไซด์ 20 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หยด 2-เอทิลเฮกซิลโบรไมด์ (10.52 g, 54.49 mmol) กวนด้วยแท่งแม่เหล็กต่อไปที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นทำให้สารละลายมีสภาพเป็นกลางด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์ สกัดปฏิกิริยาด้วยไดคลอโรมีเทนและน้ำในกรวยแยก 3 ครั้ง โดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ ทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ต่อมานำสารที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ โดยใช้วัฏภาคหนึ่งเป็นซิลิกาเจล และวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นเฮกเซน ทดสอบหาสาร 1a จากเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง เก็บใส่ขวดก้นกลม และนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ออก ได้สารที่เป็นของเหลวใส 4.32 g (18.16 mmol, 71%) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.83 (s, 1H), 3.79 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 1.71 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 1.58 – 1.24 (m, 4H), 1.08 – 0.82 (m, 3H)

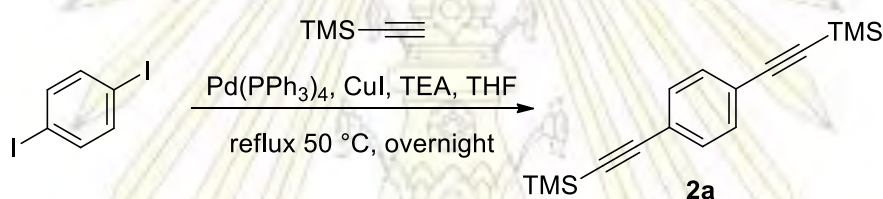


แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 1

ซังสาร 1a (4.32 g, 12.93 mmol) ลงในขวดก้นกลม เติมเมทานอล 200 mL หยดไอโอดีนโมโนคลอไรด์ (8.39 g, 51.70 mmol) ในสภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า 15 °C นำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 75 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 1 วัน จากนั้นสกัดปฏิกิริยาด้วยไดคลอโรมีเทนและน้ำในกรวยแยก 3 ครั้ง โดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ นำไปล้างไอโอดีนด้วยโซเดียมไทโอซัลเฟต 3 ครั้ง ทำให้แห้ง

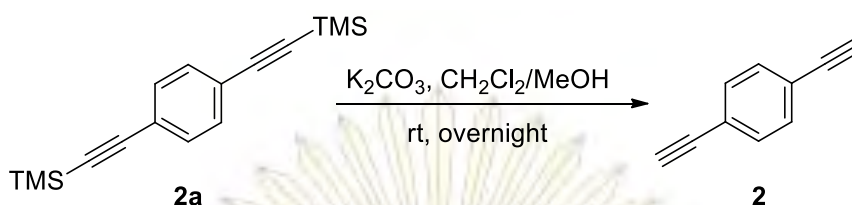
ด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ต่อมานำสารที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ โดยใช้วัฏภาคหนึ่งเป็นซิลิกาเจล และวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นเฮกเซน ทดสอบหาสาร **1** จากเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง เก็บใส่ขวดกันกลม และนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ออก ได้สารที่เป็นของเหลวใส 4.21 g (12.93 mmol, 56%) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.17 (s, 1H), 3.82 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 1.73 (dt, $J = 12.0, 5.9$ Hz, 1H), 1.62 – 1.40 (m, 4H), 1.37 – 1.27 (m, 4H), 0.93 (dd, $J = 15.9, 7.2$ Hz, 6H)

2.2.2 การสังเคราะห์ 1,4-ไดเอไทนิลเบนซีน (2)



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์สาร **2a**

ซิง 1,4-ไดไอโอดobenซีน (500 mg, 1.52 mmol) เตตระคีซ(ไตรฟีนิลฟอสฟีน)แพลเลเดียม(0) (92.44 mg, 0.08 mmol) คอปเปอร์(I)ไอโอดด์ (28.57 mg, 0.15 mmol) ลงในขวดกันกลม เต็มเตตระไฮโดรฟูแรน 30.00 mL เอไทนิลไตรเมทิลไซเลน (595.21 mg, 6.06 mmol) และไตรเอทิลามีน (919 mg, 9.09 mmol) นำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 50 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 1 วัน จากนั้นสกัดด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์และไดคลอโรมีเทนในกรวยแยก 3 ครั้ง โดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ ทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ต่อมานำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ โดยใช้วัฏภาคหนึ่งเป็นซิลิกาเจล และวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นเฮกเซนลงไป ทดสอบหาสาร **2a** จากเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง เก็บใส่ขวดกันกลม และนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ออก ได้สารที่เป็นของแข็งสีขาว 409.60 mg (1.52 mmol, 100%) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.39 (s, 1H), 0.24 (s, 4H)

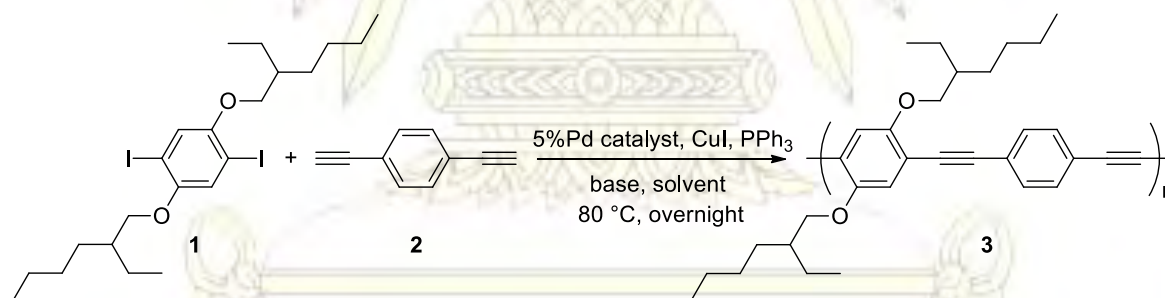


แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์สาร 2

ซังสาร **2a** (0.40 g, 1.49 mmol) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.31 g, 2.23 mmol) ลงในขวดก้นกลม เติมไดคลอโรมีเทน 3.00 mL และเมทานอล 3.00 mL นำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน จากนั้นสกัดปฏิกิริยาด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์และไดคลอโรมีเทนในกรวยแยก 3 ครั้ง โดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ ทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ได้สารที่เป็นของแข็งสีน้ำตาล 0.19 g (1.49 mmol, 100%) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.44 (s, 1H), 3.17 (s, 1H)

2.3 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีน

2.3.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีน

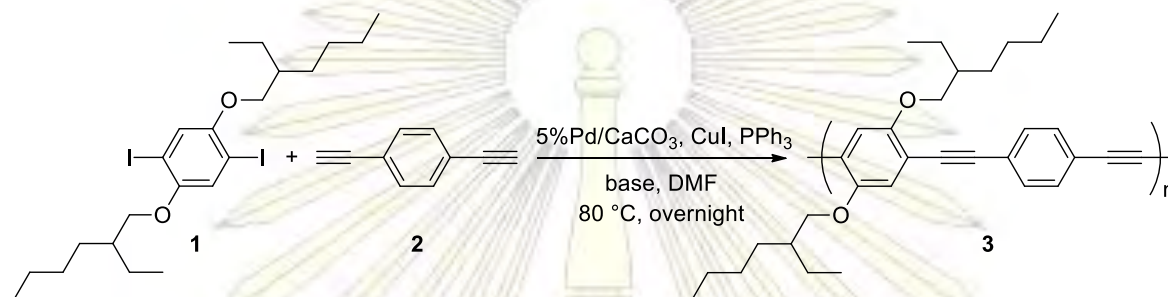


แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 จากสภาวะต่าง ๆ

ซังสาร **1** (100 mg, 0.17 mmol) สาร **2** (21.45 mg, 0.17 mmol) คอปเปอร์(I)ไอโอดัด (6.48 mg, 0.034 mmol) ไตรฟีนิลฟอสฟีน (8.92 mg, 0.034 mmol) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (0.017 mmol) ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แพลเลเดียม(II)อะซิเตท แพลเลเดียม/คาร์บอน แพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนต ลงใน sealed tube เติมตัวทำละลายและเบสชนิดต่างๆในอัตราส่วน 1 : 2 (0.05 M) ตามลำดับ นำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 20 ชั่วโมง กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยสำลีโดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวชะ (ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม(II)อะซิเตท) แล้วนำของผสมที่ผ่านการกรองไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายและตัวชะออก จากนั้นนำมาตกตะกอนด้วยเมทานอลเย็น ล้างตะกอนด้วยเมทานอล 3 ครั้ง และนำไปเข้าเครื่องดูดสุญญากาศ ได้สารที่เป็นของแข็ง $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.50 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 3.93

(s, 1H), 1.80 (s, 1H), 1.55 (s, 2H), 1.34 (s, 3H), 0.94 (d, $J = 34.2$ Hz, 4H) จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องเจลมเมอซันโครมาโทกราฟีเพื่อคำนวณมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน

2.3.2 ศึกษาผลของเบสชนิดต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน

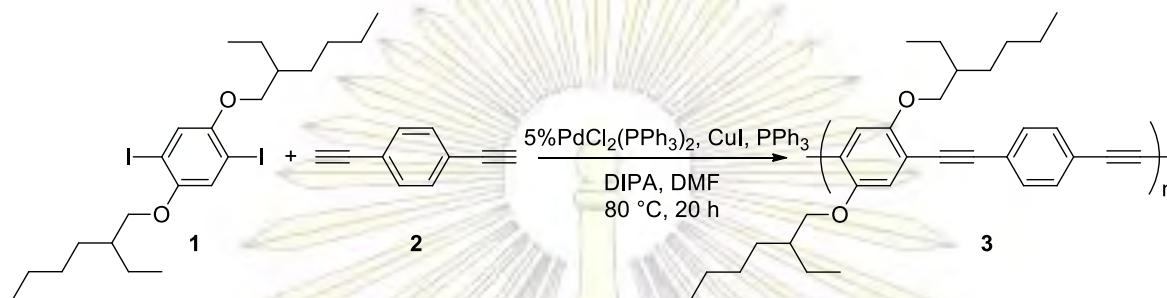


แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 โดยใช้เบสชนิดต่าง ๆ

ซึ่งสาร 1 (100 mg, 0.17 mmol) สาร 2 (21.45 mg, 0.17 mmol), คอปเปอร์(I)ไอโอดด์ (6.48 mg, 0.034 mmol) ไตรฟีนิลฟอสฟีน (8.92 mg, 0.034 mmol) และแพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนต (36.18 mg, 0.017 mmol) ลงใน sealed tube เต็มไดเมทิลฟอร์มาไรม์และเบสชนิดต่าง ๆ ได้แก่ พิเพอริดีน ไดไอโซโพรพิลอะมีน 1-เมทิล-2-ไพโรโรโดน ไตรเอทิลามีน และ 1,8-Diazabicycloundec-7-ene ในอัตราส่วน 1 : 2 (0.05 M) ตามลำดับ นำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 20 ชั่วโมง กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยสำลีโดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวชะ แล้วนำของผสมที่ผ่านการกรองไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายและตัวชะออก จากนั้นนำมาตกตะกอนด้วยเมทานอลเย็น ล้างตะกอนด้วยเมทานอล 3 ครั้ง และนำไปเข้าเครื่องดูดสุญญากาศ ได้สารที่เป็นของแข็ง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องเจลมเมอซันโครมาโทกราฟีเพื่อคำนวณมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน

2.4 ทดสอบการหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์

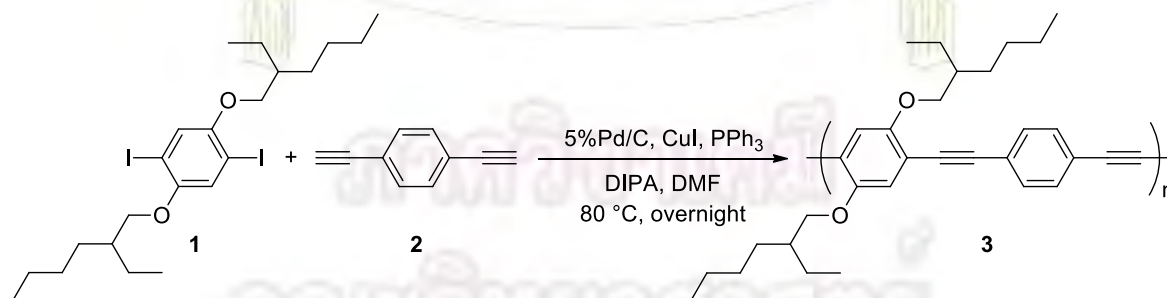
2.4.1 ทดสอบเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์



แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสังเคราะห์สาร **3** โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

ซังสาร **1** (100 mg, 0.17 mmol) สาร **2** (21.45 mg, 0.17 mmol) คอปเปอร์(I)ไอโอดด์ (6.48 mg, 0.034 mmol) ไตรฟีนิลฟอสฟีน (8.92 mg, 0.034 mmol) และบิส(ไตรฟีนิลฟอสฟีน)แพลเลเดียม (II) คลอไรด์ (11.93 mg, 0.017 mmol) ลงใน sealed tube เต็มไดเมทิลฟอร์มาไรด์และไดไอโซโพรพิลอะมีนในอัตราส่วน 1 : 2 (0.05 M) ตามลำดับ นำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 20 ชั่วโมง กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยสำลีโดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวชะ แล้วนำของผสมที่ผ่านการกรองไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน เพื่อระเหยตัวทำละลายและตัวชะออก จากนั้นนำมาตกตะกอนด้วยเมทานอลเย็น ล้างตะกอนด้วยเมทานอล 3 ครั้ง และนำไปเข้าเครื่องดูดสุญญากาศ ได้สารที่เป็นของแข็ง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องเจลาเพอมีเอชันโครมาโทกราฟีเพื่อคำนวณมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) เพื่อวัดปริมาณโลหะแพลเลเดียมที่หลุดเข้าไปในผลิตภัณฑ์

2.4.2 ทดสอบเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/คาร์บอน



แผนภาพที่ 2.8 แสดงการสังเคราะห์สาร **3** โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/คาร์บอน

ซังสาร 1 (100.00 mg, 0.17 mmol) สาร 2 (21.45 mg, 0.17 mmol) คอปเปอร์(I)ไอโอดด์ (6.48 mg, 0.034 mmol) ไตรฟีนิลฟอสฟีน (8.92 mg, 0.034 mmol) และแพลเลเดียม/คาร์บอน (18.09 mg, 0.017 mmol) ลงใน sealed tube เต็มไดเมทิลฟอร์มาไรม์ด์และไดไอโซโพรพิลอะมีนในอัตราส่วน 1 : 2 (0.05 M) ตามลำดับ นำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 20 ชั่วโมง กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยสำลีโดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวชะ แล้วนำของผสมที่ผ่านการกรองไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายและตัวชะออก จากนั้นนำมาตกตะกอนด้วยเมทานอลเย็น ล้างตะกอนด้วยเมทานอล 3 ครั้ง และนำไปเข้าเครื่องดูดสุญญากาศ ได้สารที่เป็นของแข็ง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี เพื่อคำนวณมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) เพื่อวัดปริมาณโลหะแพลเลเดียมที่หลุดเข้าไปในผลิตภัณฑ์

2.5 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี

ซังสาร 3 (4.00 mg/mL) ใส่ลงในหลอดทดลอง เต็มเตตระไฮโดรฟูแรนชนิดคอลัมน์ 1.00 mL นำสารละลายมากรองผ่านไมโครฟิลเตอร์ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี การฉีดสารตัวอย่างแต่ละครั้งใช้ 50.00 μ L โดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเกรด HPLC เป็นตัวชะ อัตราการไหล 1.00 mL/min และใช้พอลิสไตรีน (996-188,000 Da) เป็นสารมาตรฐานในการสร้างกราฟมาตรฐาน

2.6 การวิเคราะห์การหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)

ซังสาร 3 (20.00 mg) ใส่ลงใน sealed tube ย่อยด้วยกรดกัดทองประมาณ 5.00 mL ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 วัน นำมาปรับปริมาตรในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25.00 mL ด้วยน้ำ ต่อมาเตรียมสารที่ใช้ในการเทียบมาตรฐาน โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานแพลเลเดียม 1000 ppm (0.01, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00 ppm) ลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำ จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างสาร 3 และสารละลายที่ใช้เทียบมาตรฐานมากรองผ่านไมโครฟิลเตอร์ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES

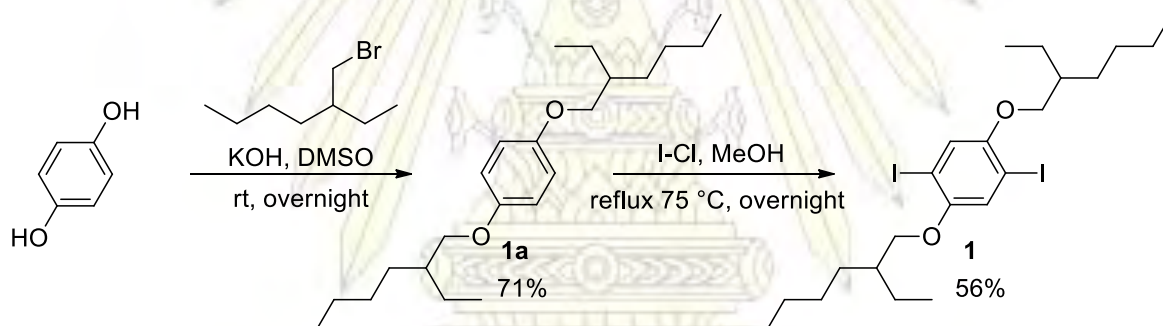
บทที่ 3

วิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์หมอนอเมอร์

3.1.1 การสังเคราะห์ 1,4-บิส((2-เอทิลเฮกซิล)ออกซี)-2,5-ไดไอโอดobenซีน (1)

จากการสังเคราะห์ 1,4-บิส((2-เอทิลเฮกซิล)ออกซี)-2,5-ไดไอโอดobenซีน นำไฮโดรควิโนน มาทำปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์อันดับสอง (bimolecular nucleophilic substitution reaction, S_N2) กับ 2-เอทิลเฮกซิลโบรไมด์ ได้ผลิตภัณฑ์คือ 1,4-บิส((2-เอทิลเฮกซิล)ออกซี)เบนซีน (**1a**) ร้อยละผลได้เท่ากับ 71% จากนั้นนำสาร **1a** มาทำปฏิกิริยาไอโอดิเนชันกับไอโอดีนโมโนคลอไรด์ดังแผนภาพที่ 3.1 ได้ผลิตภัณฑ์คือ สาร **1** มีลักษณะเป็นของเหลวใส ร้อยละผลได้เท่ากับ 56%



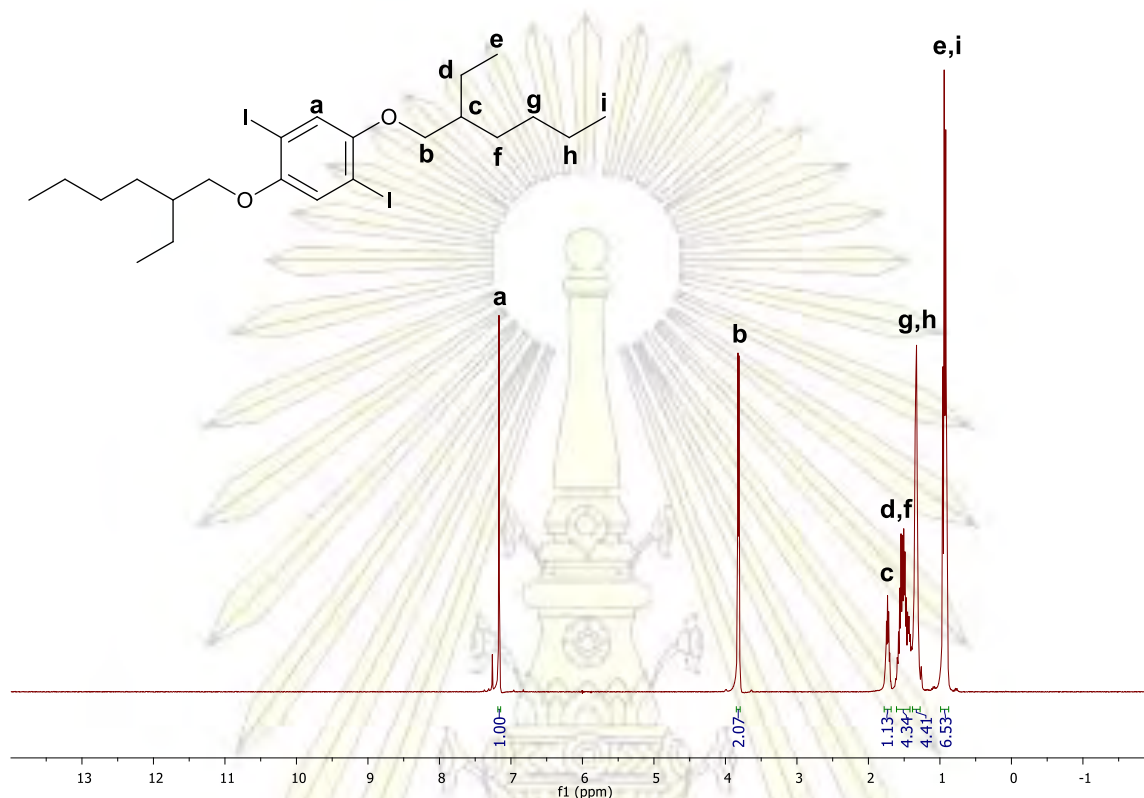
แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์สาร **1**

สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของสาร **1** ดังรูปที่ 3.1 ปรากฏสัญญาณที่ δ 7.17 ppm แสดงโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง a สัญญาณที่ δ 1.73, 1.62–1.40, 1.37–1.27 ppm แสดงโปรตอนบนสายโซ่อะลิฟาติกที่ตำแหน่ง c, d, e, f, g, h และ i ส่วนสัญญาณที่ δ 3.82 ppm แสดงโปรตอนบนสายโซ่อะลิฟาติกตำแหน่ง b ที่อยู่ใกล้ออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเลกโตรเนกาติวิตีสูง ทำให้ถูก deshield และค่า chemical shift upfield กว่าที่ควรจะเป็น

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

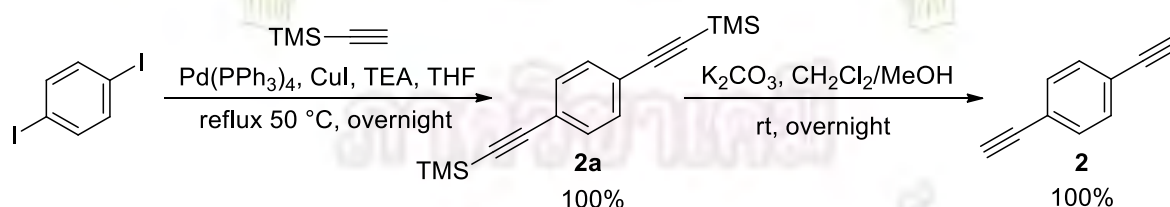
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร 1

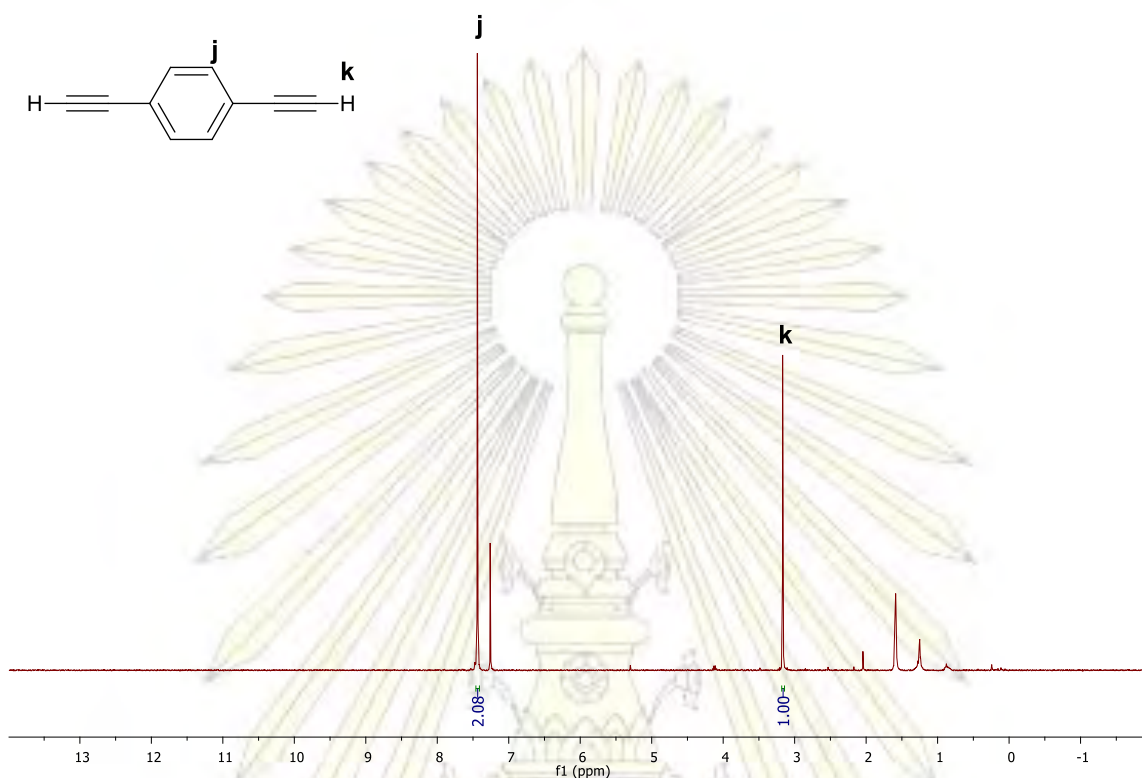
3.1.2 การสังเคราะห์ 1,4-ไดเอไทนิลเบนซีน (2)

จากการสังเคราะห์ 1,4-ไดเอไทนิลเบนซีน นำ 1,4-ไดไอโอดобенซีน มาทำปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิงกับเอไทนิลไตรเมทิลไซเลน ได้ผลิตภัณฑ์คือ 1,4-บิส((ไตรเมทิลซิลิล)เอไทนิล)เบนซีน (2a) ร้อยละผลได้เท่ากับ 100% จากนั้นนำสาร 2a มาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อถอดหมู่ปกป้องไซลิลออก ดังแผนภาพที่ 3.2 ได้ผลิตภัณฑ์คือ สาร 2 มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาล ร้อยละผลได้เท่ากับ 100%



แผนภาพที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2

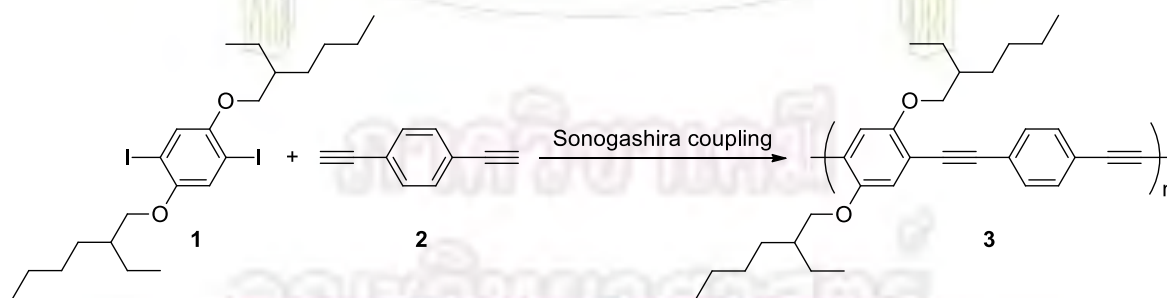
สเปกตรัม ^1H NMR ของสาร 2 ดังรูปที่ 3.2 ปรากฏสัญญาณที่ δ 7.44 ppm แสดงโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง j สัญญาณที่ δ 3.17 ppm แสดงโปรตอนบนเทอร์มินัลแอลไคน์ที่ตำแหน่ง k



รูปที่ 3.2 แสดงสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร 2

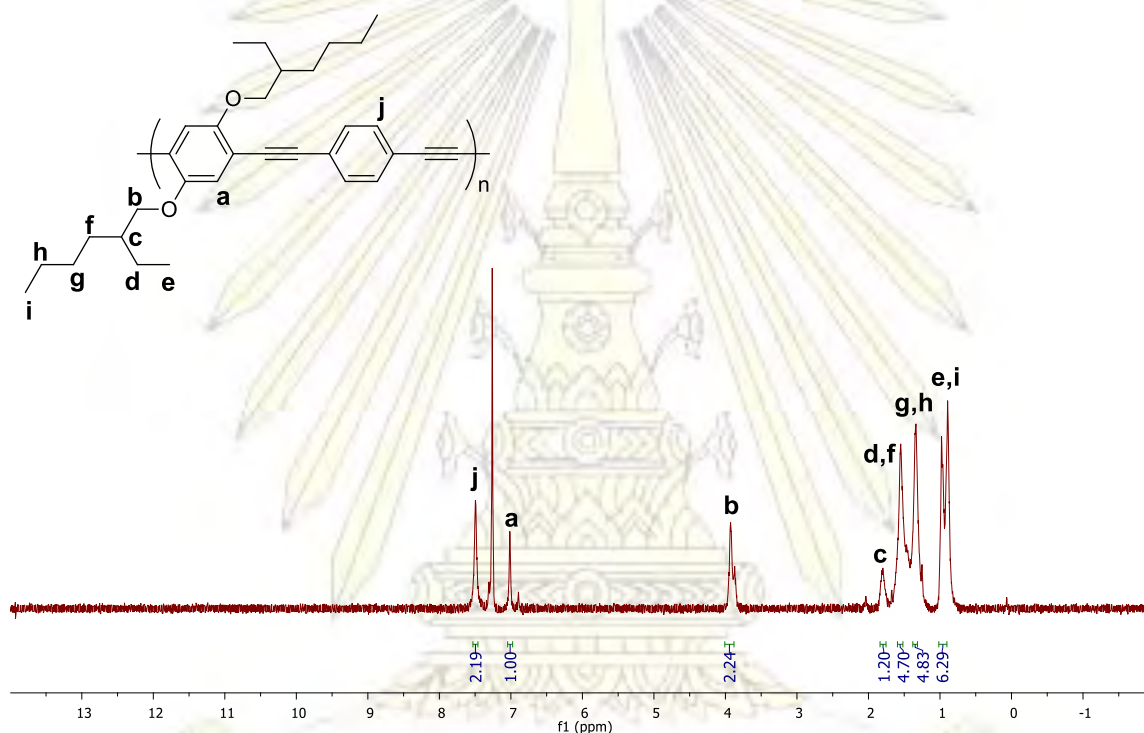
3.2 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน (3)

จากการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน ผู้วิจัยเลือก 1,4-บิส((2-เอทิลเฮกซิล)ออกซี)-2,5-ไดไอโอดobenซีน (1) และ 1,4-ไดเอไธนีนเบนซีน (2) เป็นมอนอเมอร์ตัวอย่างเนื่องจากสังเคราะห์ได้ง่าย และมีหมู่แทนที่ (2-เอทิลเฮกซิล)ออกซี ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายของสาร 3 ในตัวทำละลายอินทรีย์ โดยสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิง ดังแผนภาพที่ 3.3



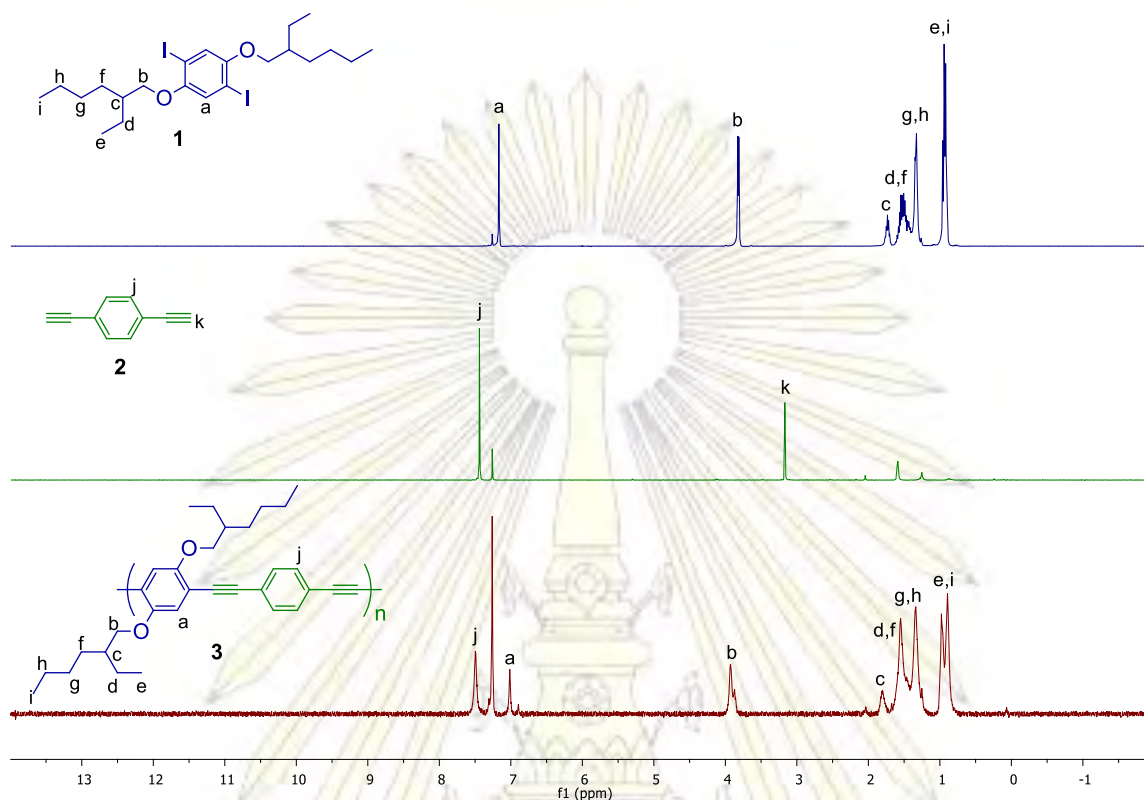
แผนภาพที่ 3.3 แสดงการสังเคราะห์สาร 3

สเปกตรัม ^1H NMR ของสาร **3** ดังรูปที่ 3.3 ปรากฏสัญญาณที่ δ 7.01 ppm แสดงโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง a สัญญาณที่ δ 1.80, 1.55, 1.34 และ 0.94 ppm แสดงโปรตอนบนสายโซ่อะลิฟาติกที่ตำแหน่ง c, d, e, f, g, h, i สัญญาณที่ δ 3.93 ppm แสดงโปรตอนบนสายโซ่อะลิฟาติกตำแหน่ง b ที่อยู่ใกล้ออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเล็คโตรเนกาติวิตีสูง ทำให้ถูก deshield และค่า chemical shift upfield กว่าที่ควรจะเป็น และสัญญาณที่ δ 7.50 ppm แสดงโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง j



รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร **3**

และเมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร **1**, **2** และ **3** ดังรูปที่ 3.4 พบว่าสัญญาณที่ δ 3.17 ppm ของโปรตอนบนเทอร์มินัลแอลโคไนด์ที่ตำแหน่ง k หายไป แสดงถึงการเชื่อมพันธะระหว่างกันของสาร **1** และสาร **2** ทำให้ไม่มีโปรตอนที่ตำแหน่งเทอร์มินัลแอลโคไนด์ ในสาร **3** จึงไม่มีสเปกตรัมนี้



รูปที่ 3.4 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร 1, 2 และ 3

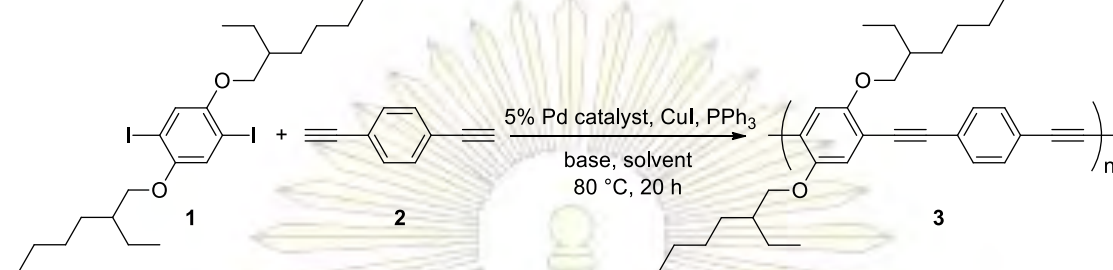
3.2.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน

เนื่องจากการวิจัยที่ผ่านมา มีการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีนจากแคลเซียมคาร์ไบด์โดยใช้แพลเลเดียม(II)อะซิเตทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ 1,8-Diazabicycloundec-7-ene เป็นเบสและเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลาย ให้อัตราผลได้ที่สูงมาก 71-93% และมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์สูงอยู่ในช่วงตั้งแต่ 35 ถึง 130¹⁸ ผู้วิจัยจึงสนใจนำเบส 1,8-Diazabicycloundec-7-ene และตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน มาเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

ในการศึกษาจะนำสาร 1 และ สาร 2 มาทำปฏิกิริยาโซโนคาซึระคัปปลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม(II)อะซิเตท แพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนต และแพลเลเดียม/คาร์บอน 5% ใช้ 1,8-Diazabicycloundec-7-ene เป็นเบสและเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลาย ดำเนินปฏิกิริยาโดยมีคอปเปอร์(I)ไอโอดิด์ ไตรฟีนิลฟอสฟิน ที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แสดงผลดังตารางที่ 3.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทม์นีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมชนิดต่าง ๆ



Entry	Pd catalyst	Base	solvent	Yield ^a (%)	M _w ^b (Da)	DP _n ^b	PDI ^b
1	Pd(OAc) ₂	DBU	THF	76	15,438	34	1.9
2	Pd/CaCO ₃	DBU	THF	quant.	11,033	24	1.9
3 ^c	Pd/CaCO ₃	DBU	THF	24	4,314	9	1.4
4	Pd/CaCO ₃	DBU	DBU	95	6,742	15	1.6
5	Pd/C	DBU	DBU	67	5,787	13	2.1

^a ร้อยละผลได้จากการตกตะกอนด้วยเมทานอล ^b วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟีโดยใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐานในการเทียบมาตรฐาน ^c ไม่ใช้ลิแกนด์ (ไตรฟีนิลฟอสฟีน)

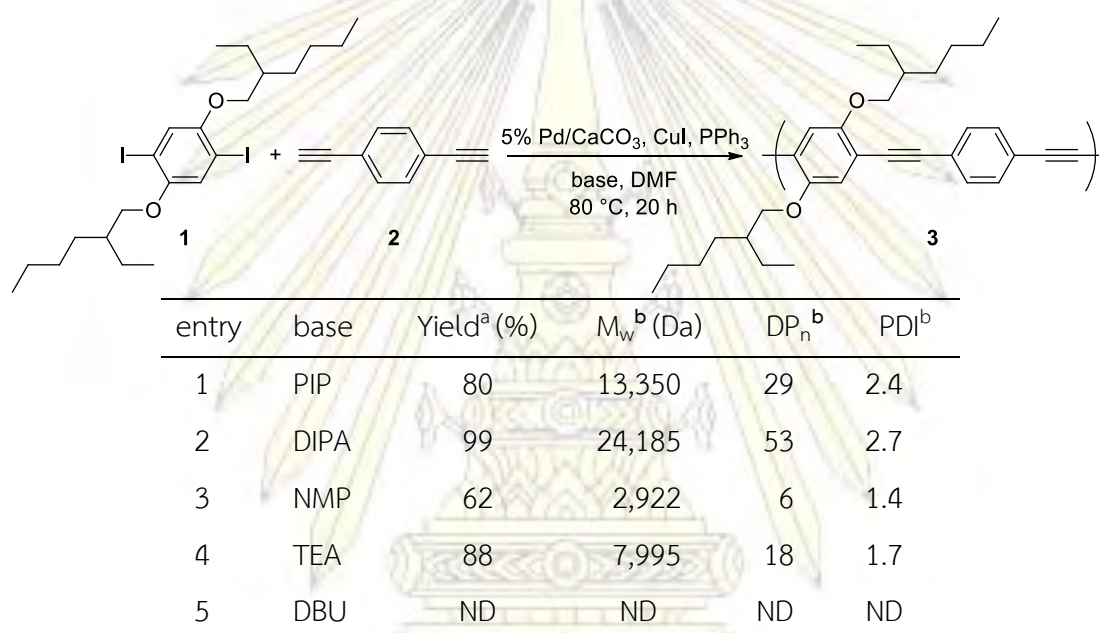
จากตารางที่ 3.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุดคือ แพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้ 1,8-Diazabicycloundec-7-ene เป็นเบสและเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลาย มีร้อยละผลได้ 100% และมีมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก 11,033 Da (การทดลองที่ 2) แต่เมื่อเปรียบเทียบกับมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม(II)อะซิเตทยังมีค่าน้อยกว่า (การทดลองที่ 1)

3.2.2 ศึกษาผลของเบสชนิดต่าง ๆ ในการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทม์นีน

จากนั้นผู้วิจัยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนตมาศึกษาต่อ โดยเปลี่ยนสถานะที่ใช้ศึกษา ซึ่งเลือกไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลาย เนื่องจากเป็นตัวทำละลายที่นิยมนำไปใช้ในปฏิกิริยาโซโนคาซิราคัปปลิง อีกทั้งให้ร้อยละผลได้ที่สูง¹⁹⁻²¹ และศึกษาผลของเบสชนิดต่าง ๆ ในปฏิกิริยา

ในการศึกษาจะนำสาร 1 และ สาร 2 มาทำปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัปปลิงโดยใช้ แพลเลเดียม/แคลเซียมคาร์บอเนต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ไดเมทิลฟอร์มาร์ไมด์เป็นตัวทำละลาย โดยที่เปลี่ยนเบสชนิดต่าง ๆ ดำเนินปฏิกิริยาโดยมีคอปเปอร์ (I) ไอโอดิด์ ไตรฟีนิลฟอสฟีน ที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไทม์นีนเมื่อใช้เบสชนิดต่าง ๆ



^a ร้อยละผลได้จากการตกตะกอนด้วยเมทานอล ^b วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟีโดยใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐานในการเทียบมาตรฐาน

จากตารางที่ 3.2 เมื่อใช้เบสไดโอโซพริโลซีน ให้ร้อยละผลได้ 99% มีมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก 24,185 Da (การทดลองที่ 2) ซึ่งเป็นค่าที่ให้ผลดีที่สุด

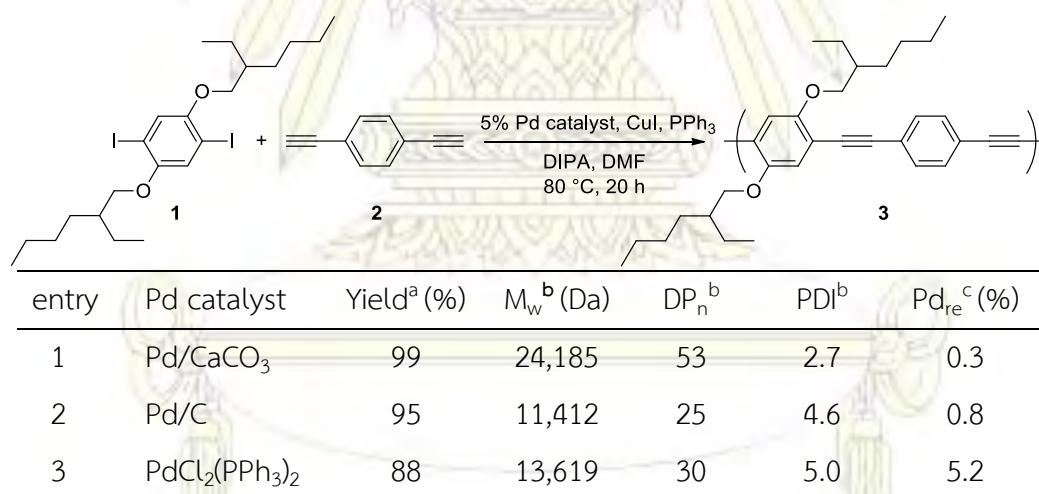
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 ทดสอบการหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์

นำสภาวะที่ดีที่สุด มาทดสอบการหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/คาร์บอน ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวีริสพันธุ์อีกชนิดหนึ่ง และตัวเร่งปฏิกิริยาบิส (ไตรฟีนิลฟอสฟิน)แพลเลเดียม(II)คลอไรด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์

ในการทดสอบจะนำสาร 1 และ สาร 2 มาทำปฏิกิริยาโซโนคาซึราคัปปลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม/คาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยาบิส(ไตรฟีนิลฟอสฟิน)แพลเลเดียม(II)คลอไรด์ ใช้ไดโอโซโพรพิลอะซีนเป็นเบสและเดเมทิลฟอร์มาลดีเป็นตัวทำละลาย ดำเนินปฏิกิริยาโดยมีคอปเปอร์(I)ไอโอดด์ ไตรฟีนิลฟอสฟิน ที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์การหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectrometer แสดงผลดังตารางที่ 3.3 พบว่าสภาวะที่ดีที่สุดที่ผู้วิจัยหาได้ มีการหลุดของโลหะแพลเลเดียม 0.3% (การทดลองที่ 1) ซึ่งน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น (การทดลองที่ 2-3)

ตารางที่ 3.3 แสดงการหลุดของโลหะแพลเลเดียมในผลิตภัณฑ์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

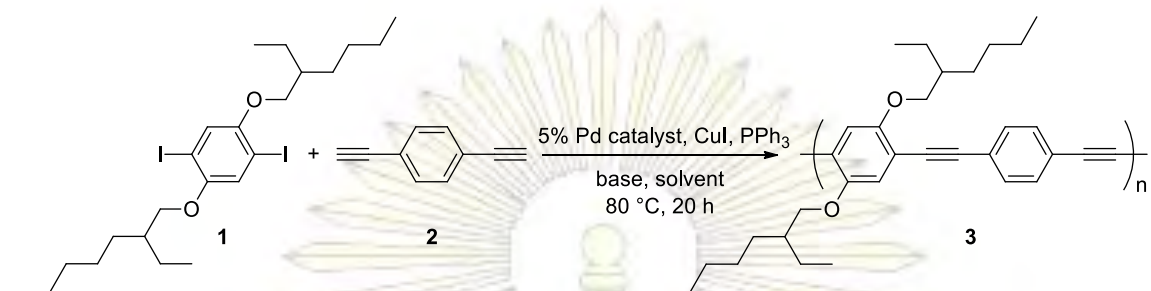


^a ร้อยละผลได้จากการตกตะกอนด้วยเมทานอล ^b วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟีโดยใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐานในการเทียบมาตรฐาน ^c วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectrometer
















3.4 ลักษณะและสีของพอลิฟีนิลีนเอไธนีน

จากการสังเกตลักษณะและสีของพอลิฟีนิลีนเอไธนีนที่สังเคราะห์ได้ พบว่าในแต่ละสภาวะของการเกิดปฏิกิริยาให้สีที่แตกต่างกัน โดยจะแสดงสีของพอลิฟีนิลีนเอไธนีนเมื่อเป็นของแข็ง สีของสารละลาย และสีของสารละลายภายใต้แสงยูวี ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงลักษณะและสีของพอลิฟีนิลีนเอทีนีนจากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะต่าง ๆ



Entry	Pd catalyst	base	solvent	solid state ^a	Solution	
					daylight ^b	blacklight ^b
1	Pd(OAc) ₂	DBU	THF			
2	Pd/CaCO ₃	DBU	THF			
3 ^c	Pd/CaCO ₃	DBU	THF			
4	Pd/CaCO ₃	DBU	DBU			
5	Pd/C	DBU	DBU			
6	Pd/CaCO ₃	PIP	DMF			

Entry	Pd catalyst	base	solvent	solid state ^a	Solution	
					daylight ^b	blacklight ^b
7	Pd/CaCO ₃	DIPA	DMF			
8	Pd/CaCO ₃	NMP	DMF			
9	Pd/CaCO ₃	TEA	DMF			
10	Pd/CaCO ₃	DBU	DMF	ND	ND	ND
11	Pd/C	DIPA	DMF			
12	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	DIPA	DMF			

^a ถ่ายด้วย จูฬาทู สมาร์ทเลนส์ กำลังขยาย 40 เท่า ^b ละลายในไดคลอโรมีเทน ^c ไม่ใช่ลิแกนด์ (ไตรฟีนิลฟอสฟีน)

โดยแนวโน้มสีของพอลิฟีนิลีนเอทีนลีนเมื่อเป็นของแข็งเป็นผลมาจากมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ซึ่งสอดคล้องกับความยาวของคอนจูเกตในโครงสร้าง ถ้ามีค่าน้อยกว่า 11,000 Da จะมีโทนสีเขียวดังจะเห็นได้จากการทดลองที่ 2,4,5 และ 11 ถ้ามีค่ามากกว่าจะมีโทนสีเหลืองส้มดังการทดลองที่ 1,6 และ 7 ส่วนการทดลองที่ 12 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ น่าจะมีผลมาจากปริมาณแพลเลเดียมที่หลุดเข้าไปในโครงสร้าง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาการสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอไธนีน จากการใช้แพลเลเดียมที่ตรึงบนแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาโซโนคาซิราคัปปลิง โดยสังเคราะห์ 1,4-บิส((2-เอทิลเฮกซิล)ออกซี)-2,5-ไดไอโอดobenซีน และ 1,4-ไดเอไธนิลเบนซีน เป็นมอนอเมอร์ตั้งต้นในการพัฒนา สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ การสังเคราะห์โดยใช้ ไดไอโซโพรพิลอะมีนเป็นเบส และไดเมทิลฟอร์มาไรด์เป็นตัวทำละลายภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง หลังจากตกตะกอนด้วยเมทานอลให้ร้อยละผลได้ของพอลิฟีนิลีนเอไธนีนสูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักสูงถึง 24,185 ดัลตัน และมีค่าการหลุดออกของโลหะแพลเลเดียมในพอลิเมอร์ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Sonogashira, K. Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.
2. Beaumont, S. K. Heterogeneously catalyzing C–C coupling reactions with precious metal nanoparticles. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87*, 595-600.
3. Shen, Y.; Du, Y.; Zeng, M.; Zhi, D.; Zhao S.; Rong, L.; Lv, S.; Du, L.; Qi, C. Heck reaction catalyzed by a recyclable palladium supported on shell powder. *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 631-635.
4. Coelho, A. V.; Souza, A. F.; Lima, P. G.; Wardell, J. L.; Antunes, O. A. Ligand-free Stille cross-coupling reaction using Pd/CaCO₃ as catalyst reservoir. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7671-7674.
5. Tao, Y.; Ying, L.; Chengfu, Y.; Haihong, W.; Yueming, L.; Peng, W. An Efficient and Recyclable Mesostructured Polymer-Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium Catalyst for Sonogashira Reactions. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1712–1718.
6. Veerakumar, P.; Velayudham, M.; Lu, K.; Rajagopal, S. Silica-supported PEI capped nanopalladium as potential catalyst in Suzuki, Heck and Sonogashira coupling reactions. *Appl. Catal., A* **2013**, *455*, 247-260.
7. Li, H.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; West, R. Poly((2,5-dialkoxy-p-phenylene)ethynylene-p-phenyleneethynylene)s and their model compounds. *Macromolecules* **1998**, *31*, 52-58.
8. Wilson, J. N.; Waybright, S. M.; McAlpine, K.; Bunz, U. H. F. Acetylene gas: A reagent in the synthesis of high molecular weight poly(p-phenyleneethynylene)s utilizing very low catalyst loadings. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3799-3800.
9. Chinchilla, R.; Najera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
10. Chinchilla, R.; Najera, C. Recent advances in Sonogashira reactions. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5084–5121.
11. Liu, S.; Li, H.; Shi, M.; Jiang, H.; Hu, X.; Li, W.; Fu, L.; Chen, H. Pd/C as a Clean and Effective Heterogeneous Catalyst for C–C Couplings toward Highly Pure Semiconducting Polymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9004-9009.

12. Leventis, C. S.; Wang, X.; Mulik, S.; Thangvel, A.; Leventis, N. Immobilization of Pd Catalysts on Mesoporous Silica for Amine- and Copper-Free Sonogashira Coupling Reactions. *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 2285-2298.
13. Singh, A. S.; Shendage, S. S.; Nagarkar, J. M. Palladium supported on zinc ferrite: an efficient catalyst for ligand free C–C and C–O cross coupling reactions. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6319-6323.
14. Bunz, U. H. F.; Poly(aryleneethynylene)s: syntheses, properties, structures, and applications. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644.
15. Krebs, F. C.; Nyberg, R. B.; Jorgensen, M. Influence of Residual Catalyst on the Properties of Conjugated Polyphenylenevinylene Materials: Palladium Nanoparticles and Poor Electrical Performance. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1313-1318.
16. Nielsen, K. T.; Bechgaard, K.; Krebs, F. C. Removal of Palladium Nanoparticles from Polymer Materials. *Macromolecules* **2005**, *38*, 658-659.
17. Zeng, M.; Du, Y.; Qi, C.; Zuo, S.; Li, X.; Shao, L.; Zhang, X. An efficient and recyclable heterogeneous palladium catalyst utilizing naturally abundant pearl shell waste. *Green Chem.* **2011**, *13*, 350.
18. Thavornsin, N.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S. Direct synthesis of poly(p-phenyleneethynylene)s from calcium carbide. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 48-52.
19. Batey, R. A.; Shen, M.; Lough, A. J. Carbamoyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Application to Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1411-1414.
20. Elangovan, A.; Wang, Y.; Ho, T. Sonogashira Coupling Reaction with Diminished Homocoupling. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844.
21. Shi, W.; Luo, Y.; Luo, X.; Chao, L.; Zhang, H.; Wang, J.; Lei, A. Investigation of an Efficient Palladium-Catalyzed C(sp)-C(sp) Cross-Coupling Reaction Using Phosphine-Olefin Ligand: Application and Mechanistic Aspects. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14713–14720.

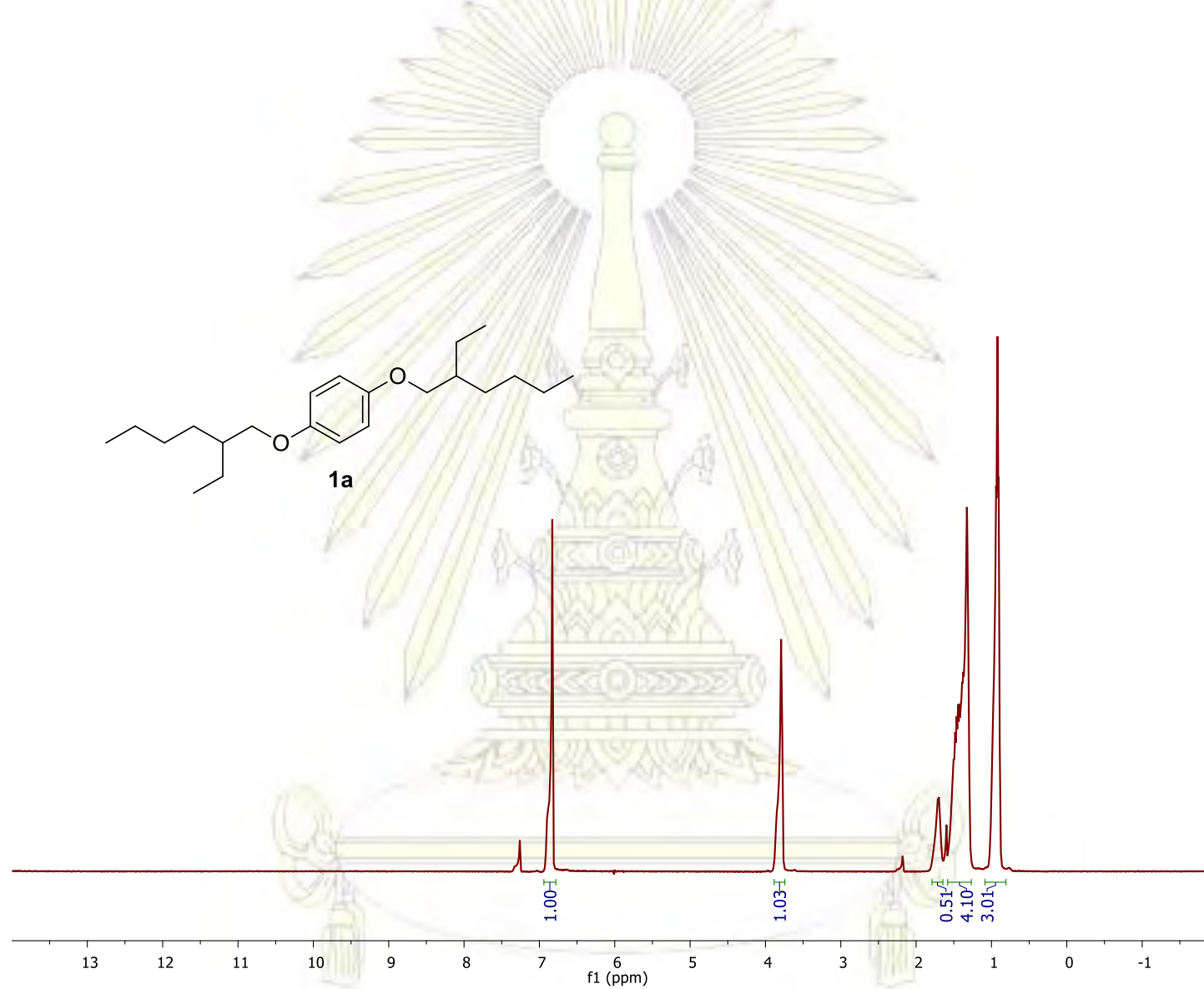
คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

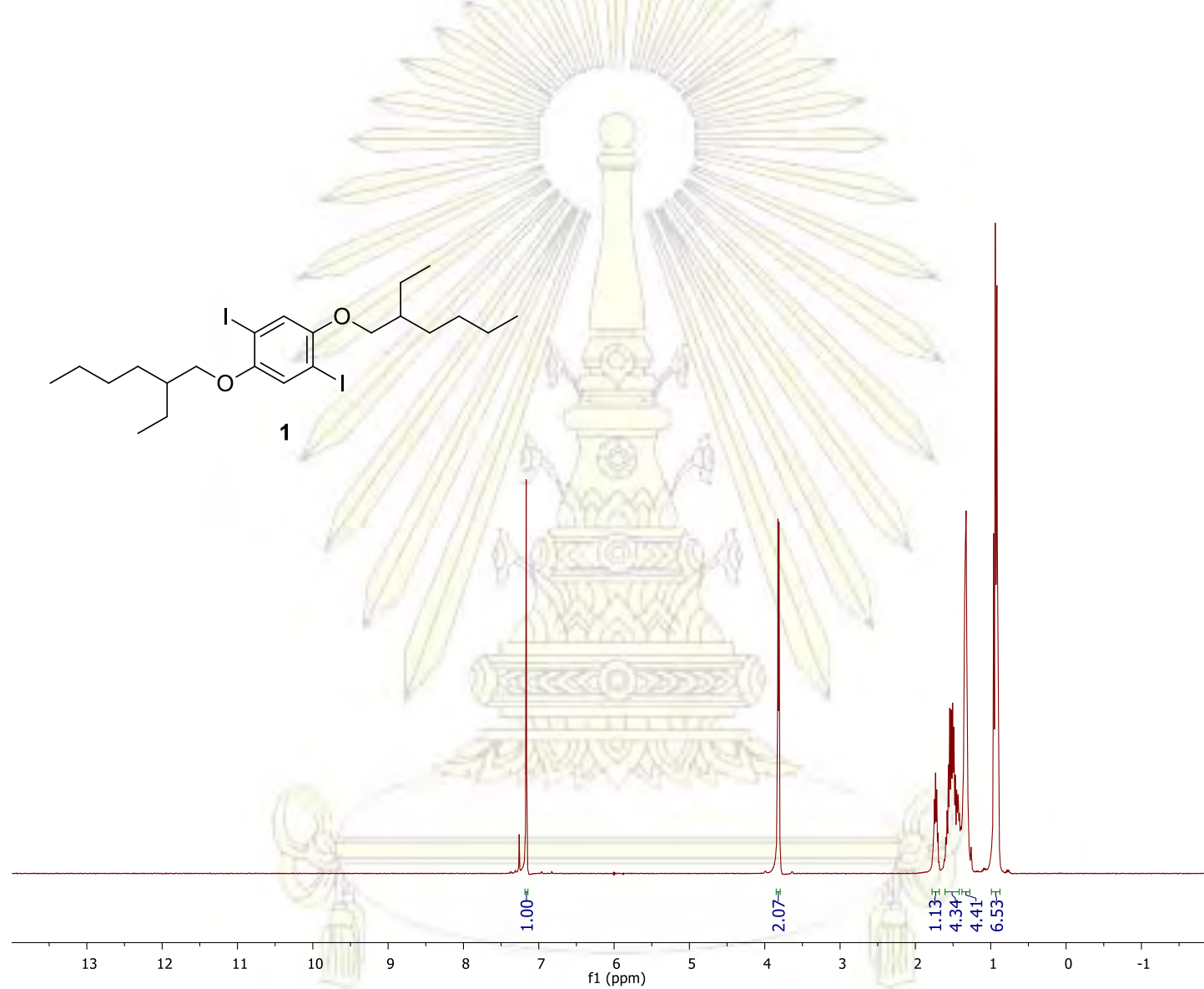


ภาคผนวก

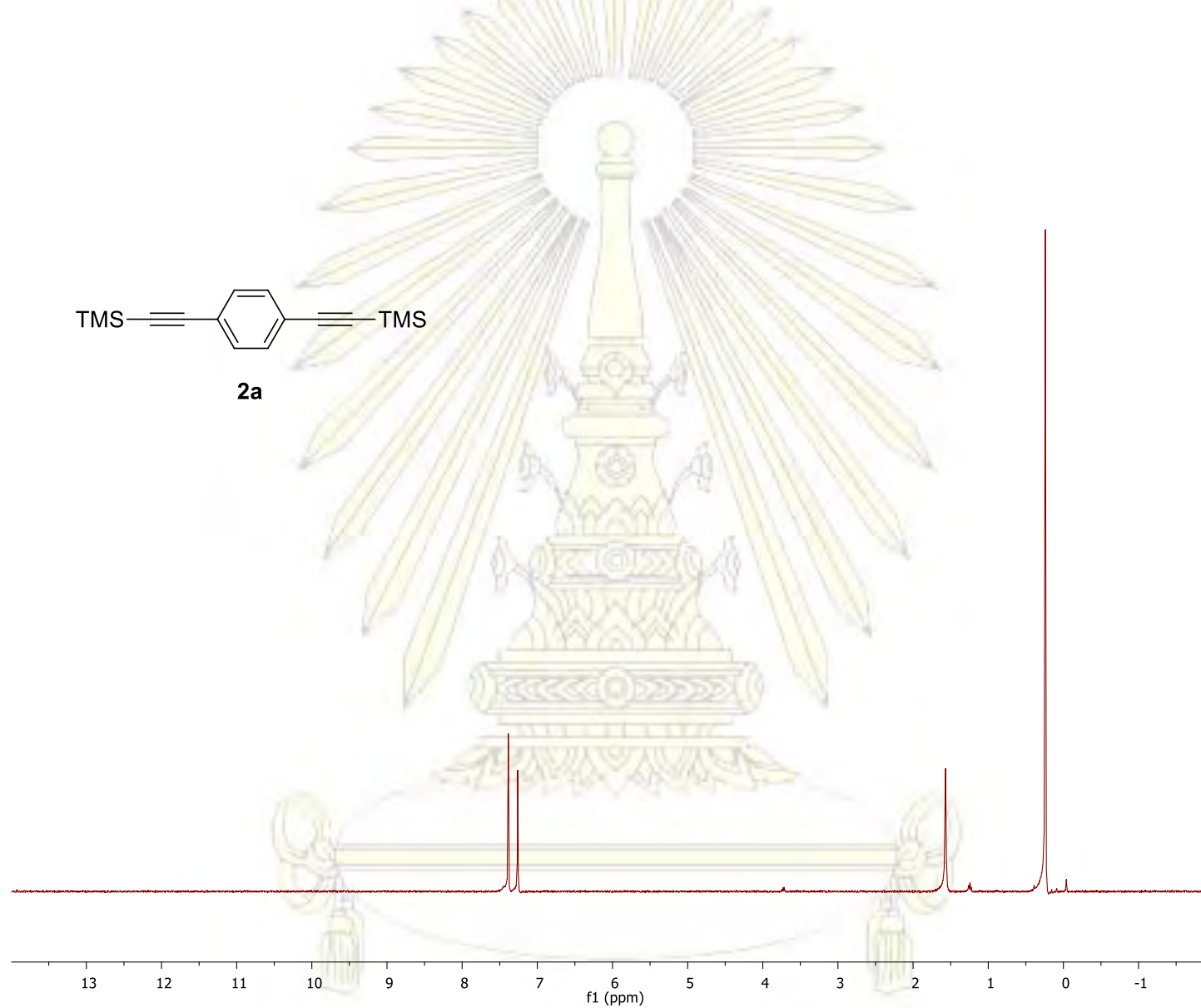
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



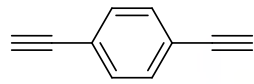
รูปที่ ก-1 แสดงสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร **1a**



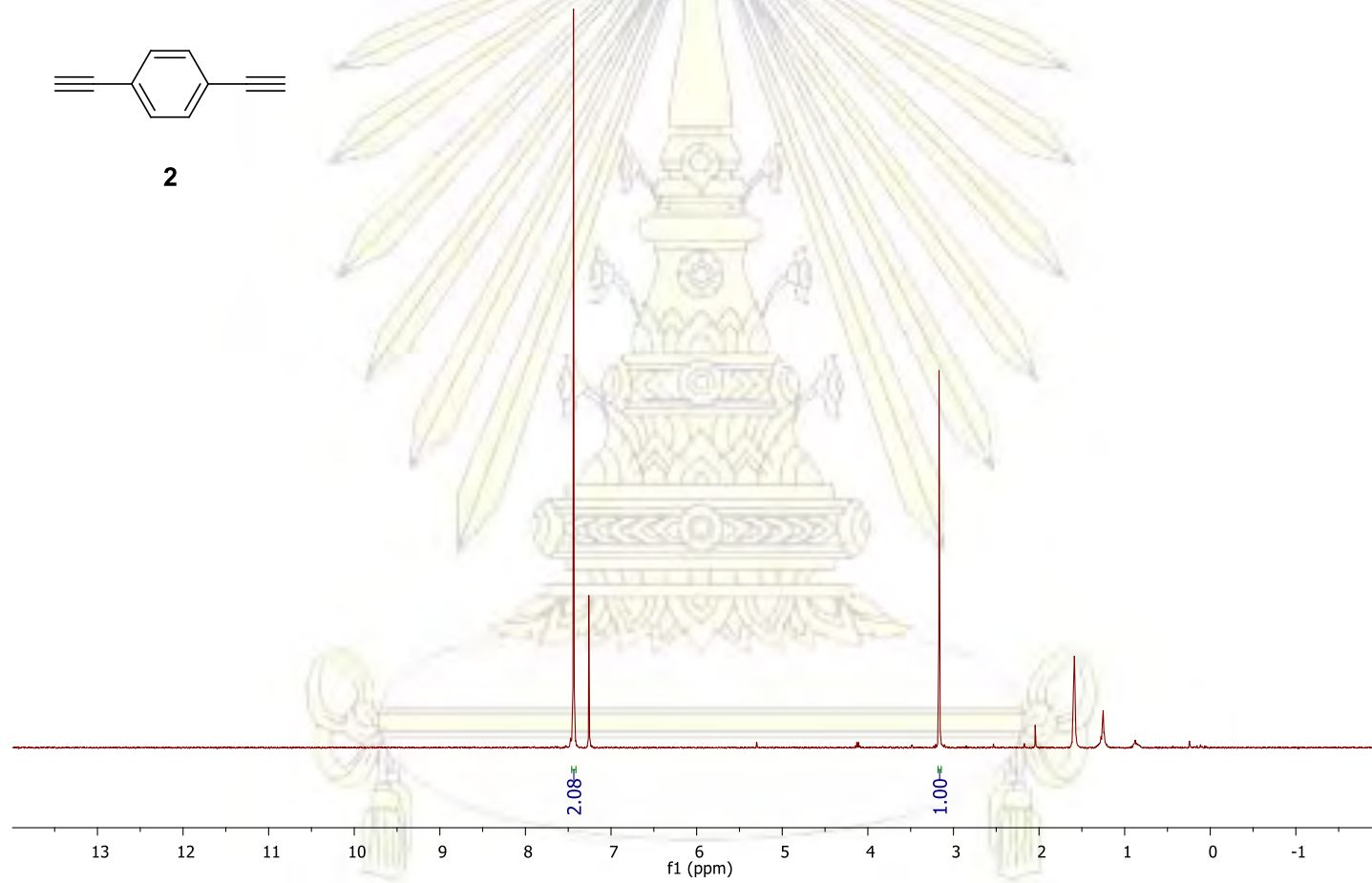
รูปที่ ก-2 แสดงสเปกตรัม ¹H NMR ของสาร 1



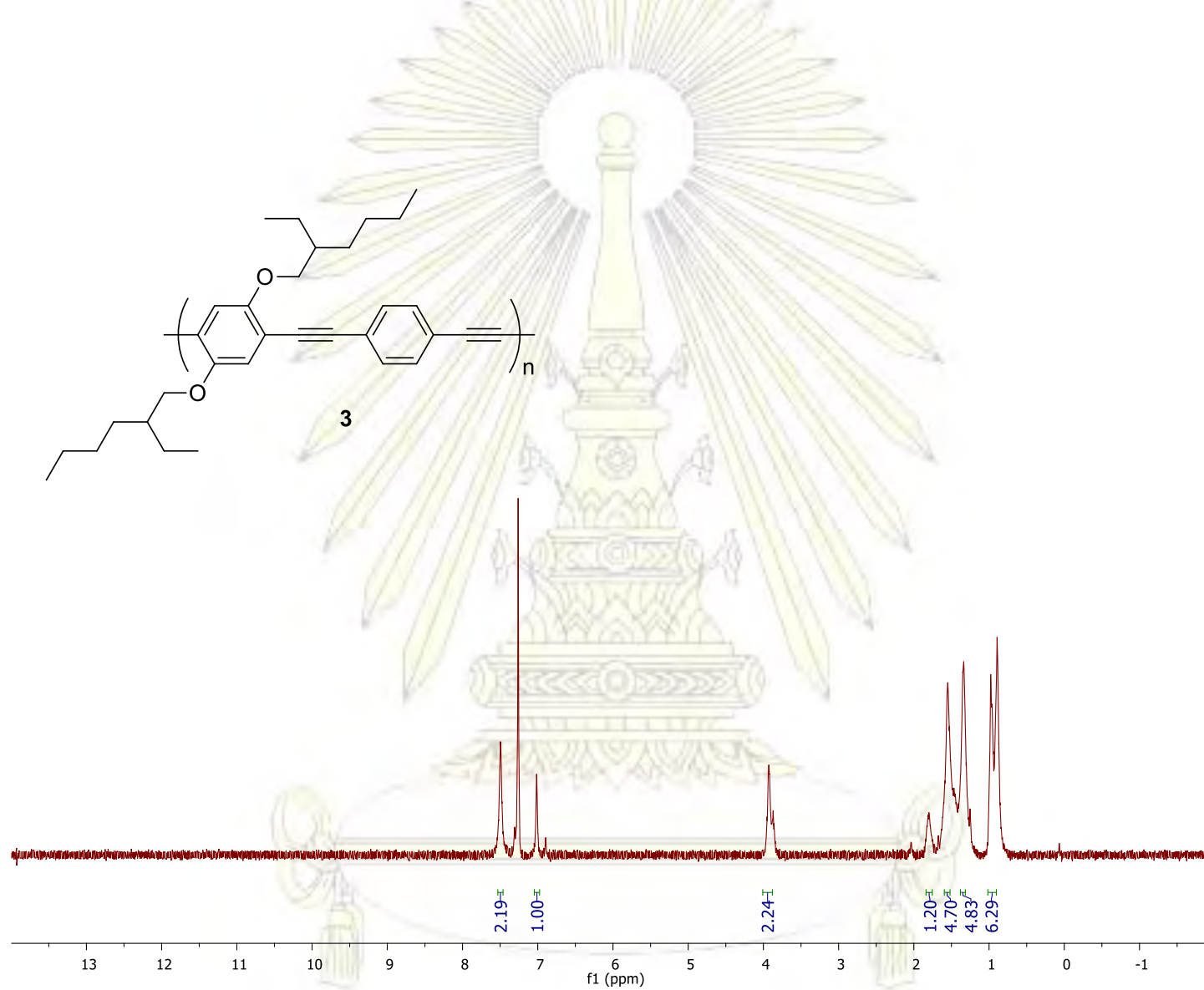
รูปที่ ก-3 แสดงสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร **2a**



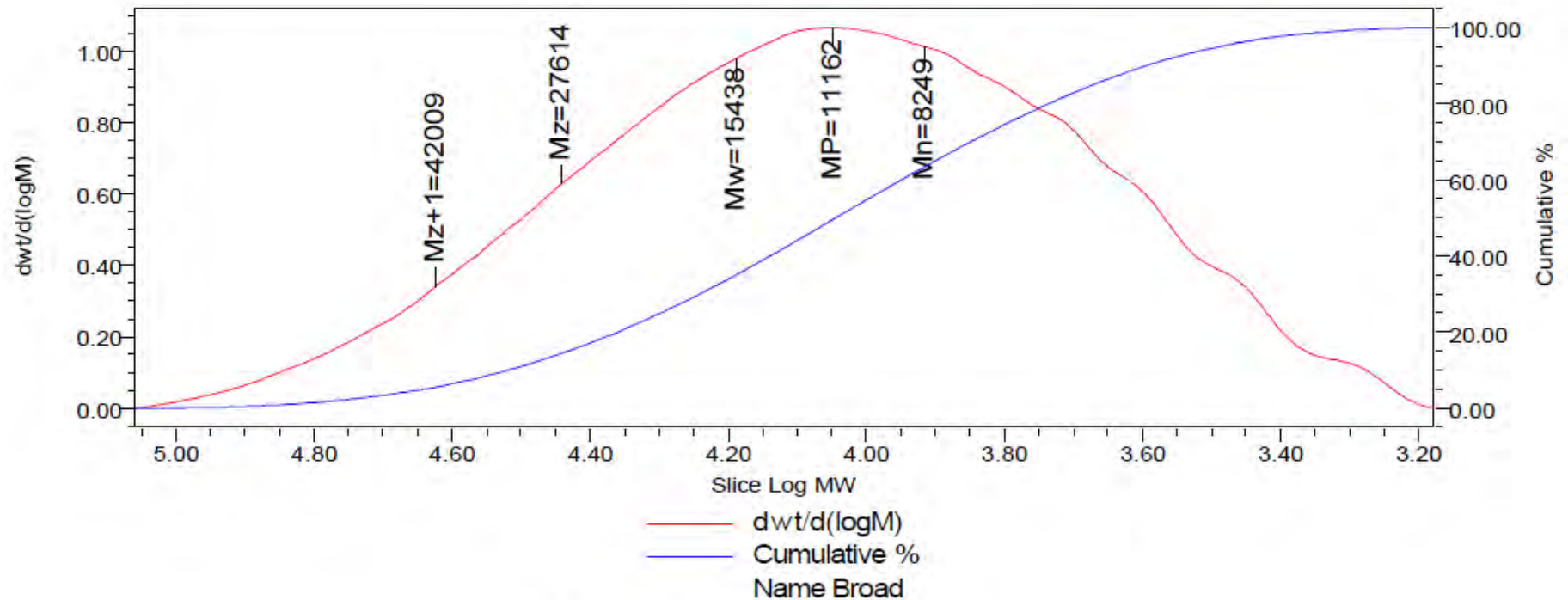
2



รูปที่ ก-4 แสดงสเปกตรัม ^1H NMR ของสาร 2



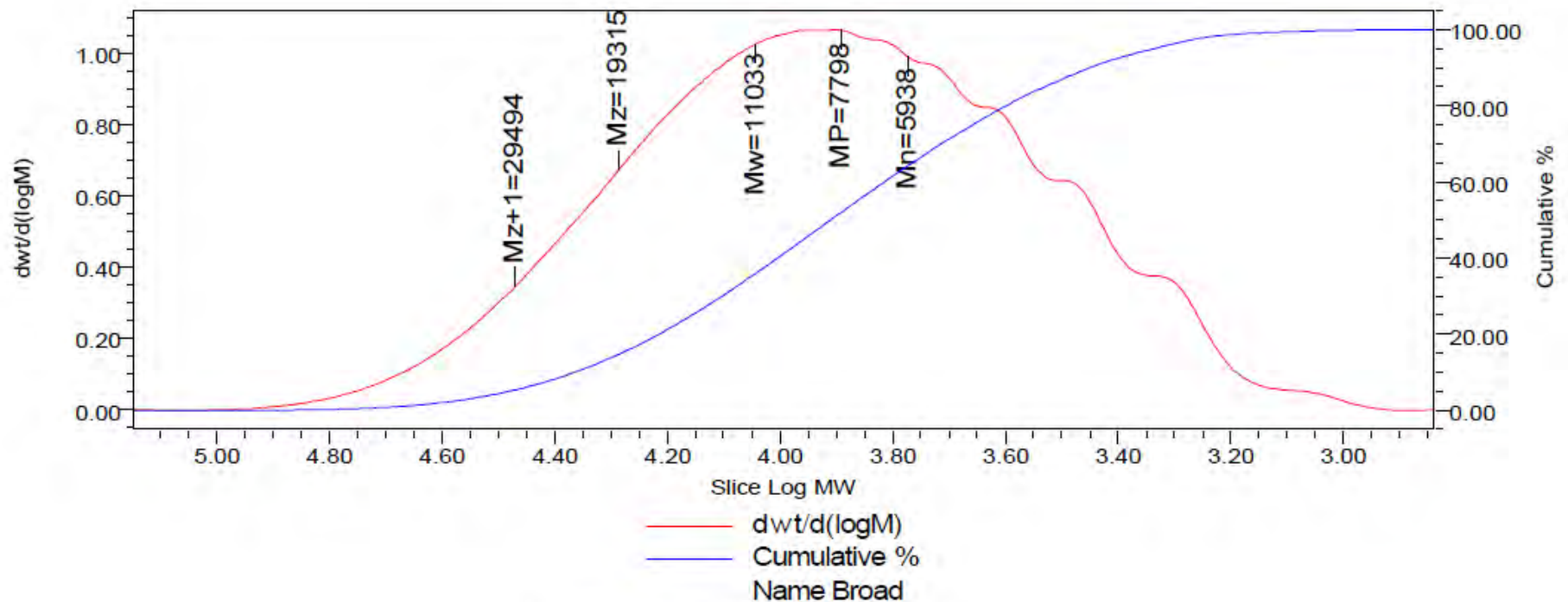
รูปที่ ก-5 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของสาร 3



GPC Results / Process Channel ver 1
 Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V} \cdot \text{sec}$)	Height (μV)
1	Broad	15.183	100.00	8249	15438	11162	27614	42009	1.871475	9467798	45753

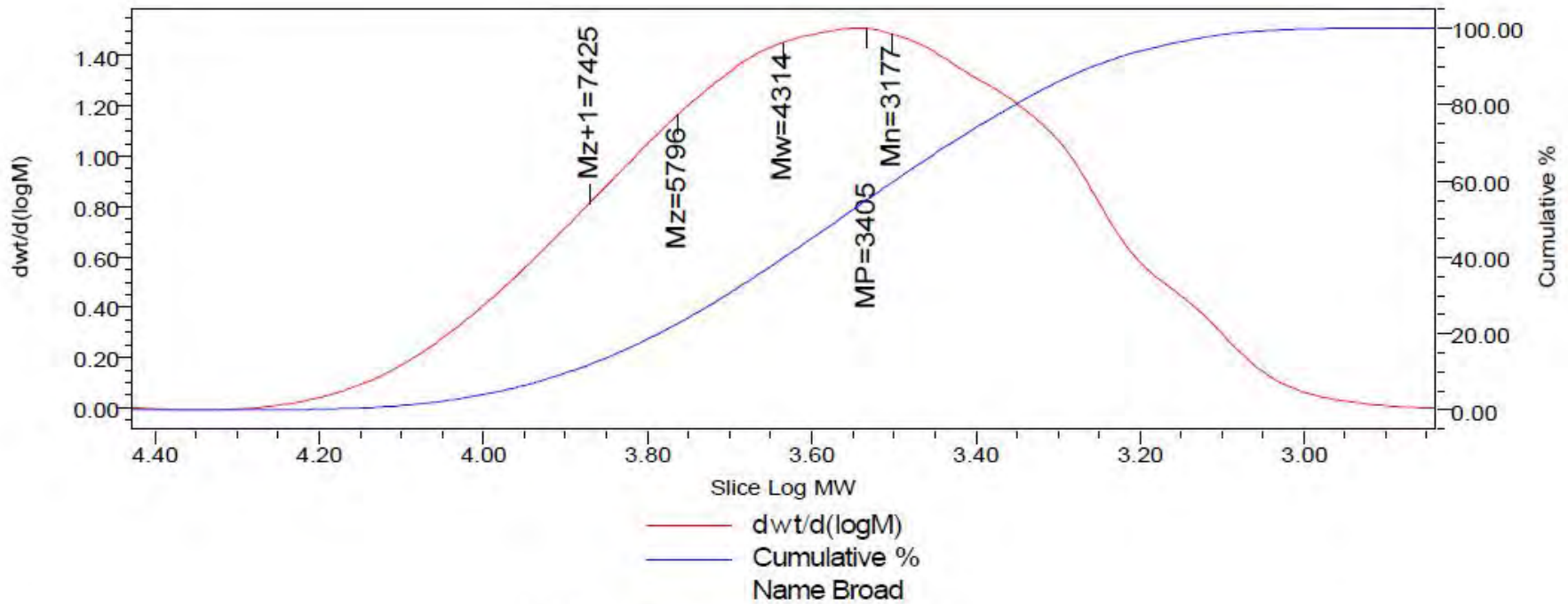
รูปที่ ก-6 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.1 entry 1)



GPC Results / Process Channel ver 1
 Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1	Broad	15.754	100.00	5938	11033	7798	19315	29494	1.857928	13755965	67085

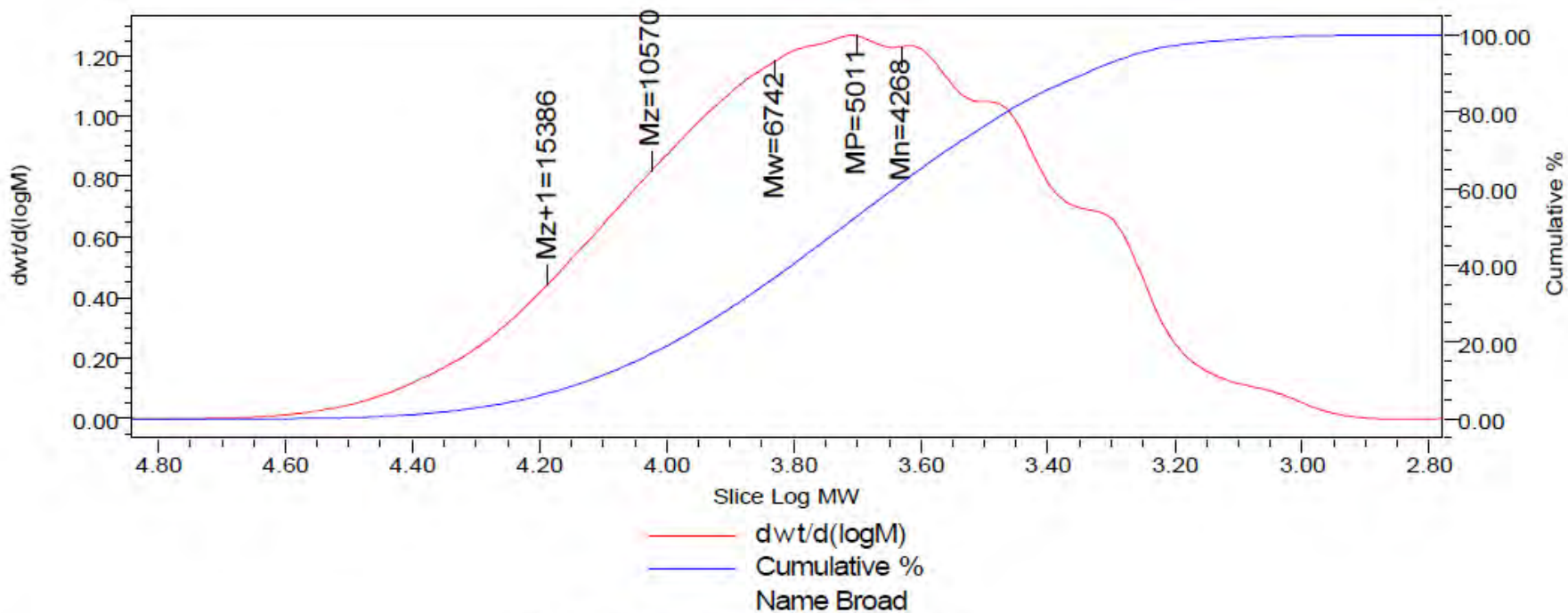
รูปที่ ก-7 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.1 entry 2)



GPC Results / Process Channel ver 1
Processed Channel Descr.:

Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
2 Broad	17.017	97.53	3177	4314	3405	5796	7425	1.358155	4044675	30438

รูปที่ ก-8 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.1 entry 3)

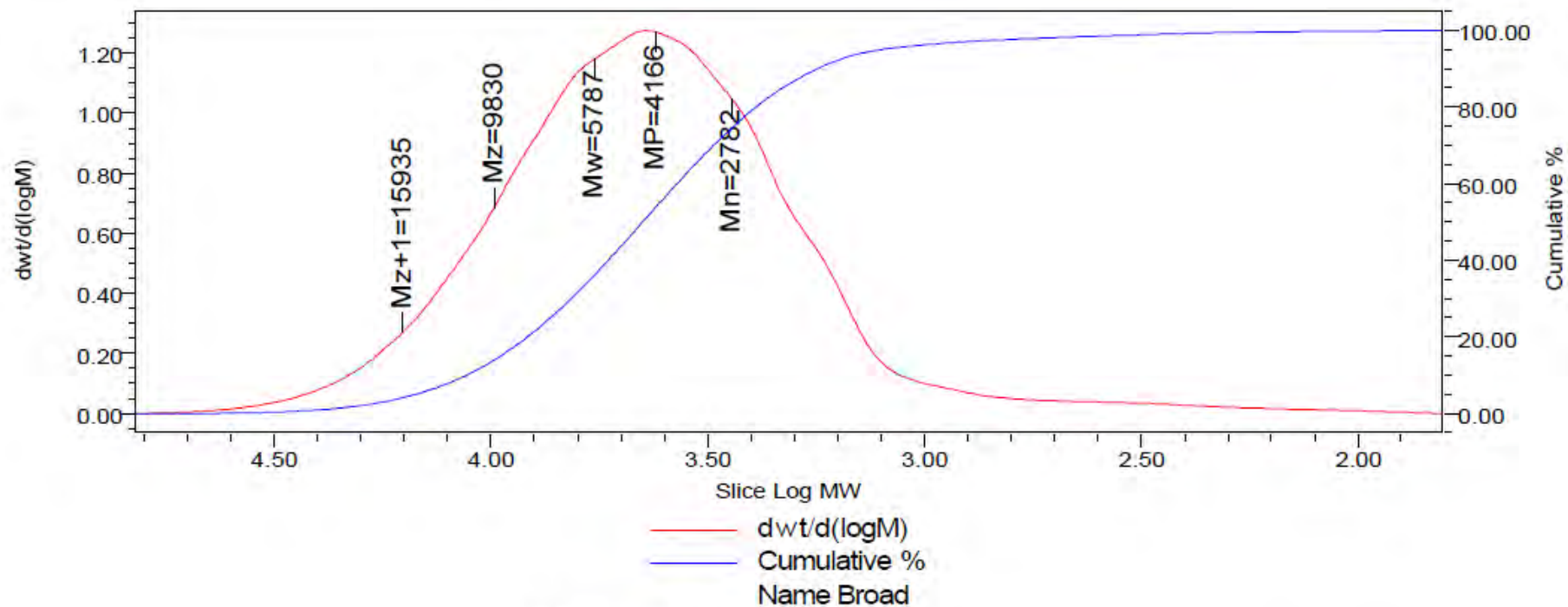


GPC Results / Process Channel ver 1
 Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu V \cdot sec$)	Height (μV)
1	Peak2	11.348									
2	Broad	16.442	100.00	4268	6742	5011	10570	15386	1.579775	15482533	93001

รูปที่ ก-9 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.1 entry 4)

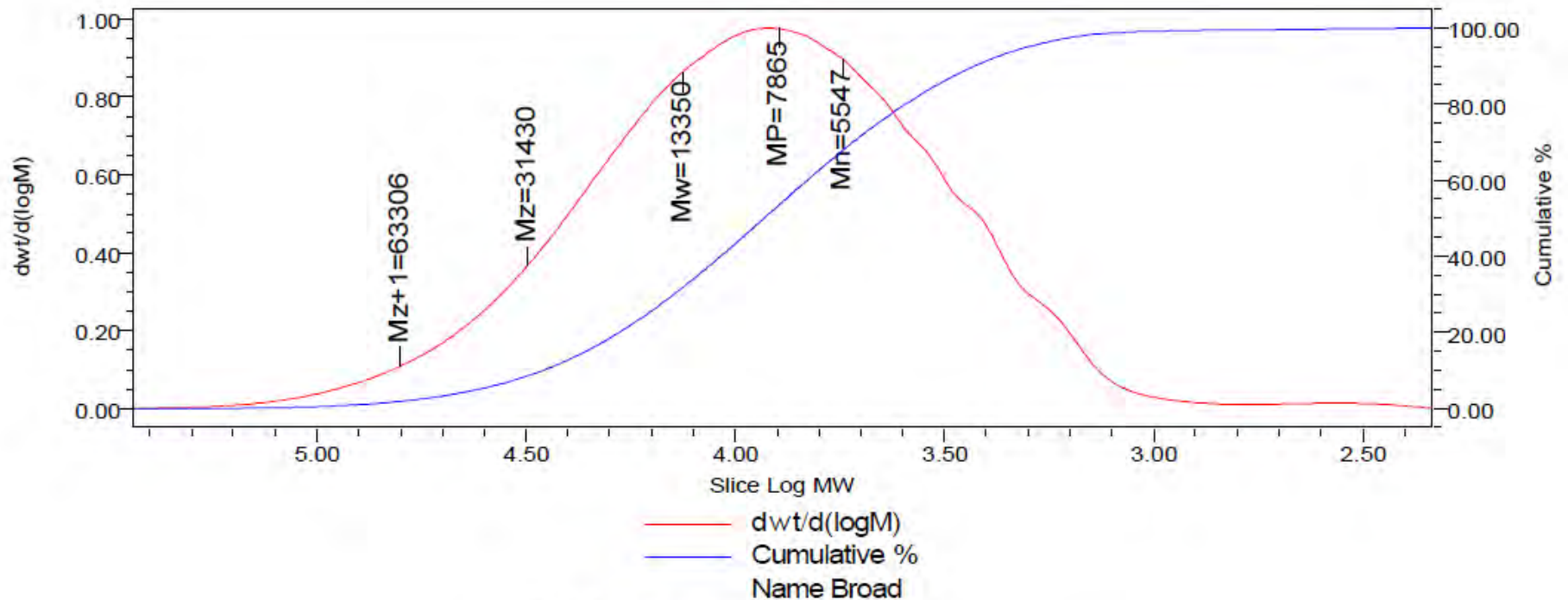
คณะวิทยาศาสตร์
 ภาควิชาเคมี
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี



GPC Results / Process Channel ver 1
Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1	Peak2	11.348									
2	Broad	16.720	100.00	2782	5787	4166	9830	15935	2.080375	34539846	212923

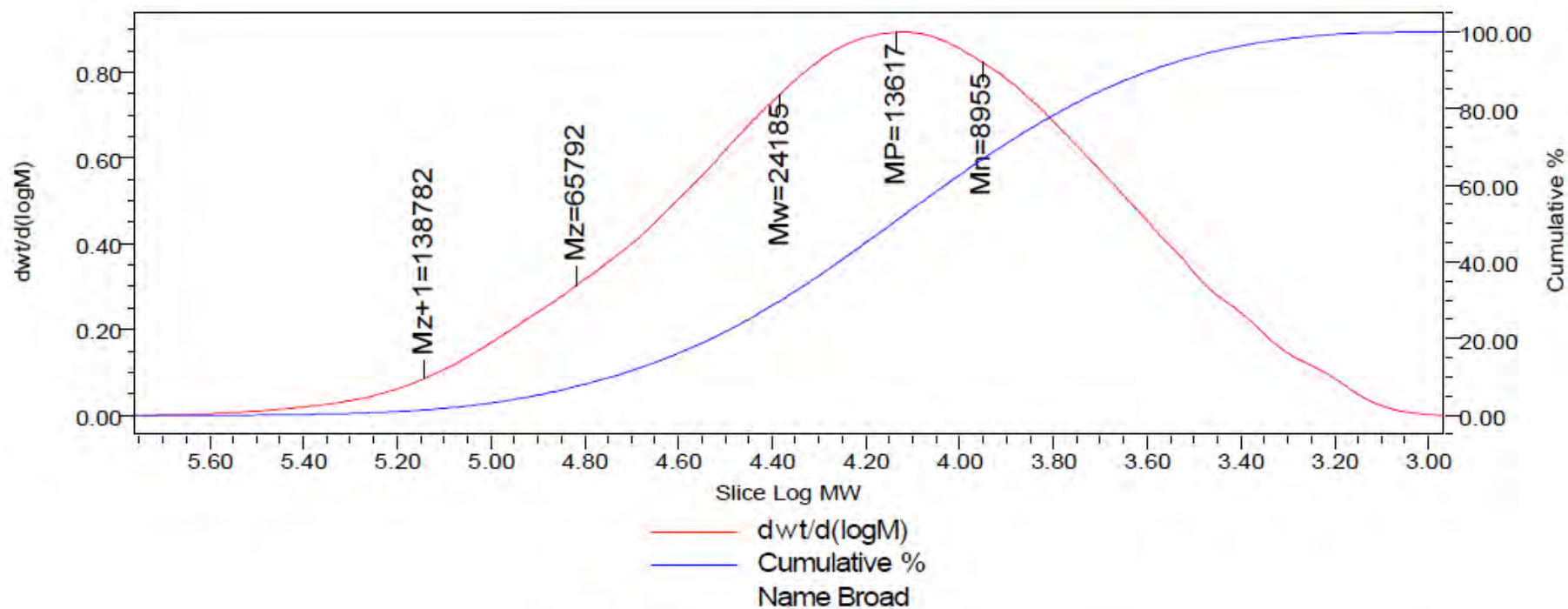
รูปที่ n-10 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.1 entry 5)



GPC Results / Process Channel ver 1
 Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1	Broad	15.740	100.00	5547	13350	7865	31430	63306	2.406637	41200569	183817

รูปที่ ก-11 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.2 entry 1)

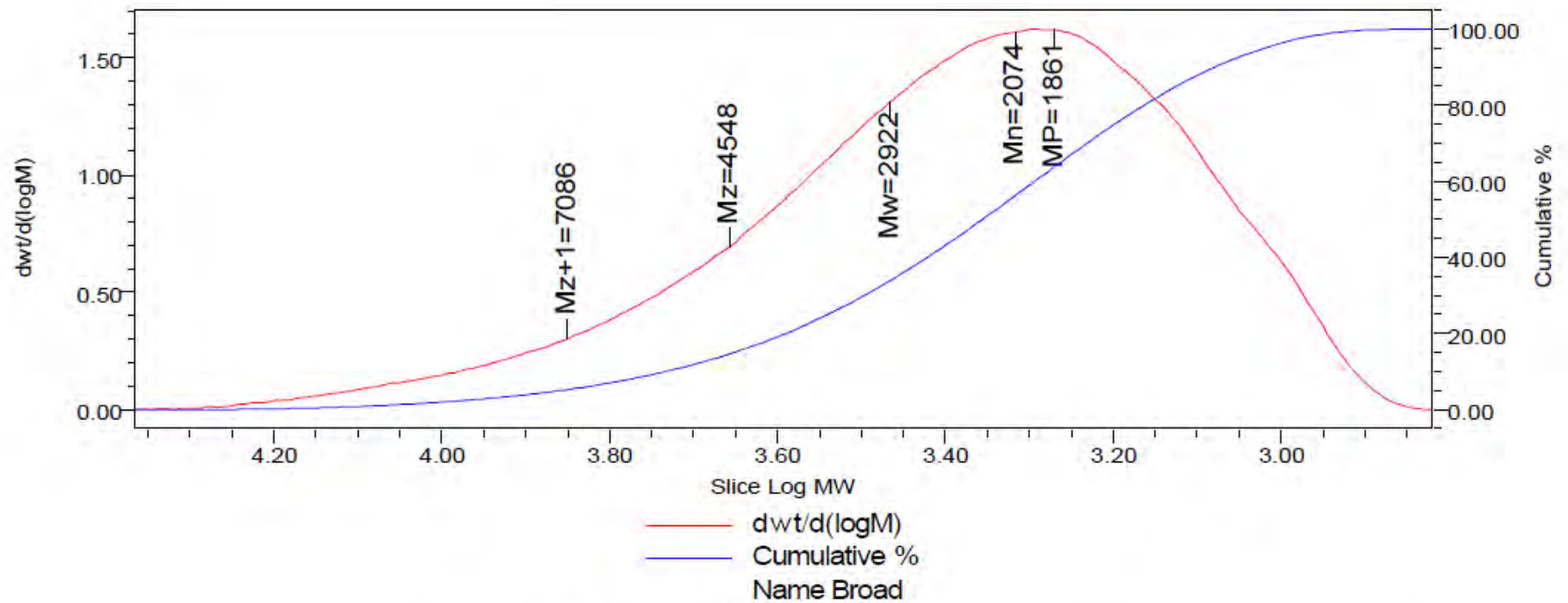


GPC Results / Process Channel ver 1
 Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1	Broad	14.867	100.00	8955	24185	13617	65792	138782	2.700925	18269941	74395

รูปที่ ก-12 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.2 entry 2)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 คณะวิทยาศาสตร์
 ภาควิชาเคมี

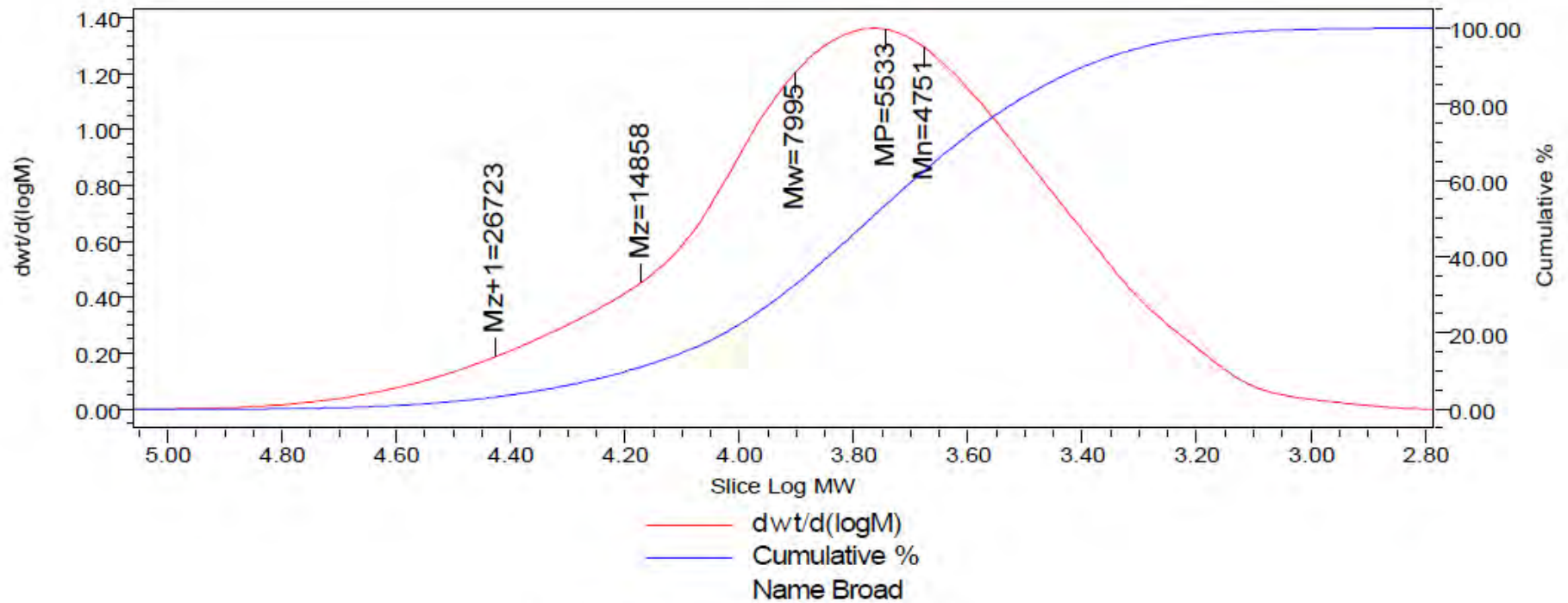


GPC Results / Process Channel ver 1
Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1	Peak2	11.348									
2	Broad	17.850	100.00	2074	2922	1861	4548	7086	1.408611	912171	8162

รูปที่ ก-13 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.2 entry 3)

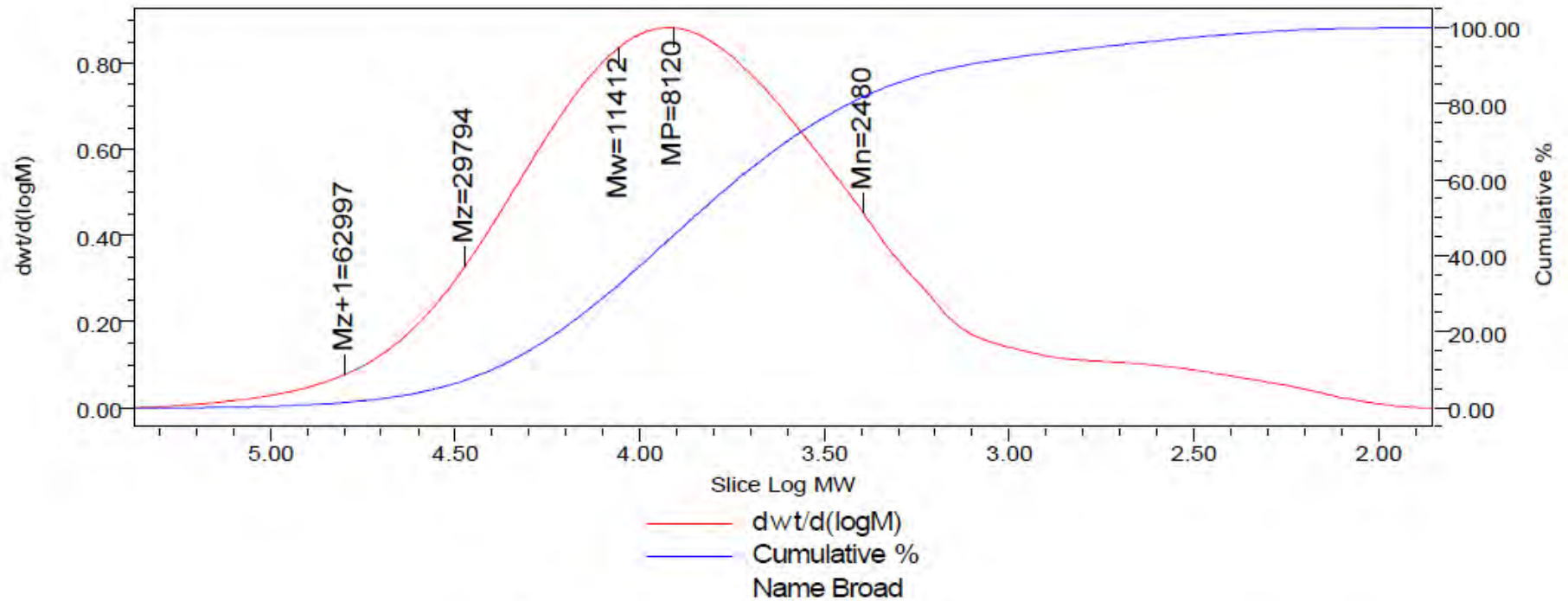
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี



GPC Results / Process Channel ver 1
Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1	Broad	16.290	100.00	4751	7995	5533	14858	26723	1.682922	12099625	77238

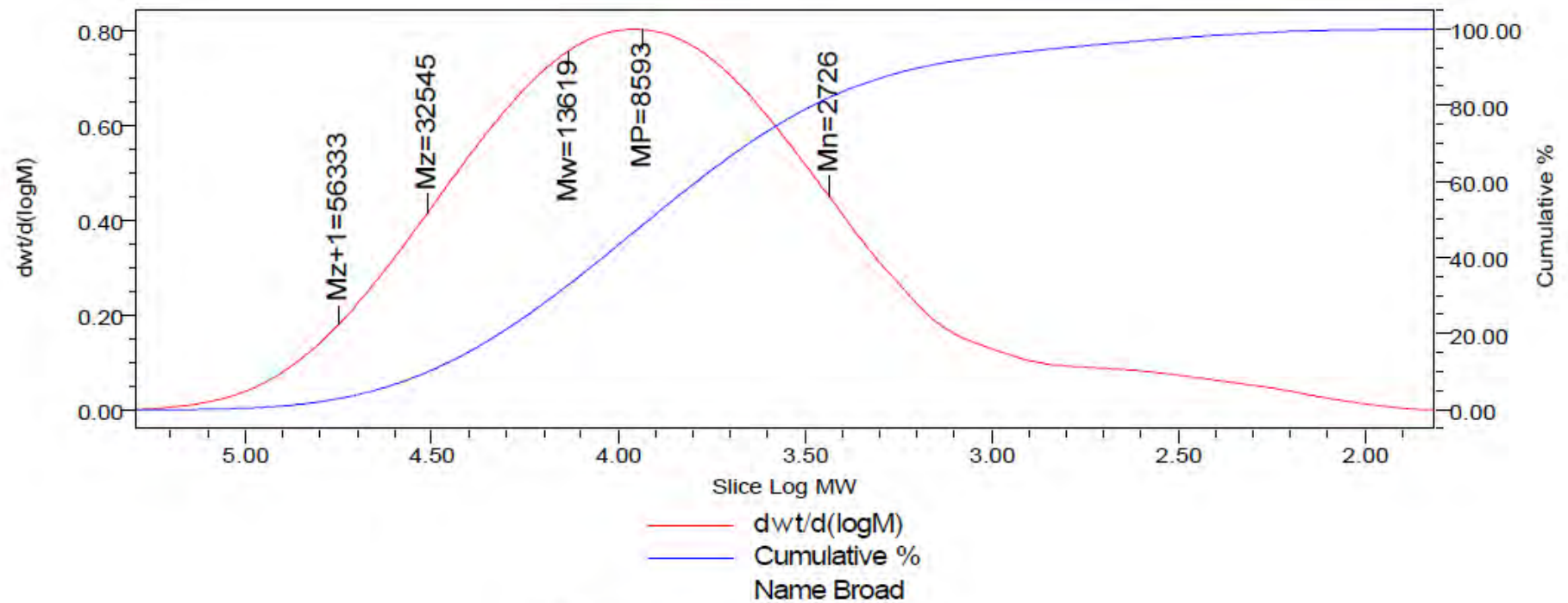
รูปที่ ก-14 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.2 entry 4)



GPC Results / Process Channel ver 1
Processed Channel Descr.:

	Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1	Broad	15.690	100.00	2480	11412	8120	29794	62997	4.602208	52768003	212725

รูปที่ ก-15 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.3 entry 2)

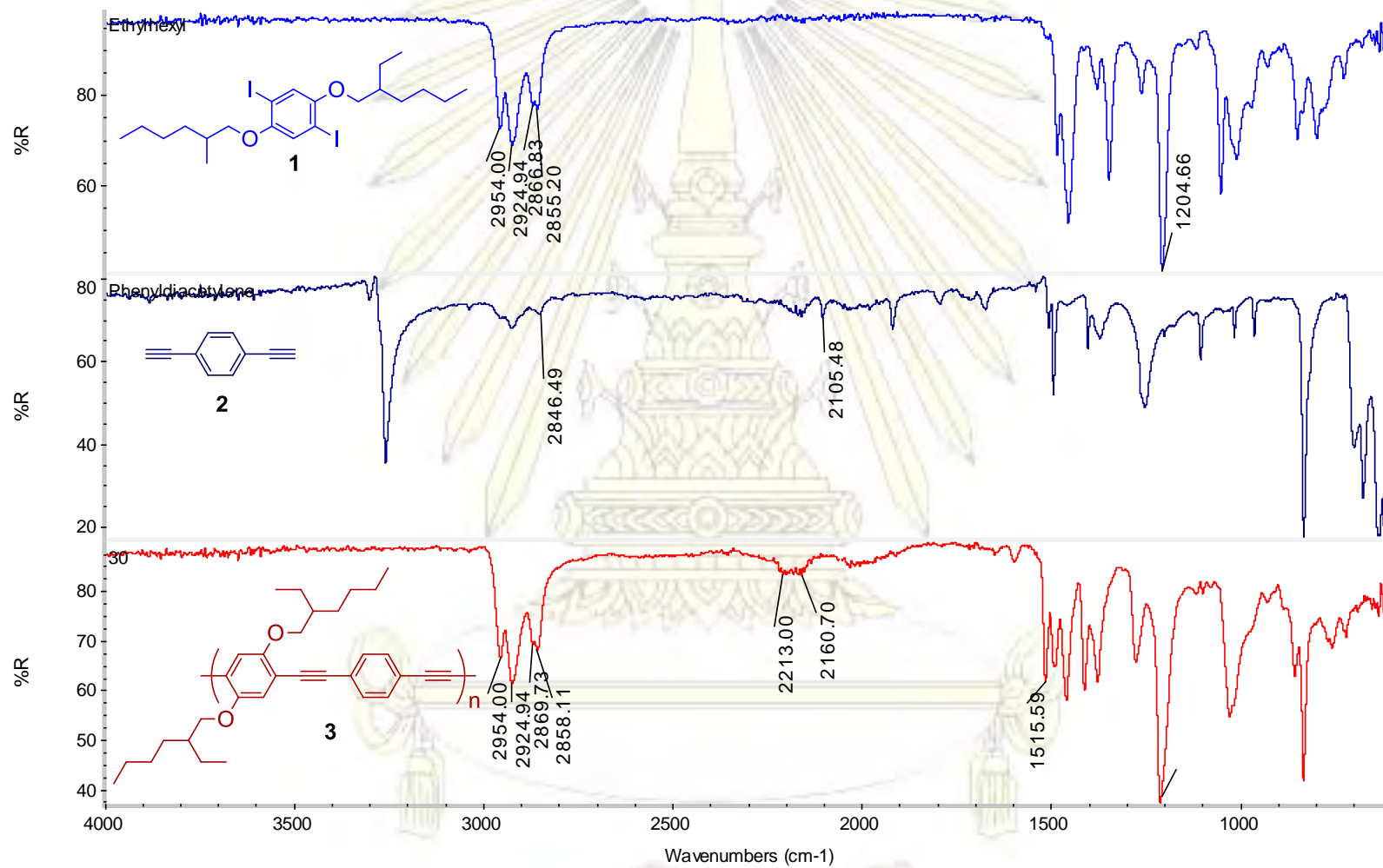


GPC Results / Process Channel ver 1
 Processed Channel Descr.:

Peak Name	Retention Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (μV)
1 Broad	15.600	100.00	2726	13619	8593	32545	56333	4.996567	56789802	207863

รูปที่ ก-16 แสดงข้อมูล GPC ของสาร 3 (ตารางที่ 3.3 entry 3)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 คณะวิทยาศาสตร์
 ภาควิชาเคมี



รูปที่ ก-17 แสดงสเปกตรัม IR ของสาร 1,2 และ 3

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวพิชชาพร จำรัสบุญ เกิดเมื่อวันที่ 21 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสุรนารีวิทยา จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีการศึกษา 2554 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 146/73 หมู่ 3 ตำบลลาดบัวขาว อำเภอสีคิ้ว จังหวัดนครราชสีมา รหัสไปรษณีย์ 30140 อีเมล piicha.kh@gmail.com



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย