



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ที่มี 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนเป็นส่วนประกอบผ่านปฏิกิริยาซี-เอชอะริลเลชัน

Synthesis of Conjugated Copolymers using
3,4-Ethylenedioxythiophene via Direct C-H Arylation

ชื่อนิสิต นายธณัช ดิยะสกุลชัย

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ที่มี 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนเป็น
ส่วนประกอบผ่านปฏิกิริยาซี-เอชอะริลเลชั่น

Synthesis of Conjugated Copolymers using
3,4-Ethylenedioxythiophene via Direct C-H Arylation

โดย
นายธณัช ตริยะสกุลชัย

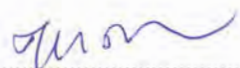
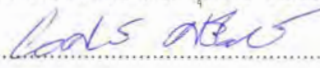
รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2559

โครงการ การสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ที่มี 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนเป็น
ส่วนประกอบผ่านปฏิกิริยาซี-เอซอะริลเลชัน

โดย นายธณัช ตริยะสกุลชัย

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ศุภสร วนิชเวชารุ่งเรือง)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์)
..... อ.อรุณศิริ..... อ.วิทวัส..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรุณศิริ ชิตางกูร)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

Project Title Synthesis of Conjugated Copolymers using 3,4-Ethylenedioxythiophene via Direct C-H Arylation

Name Mr. Thanat Tiyasakulchai Student ID 5633079023

Advisor Name Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.

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

Abstract

Direct C-H arylation polymerization was one of the methods for the preparation of conjugated polymers. Unlike other palladium-catalyzed cross-coupling reactions, this reaction can form C-C bond between an arene and an aryl halide, circumventing the preparation through organometallic intermediates. The reaction provided convenience, and decreasing steps for synthesis of conjugated polymers. In this work, several monomers for polymer synthesis were made. For example, 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB) was prepared in 37 %yield from substitution of octyl bromide and 2,5-dibromobenzene-1,4-diol. Compounds 3,4-ethylenedioxythiophene-methanol (EDTM) (6.3 %yield) and 3,4-ethylenedioxythiophene-methyl *tert*-butyldimethyl silyl ether (EDTM-TBS) (3.5 %yield) were also prepared through 5 and 6 synthetic steps, respectively. Then, using direct C-H arylation polymerization, three new conjugated copolymers were synthesized from DBOB and three thiophene derivatives: EDOT, EDTM, and EDTM-TBS. The last pair gave the highest amount of copolymer up to 68.5 %yield. Analysis from several techniques showed that the product from the last pair was an alternating copolymer with approximate molecular mass of 2798 and $\lambda_{\text{max}} = 417$ nm in UV-Visible absorption.

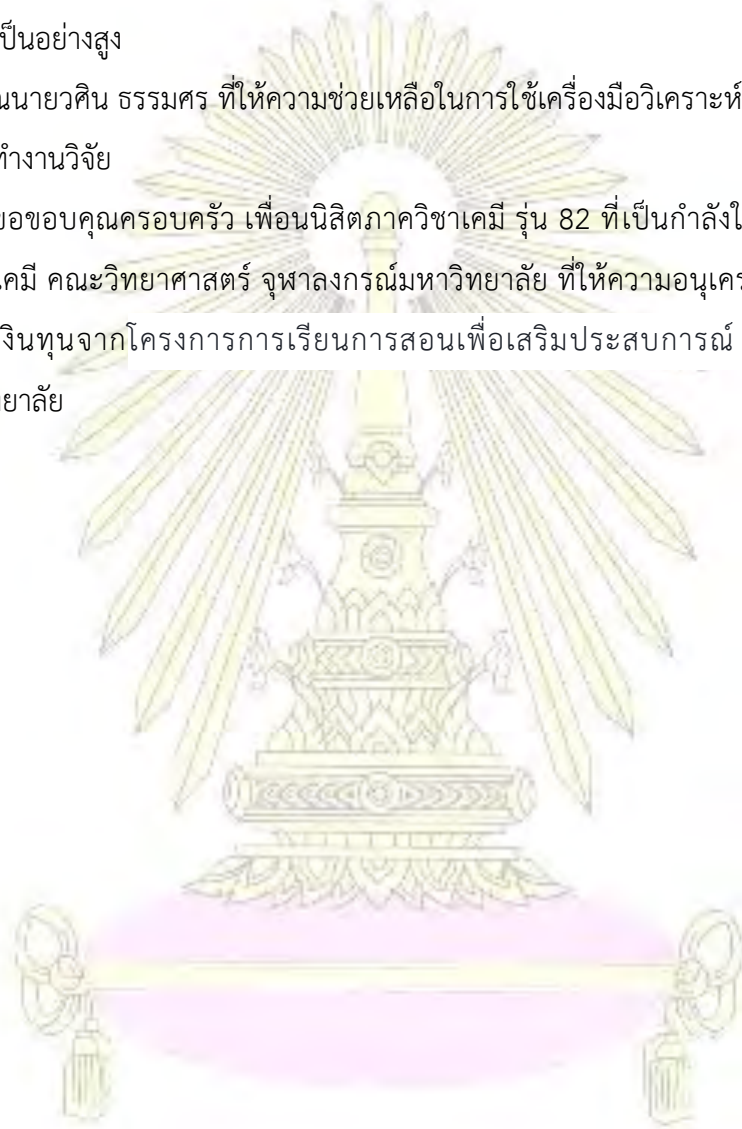
keywords: direct C-H arylation polymerization, conjugated copolymers, C-C bond coupling

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยที่กรุณาให้คำแนะนำ ปรึกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ มาโดยตลอดด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดี ผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณนายวศิน ธรรมศร ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ให้คำแนะนำ และปรึกษาในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัว เพื่อนนิสิตภาควิชาเคมี รุ่น 82 ที่เป็นกำลังใจในการทำงานวิจัย ขอคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำงานวิจัย และเงินทุนจากโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.1.1 คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymers)	1
1.1.2 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์	2
1.1.3 ปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	5
1.1.4 กลไกในการเกิดปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	5
1.1.4.1 กลไกของปฏิกิริยา cross-coupling ที่ใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	5
1.1.4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Concerted metalation-deprotonation (CMD)	6
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	11
บทที่ 2 การทดลอง	12
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์	12
2.2 สารเคมี	12
2.3 วิธีการทดลอง	13
2.3.1 การสังเคราะห์ diethyl thiodiglycolate (1)	13
2.3.2 การสังเคราะห์ diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (2)	13
2.3.3 การสังเคราะห์ diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (3)	14
2.3.4 การสังเคราะห์ 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid (4)	15
2.3.5 การสังเคราะห์ 3,4-ethylenedioxythiophene-methanol (EDTM)	15

2.3.6 การสังเคราะห์ 3,4-ethylenedioxythiophene-methyl <i>tert</i> -butyldimethylsilyl ether (EDTM-TBS)	16
2.3.7 การสังเคราะห์ 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB)	16
2.3.8 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	17
2.3.9 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 6 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	18
2.3.10 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 7 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	18
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	20
3.1 การสังเคราะห์มอนอเมอร์	20
3.1.1 diethyl thiodiglycolate (1)	20
3.1.2 diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (2)	21
3.1.3 diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylate (3)	22
3.1.4 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid (4)	26
3.1.5 3,4-ethylenedioxythiophene methanol (EDTM)	27
3.1.6 3,4-ethylenedioxythiophene methyl <i>tert</i> -butyldimethylsilyl Ether (EDTM-TBS)	28
3.1.7 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB)	29
3.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์	29
3.2.1 พอลิเมอร์ 5	29
3.2.2 พอลิเมอร์ 6	31
3.2.3 พอลิเมอร์ 7	33
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	35
เอกสารอ้างอิง	38
ภาคผนวก	42
ประวัติผู้วิจัย	63

สารบัญตาราง

ตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 การสังเคราะห์สาร 3 ในภาวะต่าง ๆ

24



สารบัญรูป

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 1.1 ตัวอย่างคอนจูเกตพอลิเมอร์ต่าง ๆ	1
รูปที่ 1.2 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์	2
รูปที่ 1.3 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Heck polycondensation	2
รูปที่ 1.4 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Kumada polycondensation	3
รูปที่ 1.5 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Negishi polycondensation	3
รูปที่ 1.6 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Suzuki polycondensation	3
รูปที่ 1.7 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Stille polycondensation	4
รูปที่ 1.8 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Sonogashira polycondensation	4
รูปที่ 1.9 แสดงกลไกของปฏิกิริยา cross-coupling ที่ใช้โลหะอินทรีย์เป็นสารตั้งต้นและแพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	6
รูปที่ 1.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยา direct C-H arylation	7
รูปที่ 1.11 การสังเคราะห์ oligo(3-alkylthiophene) ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation	8
รูปที่ 1.12 การสังเคราะห์ poly(3-hexylthiophene) ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation	8
รูปที่ 1.13 การสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ของ CPDT ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation	9
รูปที่ 1.14 การสังเคราะห์ poly(ProDOT-EDOT) ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation	9
รูปที่ 1.15 การสังเคราะห์ PProDOT และ PEDOT ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation	10
รูปที่ 1.16 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ EDOT และ 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation	10
รูปที่ 1.17 แสดงโครงสร้างของ DBOB, EDTM และ EDTM-TBS	11
รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์สาร 1	20
รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double S_N2 บน ethyl chloroacetate	20
รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์สาร 2	21
รูปที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Hinsberg reaction	21
รูปที่ 3.5 การสังเคราะห์สาร	22
รูปที่ 3.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double S_N2 บน epichlorohydrin	22
รูปที่ 3.7 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 3	23
รูปที่ 3.8 กลไกการเกิด glycerol จาก epichlorohydrin	25
รูปที่ 3.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา double S_N2 บน epichlorohydrin	25
รูปที่ 3.10 การสังเคราะห์สาร 4	26

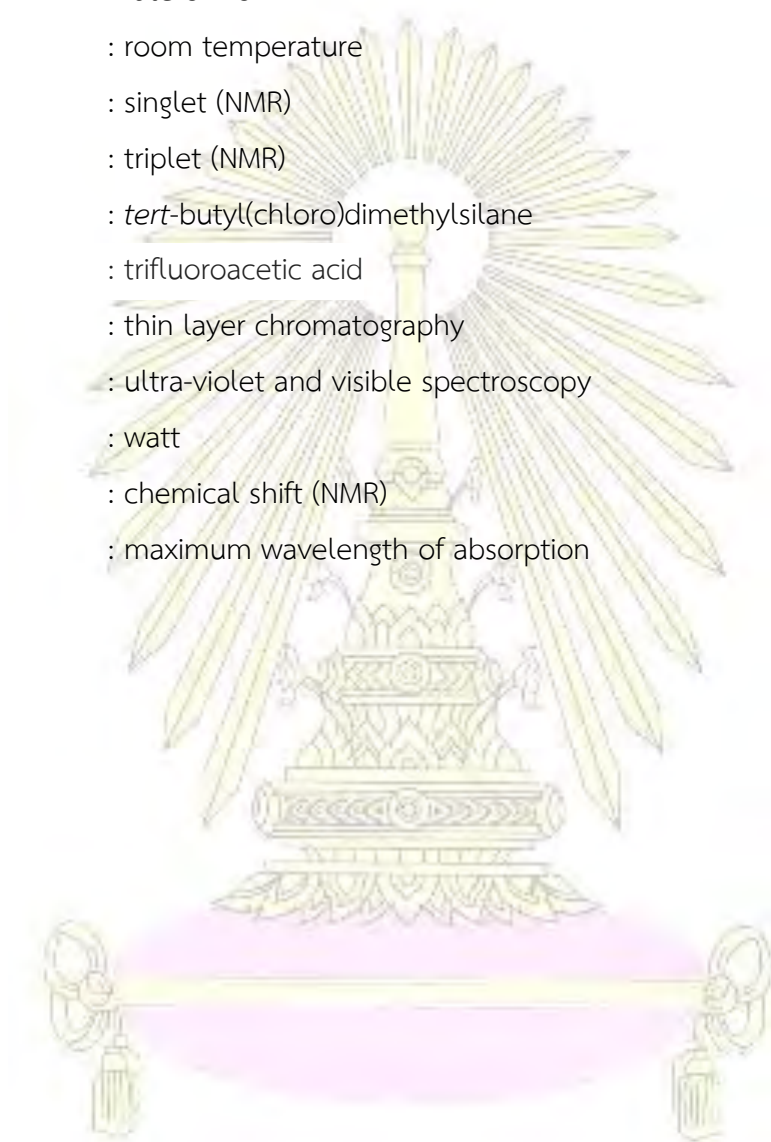
รูปที่ 3.11 แสดงตำแหน่งโปรตอนตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 4	26
รูปที่ 3.12 การสังเคราะห์ EDTM	27
รูปที่ 3.13 แสดงตำแหน่งโปรตอนตำแหน่งต่าง ๆ ของ EDTM	27
รูปที่ 3.14 การสังเคราะห์สาร EDTM-TBS	28
รูปที่ 3.15 แสดงตำแหน่งโปรตอนตำแหน่งต่าง ๆ ของ EDTM-TBS	28
รูปที่ 3.16 การสังเคราะห์ 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB)	29
รูปที่ 3.17 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	29
รูปที่ 3.18 แสดงตำแหน่งโปรตอนของพอลิเมอร์ 5	30
รูปที่ 3.19 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 6 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	31
รูปที่ 3.20 แสดงตำแหน่งโปรตอนของพอลิเมอร์ 6	32
รูปที่ 3.21 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 7 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization	33
รูปที่ 3.22 แสดงตำแหน่งโปรตอนของพอลิเมอร์ 7	34
รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ EDTM และ EDTM-TBS	35
รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5, 6, 7	36



สัญลักษณ์และคำย่อ

ACN	: acetonitrile
br	: broad (NMR)
cm ⁻¹	: unit of wavenumber (IR)
¹³ C NMR	: carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy
°C	: degree Celsius
CDCl ₃	: deuterated chloroform
CMD	: concerted metalation-deprotonation
d	: doublet (NMR)
DBOB	: 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene
DBU	: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DMA	: <i>N,N</i> -dimethylacetamide
DMF	: <i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO- <i>d</i> ₆	: hexadeuterated dimethyl sulfoxide
EDOT	: 3,4-ethylenedioxythiophene
EDTM	: 3,4-ethylenedioxythiophene-methanol
EDTM-TBS	: 3,4-ethylenedioxythiophene-methyl <i>tert</i> -butyldimethylsilyl ether
EtOAc	: ethyl acetate
g	: gram
¹ H NMR	: proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
h	: hour
IR	: infrared spectroscopy
m	: multiplet (NMR)
min	: minute
mL	: milliliter
M	: molar
mmol	: millimole
m.p.	: melting point
MeOH	: methanol
MS	: mass spectrometry

MW	: microwave
m/z	: mass per charge ratio
nm	: nanometer
ppm	: parts per million
q	: quartet (NMR)
R _f	: rate of flow
rt	: room temperature
s	: singlet (NMR)
t	: triplet (NMR)
TBSCl	: <i>tert</i> -butyl(chloro)dimethylsilane
TFA	: trifluoroacetic acid
TLC	: thin layer chromatography
UV-Vis	: ultra-violet and visible spectroscopy
W	: watt
δ	: chemical shift (NMR)
λ _{max}	: maximum wavelength of absorption



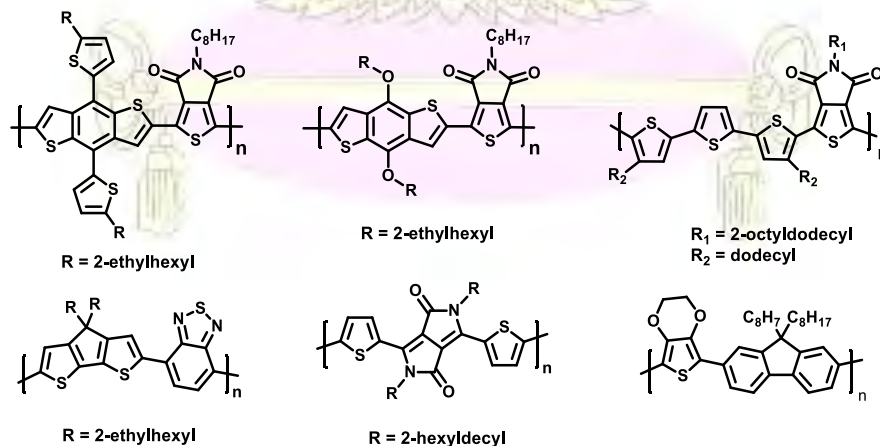
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

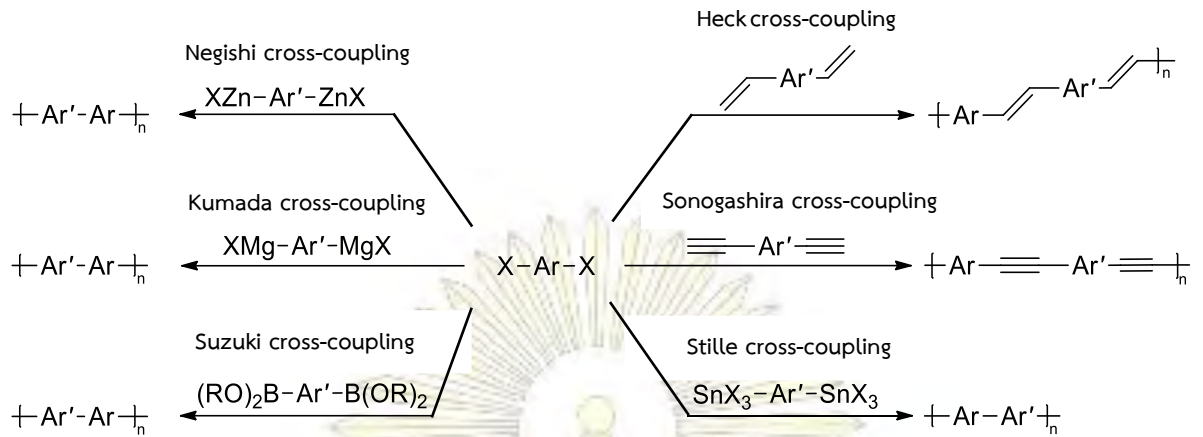
1.1.1 คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymers)

คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymers) เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยระบบพายคอนจูเกต (π -conjugated system) ในสายหลักของพอลิเมอร์ (backbone) ซึ่งมีสมบัติเฉพาะตัวคืออิเล็กตรอนภายในระบบคอนจูเกตสามารถถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่ไปในสายหลักของพอลิเมอร์ ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ และมีสมบัติที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ นอกจากนี้คอนจูเกตพอลิเมอร์ยังสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้จึงทำให้ง่ายต่อการทำเป็นแผ่นฟิล์มที่บางและโปร่งแสง ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงสามารถนำคอนจูเกตพอลิเมอร์ไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็น เซลล์แสงอาทิตย์ (photovoltaic cells)^{1,2}, ทรานซิสเตอร์ (transistors)^{3,4}, หลอด Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)⁵, อุปกรณ์หน่วยความจำ (memory devices)^{6,7}, และในเทคโนโลยีการตรวจจับ (sensing technologies)⁸⁻¹¹ สายหลักของคอนจูเกตพอลิเมอร์มักจะเป็นสารกลุ่มแอโรมาติกที่มีการต่อหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donating groups) หรือหมู่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing groups) ต่าง ๆ เพื่อเป็นการปรับให้คอนจูเกตพอลิเมอร์มีสมบัติเชิงแสง, การนำไฟฟ้า, และกายภาพที่เหมาะสมกับนำไปใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แต่ละประเภท¹² คอนจูเกตพอลิเมอร์มักมีหมู่แทนที่เป็นสายโซ่ด้านข้าง (side-chains) เป็นหมู่แอลคิลสายยาว ๆ (long chain alkyl group) ทำหน้าที่ในการเพิ่มความสามารถในการละลาย คอนจูเกตพอลิเมอร์ที่นิยมศึกษามากกลุ่มหนึ่งเป็นสารอนุพันธ์ของไทโอฟีนเนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรต่อสภาวะแวดล้อมสูง¹³



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างคอนจูเกตพอลิเมอร์ต่าง ๆ

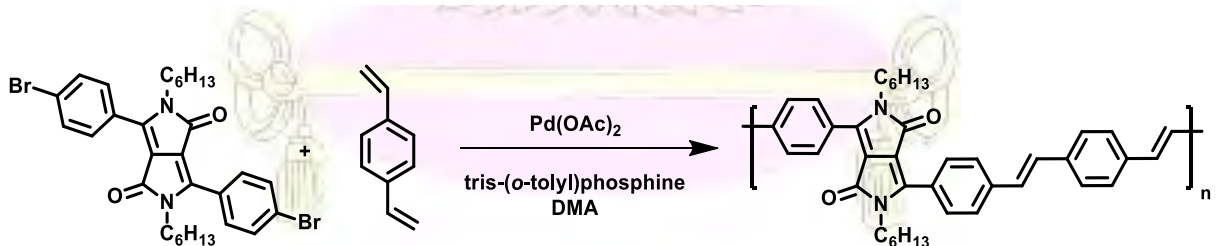
1.1.2 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์



รูปที่ 1.2 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์

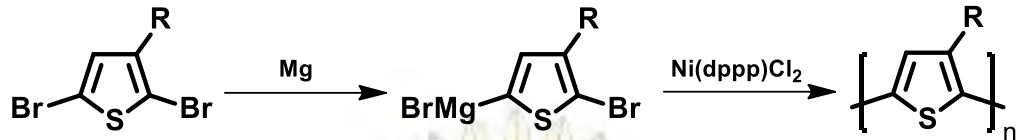
ปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์คือปฏิกิริยา cross-coupling ของพันธะ C-C ระหว่าง sp^2 หรือ sp ไฮบริดเซชันของคาร์บอนอะตอมโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของแพลลาเดียม (palladium-catalyzed cross-coupling) หรือนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (nickel-catalyzed cross-coupling) โดยสารตั้งต้นเป็นสารจำพวกแฮริสไฮไลต์กับสารประกอบโลหะอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ปฏิกิริยานี้ได้รับความนิยมอย่างมากทั้งในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ทั่วไปและคอนจูเกตพอลิเมอร์เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ง่ายไม่ซับซ้อน สามารถให้พอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่ และให้ %yield ที่สูง ตัวอย่างของปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ (รูปที่ 1.2) เช่น

ปฏิกิริยา Heck polycondensation เป็นปฏิกิริยาการ cross-coupling ระหว่างสารประกอบแฮริสไฮไลต์กับสารประกอบแอลคีน (alkenes) โดยใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา¹⁴



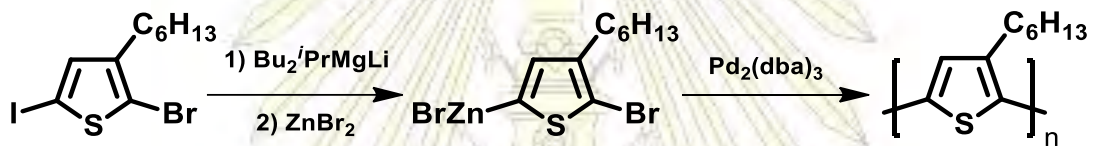
รูปที่ 1.3 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Heck polycondensation

ปฏิกิริยา Kumada polycondensation เป็นปฏิกิริยาการ cross-coupling ของสารประกอบแฮโรไลต์กับสารประกอบออร์แกนแมกนีเซียม (organomagnesium compounds) โดยใช้แพลลาเดียมหรือนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา¹⁵



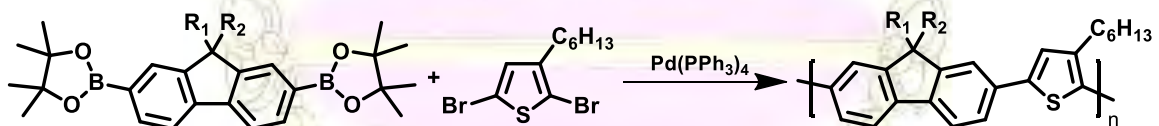
รูปที่ 1.4 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Kumada polycondensation

ปฏิกิริยา Negishi polycondensation เป็นปฏิกิริยาการ cross-coupling ของสารประกอบแฮโรไลต์กับสารประกอบออร์แกนซิงค์ (organozinc compounds) โดยใช้แพลลาเดียมหรือนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา¹⁶



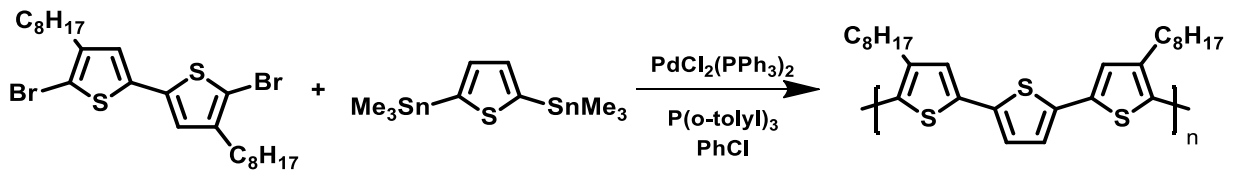
รูปที่ 1.5 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Negishi polycondensation

ปฏิกิริยา Suzuki polycondensation เป็นปฏิกิริยาการ cross-coupling ของสารประกอบแฮโรไลต์กับสารประกอบออร์แกนโบรอน (organoboron compounds) โดยใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา¹⁷



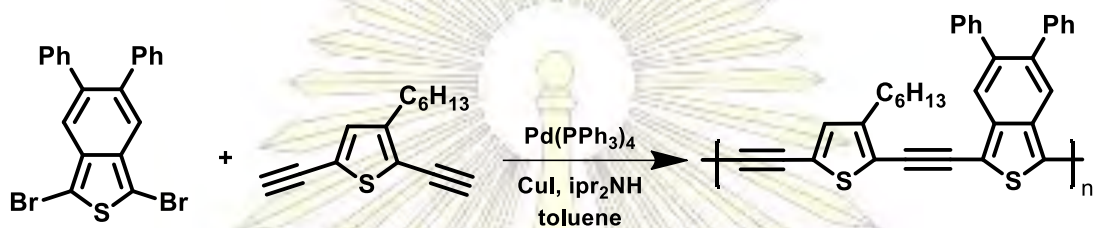
รูปที่ 1.6 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Suzuki polycondensation

ปฏิกิริยา Stille polycondensation เป็นปฏิกิริยาการ cross-coupling ของสารประกอบแฮโรไลต์กับสารประกอบออร์แกนทิน (organotin compounds) โดยใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา¹⁸



รูปที่ 1.7 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Stille polycondensation

ปฏิกิริยา Sonogashira polycondensation เป็นปฏิกิริยาการ cross-coupling ของสารประกอบ แอลริลเฮไลด์กับสารประกอบแอลไคน์ (alkynes) โดยใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา¹⁹



รูปที่ 1.8 ตัวอย่างการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Sonogashira polycondensation

แม้ว่าปฏิกิริยาที่กล่าวมาเหล่านี้จะสามารถให้พอลิเมอร์ตามที่ต้องการที่มีมวลโมเลกุลสูง แต่ปฏิกิริยาเหล่านี้ก็ยังมีข้อจำกัดอยู่มากดังเช่น ในปฏิกิริยา Heck polycondensation จำเป็นจะต้องใช้สารประกอบแอลคีนในการทำปฏิกิริยาเท่านั้น ในปฏิกิริยา Sonogashira polycondensation จำเป็นจะต้องใช้สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันแอลไคน์ทั้งสองข้างซึ่งสารที่มีหมู่ฟังก์ชันแบบนี้หาและสังเคราะห์ได้ยากมาก ทั้งปฏิกิริยา Heck และ Sonogashira polycondensation จึงมีข้อจำกัดในเรื่องของความหลากหลายในการเลือกมอนอเมอร์มาสังเคราะห์เป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์

ในปฏิกิริยา Kumada และ Negishi polycondensation มอนอเมอร์ที่นำมาทำปฏิกิริยาคือสารประกอบออร์แกโนแมกนีเซียม และออร์แกโนซิงค์ซึ่งสารทั้งสองชนิดนี้มีความไวต่อความชื้นสูงมาก ทำให้ขณะทำปฏิกิริยาจำเป็น จะต้องมีการควบคุมความชื้น และใช้ความระมัดระวังสูงยากต่อการควบคุม

ในปฏิกิริยา Suzuki polycondensation จำเป็นจะต้องใช้ตัวทำละลายสองเฟสคือ ตัวทำละลายอินทรีย์กับน้ำเนื่องมาจากมอนอเมอร์ที่เป็นสารแอลริลเฮไลด์จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ส่วนมอนอเมอร์ที่เป็นสารประกอบออร์แกโนโบรอนจะทำปฏิกิริยาในภาวะเบสในรูปของโบเรตที่จะละลายในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ เมื่อพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์จะลดลง และอาจเกิดการตกตะกอนทำให้พอลิเมอร์ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้อีก ดังนั้นพอลิเมอร์ที่ได้จะมี %yield และมวลโมเลกุลที่ต่ำ²⁰ ซึ่งจะมีประสิทธิภาพของระบบคอนจูเกตต่ำด้วย นอกจากนี้สารประกอบโบรอนสังเคราะห์ได้ยากและมักมีราคาแพง

ในปฏิกิริยา Stille polycondensation จะต้องใช้มอนอเมอร์ชนิดหนึ่งเป็นสารประกอบออร์แกนอโนทินในการทำปฏิกิริยาร่วมกับแอริลเฮไลด์ สารประกอบออร์แกนอโนทินนี้สามารถเตรียมได้ผ่าน chlorotrialkylstannane ซึ่งรีเอเจนต์เหล่านี้เป็นพิษสูงต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) ของปฏิกิริยา Stille polycondensation ก็ยังเป็นสารประกอบออร์แกนอโนทินที่มีความเป็นพิษสูงทำให้การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรมจะต้องใช้งบประมาณสูงในการกำจัดของเสียที่เป็นพิษ นอกจากนี้สารประกอบออร์แกนอโนทินยังไม่เสถียรในคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่ใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสคงที่ทำให้การแยกมอนอเมอร์ที่เป็นสารประกอบออร์แกนอโนทินให้บริสุทธิ์นั้นทำได้ยากมาก²⁰

1.1.3 ปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization

ด้วยข้อเสียที่กล่าวมาข้างต้นทำให้การสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยา cross-coupling ของโลหะอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ยังมีข้อจำกัดและความไม่สะดวกอยู่มาก และที่สำคัญจะต้องเพิ่มขั้นตอนการสังเคราะห์สารโลหะอินทรีย์ขึ้นมาอีก ซึ่งการใช้ปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization สามารถแก้ปัญหาเหล่านี้ได้

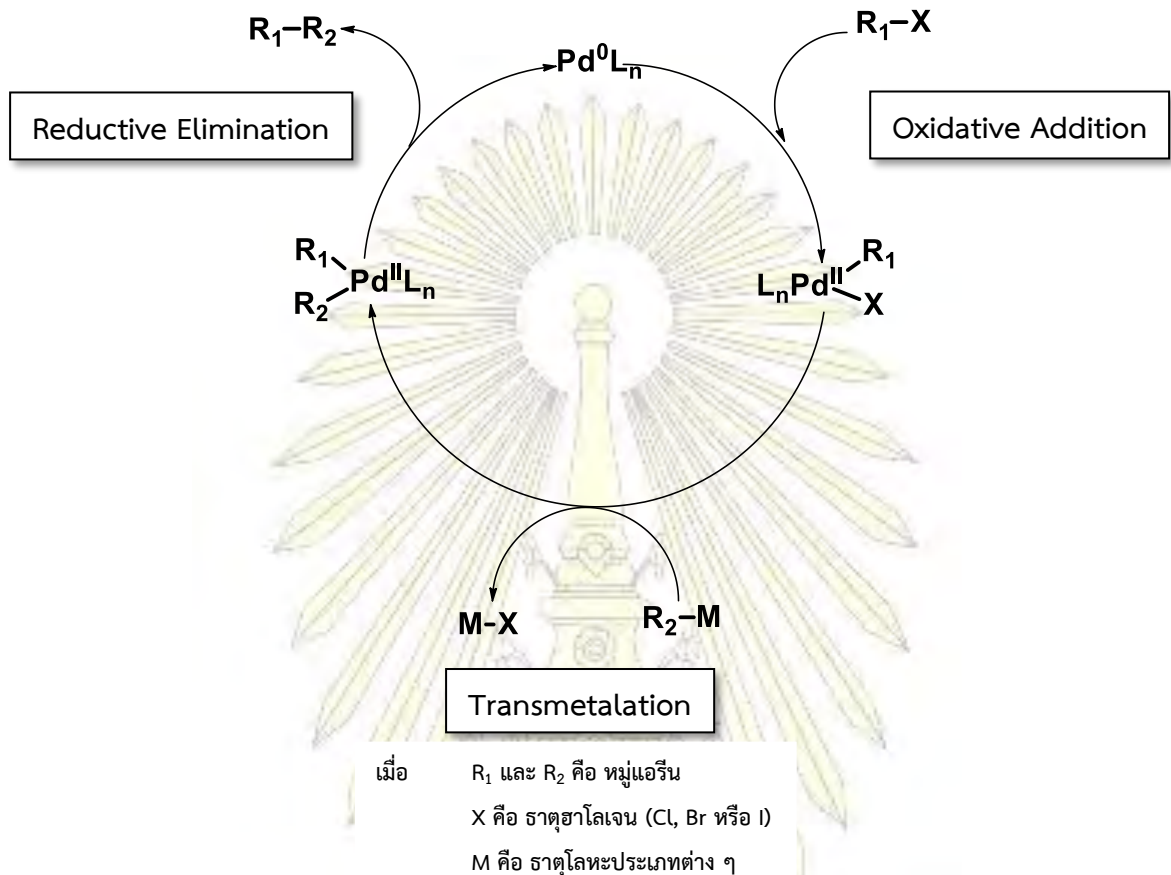
ปฏิกิริยา direct C-H arylation เป็นปฏิกิริยา cross-coupling ของสารประกอบแอริลเฮไลด์และสารประกอบแอริลโดยใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยานี้สามารถเกิดการสร้างพันธะ C-C ขึ้นแทนพันธะ C-H ของสารประกอบแอริลได้โดยตรงโดยไม่ต้องนำสารประกอบแอริลมาสังเคราะห์เป็นสารโลหะอินทรีย์ก่อน ทำให้สะดวกต่อการทำปฏิกิริยาและยังสามารถลดขั้นตอนในการสังเคราะห์ลง ช่วยลดค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ และไม่สร้างผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยข้อดีของปฏิกิริยานี้ที่เหนือกว่าปฏิกิริยาอื่น ๆ ก่อนหน้านี้ทำให้ ปฏิกิริยา direct C-H arylation เป็นที่สนใจและมีผู้นำมาใช้ในขอบข่ายงานของการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์มากขึ้น

1.1.4 กลไกในการเกิดปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization

1.1.4.1 กลไกของปฏิกิริยา cross-coupling ที่ใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยา cross-coupling ทั่วไปที่ใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารตั้งต้นหนึ่งเป็นสารโลหะอินทรีย์จะมีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาดังที่แสดงในรูปที่ 1.9 ขั้นแรกคือการเกิดปฏิกิริยา oxidative addition ของ Pd(0) (PdL_n) บนสารประกอบแอโรมาติกที่มีสมบัติเป็นอิเล็กโตรฟิลิก (R_1-X) โดยเกิดเป็นอินเทอร์มีเดียท L_nR_1PdX เมื่อ X คือ ฮาโลเจน (เช่น Cl, Br, I) ขั้นนี้มักจะเป็นขั้นที่ช้าที่สุดและคือขั้นกำหนดปฏิกิริยา (ยกเว้นปฏิกิริยา Stille polycondensation ที่มักจะเป็นขั้น Transmetalation¹⁸) จากนั้นอินเทอร์มีเดียทของ Pd(II) จะเกิดปฏิกิริยาและเปลี่ยนพันธะโลหะกับสารประกอบโลหะอินทรีย์ของแอริลที่มีสมบัติเป็นนิวคลีโอฟิลิก (R_2-M) เรียกขั้นตอนนี้ว่า Transmetalation เกิดการย้ายหมู่แอริล (R_2-)

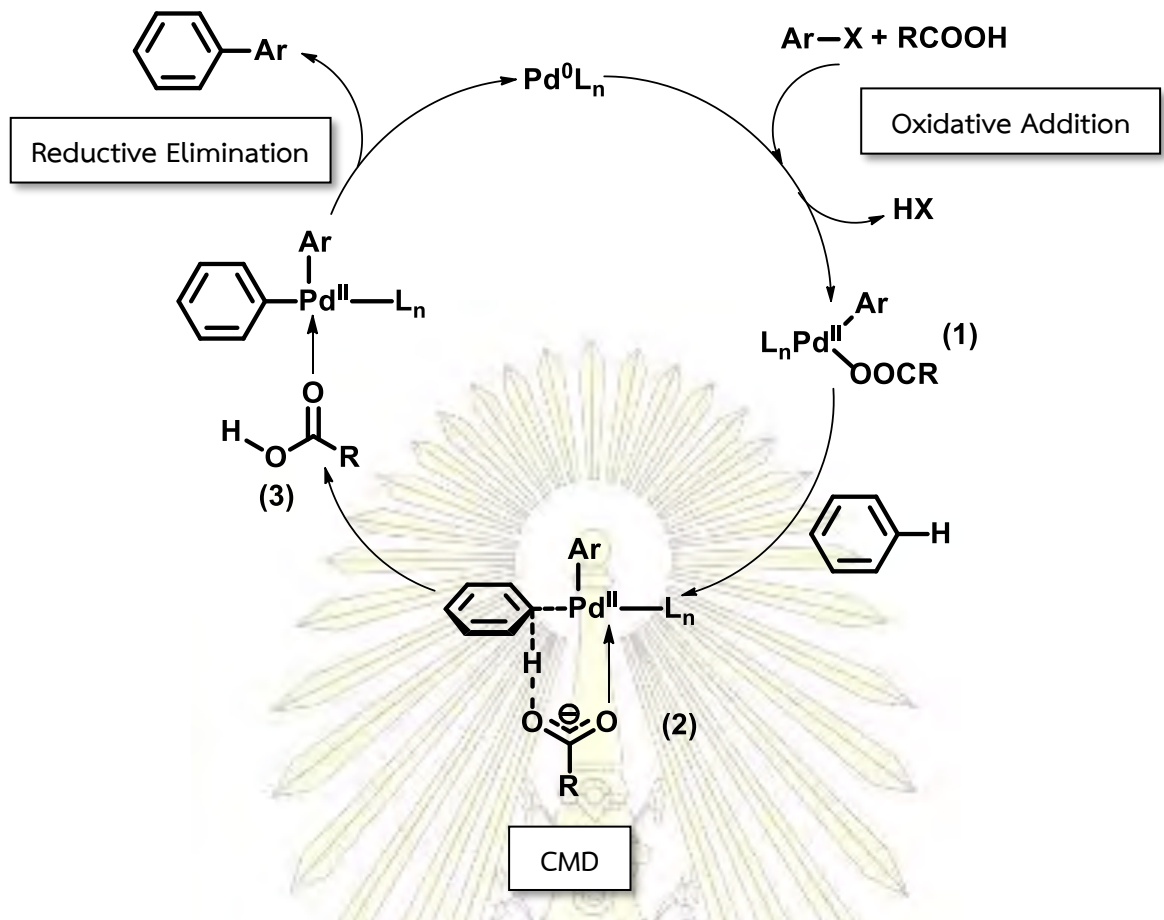
มาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมไดอินเทอร์มีเดียท $L_nR_1PdR_2$ พร้อมกับกำจัด X ออกไปในรูปสารประกอบ M-X ขั้นสุดท้ายคือ Reductive elimination ได้ผลิตภัณฑ์ R_1-R_2 และได้สารประกอบ Pd(0) คืนมาที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อในรอบใหม่ได้²¹



รูปที่ 1.9 แสดงกลไกของปฏิกิริยา cross-coupling ที่ใช้โลหะอินทรีย์เป็นสารตั้งต้น และแพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1.4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Concerted metalation-deprotonation (CMD)

ปฏิกิริยา direct C-H arylation มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คล้ายกับปฏิกิริยา cross-coupling ทว่าไปแตกต่างที่ขั้นที่สองปฏิกิริยา direct C-H arylation จะไม่เกิดปฏิกิริยาผ่านขั้น Transmetalation เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาไม่ใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ ในขั้นตอนนี้จะเกิดผ่านกลไกที่เรียกว่า concerted metalation-deprotonation (CMD) ซึ่งเป็นกลไกที่ถูกเสนอโดย Fagnou และ Lafrance²² โดยศึกษาปฏิกิริยา direct C-H arylation ของเบนซีน (benzene) กับฟีนิลโบรมไนด์ (phenyl bromide) ใช้ $Pd(OAc)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีการใส่ pivalic acid เป็น additive



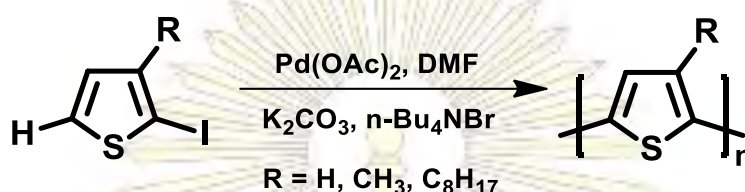
เมื่อ Ar คือ หมู่แอริลจากสารประกอบแอริลเฮไลด์
X คือ ฮาตูลาโลเจน

รูปที่ 1.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยา direct C-H arylation

โดยคาดว่าหลังจากเกิดปฏิกิริยา oxidative addition สารเชิงซ้อนของแพลลาเดียม (1) จะเข้าทำปฏิกิริยากับฟีนิลโบรไมด์เกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated Complex) (2) โดยมีคาร์บอกซิเลท (หรือคาร์บอเนต) ทำหน้าที่ช่วยในการ stabilize แพลลาเดียมให้เสถียร ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนสำคัญที่ทำให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้ จากนั้นคาร์บอกซิเลทจะดึงไฮโดรเจนออกจากสารประกอบแอริลเกิดเป็นอินเทอร์มีเดียท (3) หลังจากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยา Reductive elimination เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ดังรูปที่ 1.10 จากการค้นพบกลไก Concerted metalation-deprotonation (CMD) ทำให้กลไกของปฏิกิริยา direct C-H arylation ต่างจากปฏิกิริยา cross-coupling ที่ใช้แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

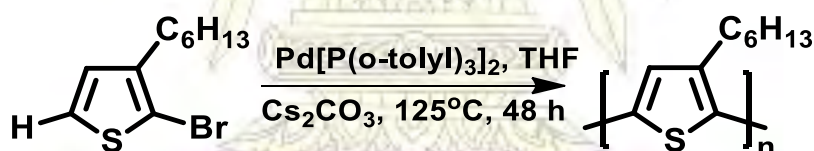
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1999 Sévignon และคณะ²³ ได้ค้นพบปฏิกิริยา direct C-H arylation โดยทำปฏิกิริยา polymerization ของ 2-iodo-3-alkylthiophene โดยใช้ Heck-type condition ใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 1.11) ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังเป็นเพียงโพลิโเมอร์ (oligomer) โดยมีผลิตภัณฑ์หนึ่งมีมวลโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวนหน่วย (number average molecular weight) หรือค่า M_n ประมาณ 3000



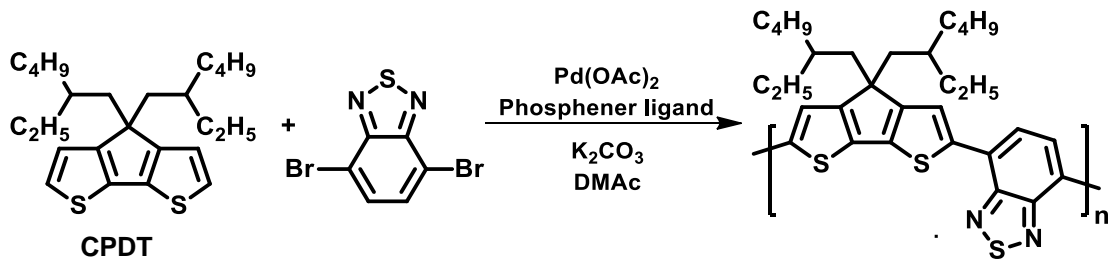
รูปที่ 1.11 การสังเคราะห์ oligo(3-alkylthiophene) ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation

ในปี ค.ศ. 2010 Wang และคณะ²⁴ ได้ประสบความสำเร็จในการทำปฏิกิริยา polycondensation ของ 2-bromo-3-hexylthiophene ด้วย Herrmann's catalyst และ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และให้พอลิเมอร์ที่เป็น Head-to-tail ของ poly(3-hexylthiophene) มีค่า $M_n = 15100$, และค่า polymer dispersity index (PDI) = 1.60 ซึ่งเป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์ตัวแรกที่ทำปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation ได้สำเร็จ (รูปที่ 1.12)



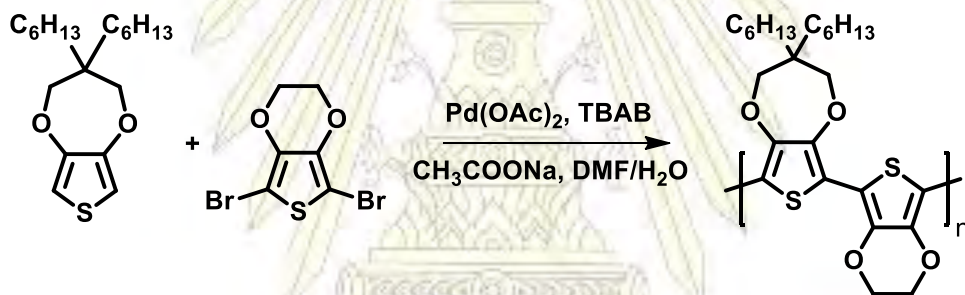
รูปที่ 1.12 การสังเคราะห์ poly(3-hexylthiophene) ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation

Kolwaski และคณะ²⁵ ได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ จาก 4,4-di(2-ethylhexyl)-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (CPDT) กับ 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (รูปที่ 1.13) พบว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใส่ phosphine ligand จะให้ขนาดของพอลิเมอร์ที่ใหญ่กว่า ซึ่งผู้วิจัยเชื่อว่าการที่ใส่ phosphine ligand อาจเกิดการ coupling กันเองของสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน ทำให้โมเลกุลมีขนาดเล็กลง



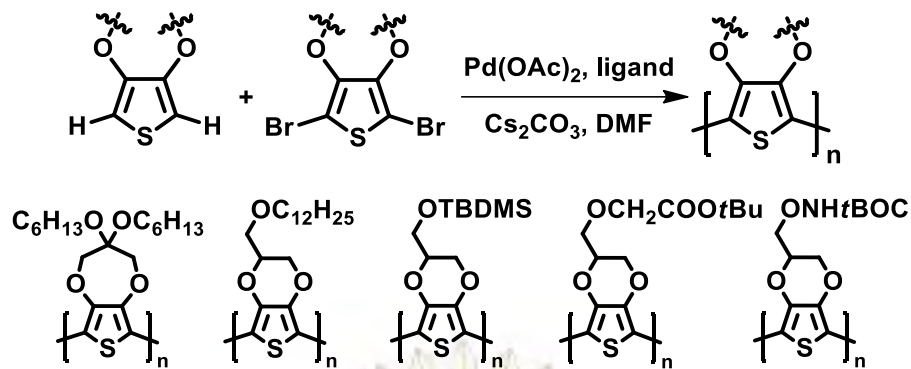
รูปที่ 1.13 การสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ของ CPDT ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation

Kumer และ Kumer²⁶ ทำการสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์จาก 3,4-propylenedioxythiophenes (ProDOT) และ 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) โดยใช้ Pd(OAc)_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้พอลิเมอร์ที่มี $M_n = 13700$ (รูปที่ 1.14) งานวิจัยนี้เป็นการนำสารกลุ่ม EDOT มาสังเคราะห์เป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา direct C-H arylation เป็นครั้งแรก ซึ่ง EDOT เป็นที่รู้จักกันว่าเป็น β -Protected arenes คือเป็นสารที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง β ทำให้สามารถป้องกันการเกิด β -defect หรือการต่อสายพอลิเมอร์บนตำแหน่ง β ของวงไทโอฟีนซึ่งจะทำให้ระบบคอนจูเกตของพอลิเมอร์ขาดตอนและสั้นลงแม้ว่าจะมีขนาดของโมเลกุลใหญ่



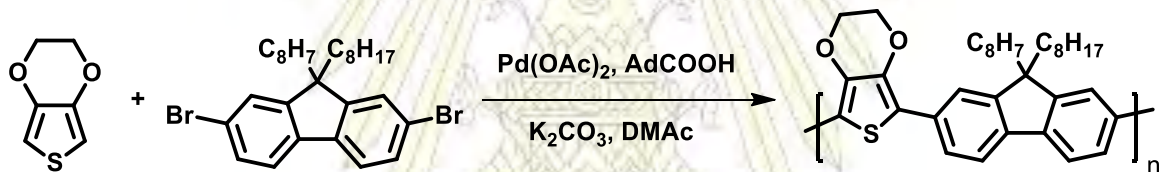
รูปที่ 1.14 การสังเคราะห์ poly(ProDOT-EDOT) ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation

ในปี ค.ศ. 2012 Yu และคณะ²⁷ ทำการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์จากอนุพันธ์ของ ProDOT) และ EDOT โดยเฉพาะในกลุ่มของ 3,4-ethylenedioxythiophene-methanol (EDTM) ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation โดยใช้ Pd(OAc)_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่พอลิเมอร์ที่ได้ยังมีมวลโมเลกุลไม่สูงมาก (M_n ประมาณ 6100-9600) (รูปที่ 1.15) ซึ่งอนุพันธ์ของ ProDOT และ EDOT เป็นสารกลุ่มที่มีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าสูง และสามารถปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันได้หลากหลายทำให้เหมาะแก่การประยุกต์ใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ



รูปที่ 1.15 การสังเคราะห์ PProDOT และ PEDOT ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation

ในปี ค.ศ. 2013 Yamazaki และคณะ²⁸ ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่าง EDOT กับ 2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene โดยใส่ additive คือ 1-adamantanecarboxylic acid (AdCOOH) ปรากฏว่าให้ขนาดของพอลิเมอร์ที่ใหญ่ขึ้น และใช้เวลาน้อยลงเมื่อเทียบกับการใช้ additive ตัวอื่น ๆ (รูปที่ 1.16) นอกจากนี้กลุ่มวิจัยเดิม²⁹ ได้พัฒนาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในกลุ่มเดียวกันนี้ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟซึ่งช่วยร่นระยะเวลาในการสังเคราะห์เหลือเพียงแค่ 30 นาที นอกจากนี้ยังได้ %yield และมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สูงขึ้นด้วย



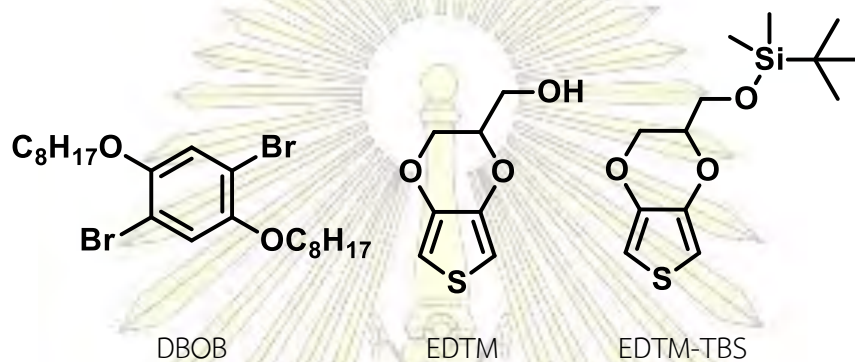
รูปที่ 1.16 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ EDOT และ 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation

ในงานวิจัยนี้ผู้ทดลองสนใจในสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ชนิดใหม่ด้วยปฏิกิริยา direct C-H arylation โดยเลือกมอนอเมอร์เป็นสารกลุ่ม EDOT และอนุพันธ์ของ EDTM เนื่องจากสารกลุ่มนี้เป็นสาร β -Protected arenes ดังที่กล่าวมาข้างต้น สามารถกำจัดปัญหาการเกิด β -defect ได้ อีกทั้งยังสามารถปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันได้หลากหลายโดยการแทนที่ไฮโดรเจนที่หมู่ไฮดรอกซีของ EDTM ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ นำตัวอย่างของ EDTM ที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันโดยการเติมหมู่ *tert*-butyldimethylsilyl ลงไปมาสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ โดยนำสารกลุ่ม EDOT เหล่านี้มาทำปฏิกิริยากับ 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene ซึ่งเป็นสารที่มีหมู่ไซข้างขนาดใหญ่ ช่วยให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถละลายได้ ผู้วิจัยคาดหวังว่าคอนจูเกตโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีสมบัติการดูดกลืนแสงที่ดี สามารถนำพอลิเมอร์ไปพัฒนาเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย

1. สังเคราะห์ 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB), 3,4-ethylenedioxy thiophene-methanol (EDTM), และ 3,4-ethylenedioxythiophene-methyl *tert*-butyldimethyl silyl ether (EDTM-TBS) (รูปที่ 1.17) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์

2. สังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ชนิดใหม่ 3 ชนิดผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation ระหว่าง DBOB กับ EDOT และอนุพันธ์ของ EDTM ทั้งสองที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 1.17 แสดงโครงสร้างของ DBOB, EDTM และ EDTM-TBS

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์

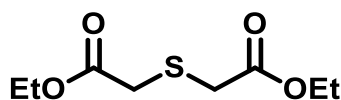
1. Rotary Evaporator (Heidolph Hei-VAP Rotary Evaporators)
2. เครื่องชั่ง (Mettler Toledo PB403-S)
3. NMR Spectrometer (Varian Mercury +400), (Bruker Avance 400)
4. UV-Visible Spectrophotometer (Agilent 8453E)
5. Fourier Transform Infrared Spectrometer (Thermo Scientific Nicolet 6700)
6. Microwave Reactor (CEM Discover Gas Addition)
7. Matrix assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry (Bruker MicroFlex MALDI-TOF)

2.2 สารเคมี

- | | |
|--|---|
| 1. acetone | 16. ethyl acetate |
| 2. acetonitrile | 17. ethyl chloroacetate |
| 3. 1-bromooctane | 18. 3,4-ethylenedioxythiophene |
| 4. cesium carbonate (Cs_2CO_3) | (EDOT) |
| 5. chloroform-d | 19. hexane |
| 6. 2,5-dibromobenzene-1,4-diol | 20. palladium(II) acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) |
| 7. 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) | 21. potassium carbonate (K_2CO_3) |
| 8. dichloromethane | 22. sodium hydroxide (NaOH) |
| 9. diethyl ether | 23. sodium metal |
| 10. diethyl oxalate | 24. sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) |
| 11. DMSO- d_6 | 25. <i>tert</i> -butyl(chloro)dimethylsilane |
| 12. <i>N,N</i> -dimethylacetamide (DMA) | 26. toluene |
| 13. <i>N,N</i> -dimethylformamide (DMF) | 27. triethylamine |
| 14. epichlorohydrin | 28. trifluoroacetic acid (TFA) |
| 15. ethanol | 29. triphenylphosphine |

2.3 วิธีการทดลอง

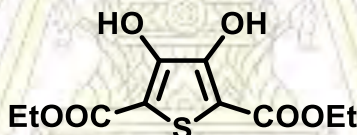
2.3.1 การสังเคราะห์ diethyl thiodiglycolate³⁰ (1)



1

ซึ่ง sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 12.01 g, 50 mmol) ละลายในน้ำ (30 mL) ซึ่ง ethyl chloroacetate (13.24 g, 55 mmol) ใส่ขวดก้นกลมใส่ acetone (50 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 (7.07 g, 62 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Mass Spectrometry

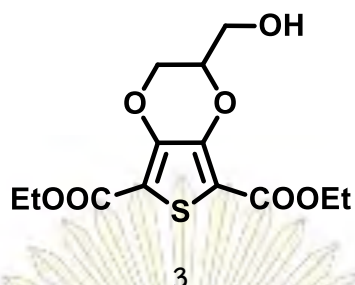
2.3.2 การสังเคราะห์ diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate³¹ (2)



2

ซึ่งโลหะโซเดียม (2.4 g, 0.21 mol) ในขวดก้นกลมละลายด้วย ethanol (7.0 mL) หยดสาร 1 (2.00 g, 0.01 mol) และ diethyl oxalate (4.5 g, 0.03 mol) ลงในสารละลายโลหะโซเดียมที่อยู่ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที แล้วตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N_2 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 6:4 hexane:EtOAc) จากนั้นใส่น้ำกลั่น (400 mL) และกรด hydrochloric เข้มข้น (15.0 mL) กรองตะกอนและล้างด้วยน้ำกลั่นจะได้ตะกอนสีขาวของสาร 2 (2.299 g, 76 %yield), m.p. 134-135 °C นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy, Infrared Spectroscopy และ Mass Spectrometry

2.3.3 การสังเคราะห์ diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7- dicarboxylate³² (3)



ปฏิกิริยาครั้งที่ 1 ชั่งสาร 2 (0.260 g, 1.0 mmol), epichlorohydrin (0.47 mL, 6.0 mmol) และ K_2CO_3 (0.28 g, 2.0 mmol) ผสมในหลอดไมโครเวฟใส่ ethanol (20.0 mL) ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาด้วยเครื่อง microwave 120°C 200 W เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) นำสารที่ได้มาใส่ 10% hydrochloric acid จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดด้วย dichloromethane และนำมาล้างด้วย 2 M NaOH ตามลำดับ นำขึ้น dichloromethane มาระเหย จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) จะได้ตะกอนสีขาวของสาร 3 (0.070 g, 22.2 %yield), m.p. 42-46 °C นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

ปฏิกิริยาครั้งที่ 2 ผสมสารต่าง ๆ เช่นเดียวกันกับปฏิกิริยาครั้งที่ 1 ในขวดกันกลม แต่ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N_2 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตรวจสอบ, หยุดปฏิกิริยา และแยกผลิตภัณฑ์ในทำนองเดียวกันกับครั้งที่ 1 ได้ตะกอนสีขาวของสาร 3 (0.014 g, 4.5 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

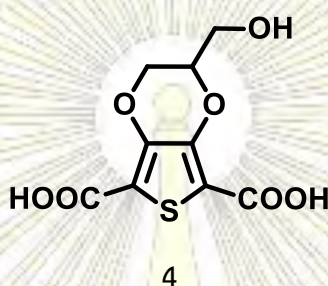
ปฏิกิริยาครั้งที่ 3 ทำการทดลองเช่นเดียวกับครั้งที่ 2 แต่ตัดขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ด้วย 2 M NaOH ออก ได้ตะกอนสีขาวของสาร 3 (0.043 g, 13.7 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

ปฏิกิริยาครั้งที่ 4 ทำการทดลองเช่นเดียวกับครั้งที่ 3 แต่เปลี่ยนตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาเป็น acetonitrile ได้ตะกอนสีขาวของสาร 3 (0.035 g, 11.0 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

ปฏิกิริยาครั้งที่ 5 ทำการทดลองเช่นเดียวกับครั้งที่ 4 แต่เปลี่ยนตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาเป็น acetonitrile ผสมกับน้ำกลั่นด้วยอัตราส่วน 4:1 ACN:H₂O ได้ตะกอนสีขาวของสาร 3 (0.016 g, 5.25 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

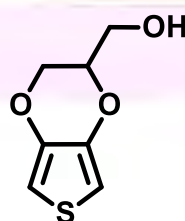
ปฏิกิริยาครั้งที่ 6 ทำการทดลองเช่นเดียวกับครั้งที่ 4 แต่เปลี่ยนเบสที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น triethylamine (Et_3N) และหยุดปฏิกิริยาด้วย trifluoroacetic acid (TFA) ได้ตะกอนสีขาวของสาร **3** (0.087 g, 27.8 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

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



ซึ่งสาร **3** (0.326 g, 1.0 mmol) ใส่ลงในขวดก้นกลมใส่ ethanol (1.0 mL) และ 1 M NaOH (10.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N_2 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) แล้วใส่ 10% hydrochloric acid จนเป็นกรด นำสารที่ได้มาสกัดด้วย ethyl acetate นำขึ้น ethyl acetate มาระเหยจะได้ตะกอนสีเทาของสาร **4** (0.452 g, 82 %yield), m.p. 167-170 °C นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

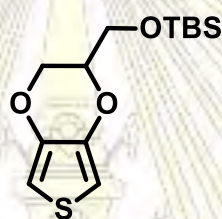
2.3.5 การสังเคราะห์ 3,4-ethylenedioxythiophene-methanol³² (EDTM)



EDTM

ซังสาร 4 (0.260 g, 1.0 mmol) และ 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) (1.2 mL, 8.0 mmol) ละลายใน dimethylacetamide (DMA) (1.5 mL) ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาด้วยเครื่อง microwave 150°C 200 W เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 4:6 MeOH:EtOAc) จากนั้นใส่ 10% hydrochloric acid (10.0 mL) จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดด้วย ethyl acetate นำชั้น ethyl acetate มาระเหย นำสารที่ได้มาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 2:1 hexane:EtOAc) จะได้ของเหลวสีเหลืองอ่อนของ EDTM (0.100 g, 58.8 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy และ Infrared Spectroscopy

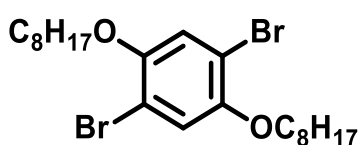
2.3.6 การสังเคราะห์ 3,4-ethylenedioxythiophene-methyl *tert*-butyldimethylsilyl ether (EDTM-TBS)



EDTM-TBS

ซัง EDTM (0.098 g, 0.558 mmol), *tert*-butyl(chloro)dimethylsilane (0.168 g, 1.116 mmol), และ triethyleamine (0.150 mL, 1.116 mmol) ใส่ลงในขวดก้นกลมละลายด้วย dichloromethane (5.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาโดยคนให้อุ่นหุ้มห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 1:1 hexane:EtOAc) จากนั้นใส่ 10% hydrochloric acid จนเป็นกลาง สกัดด้วย ethyl acetate นำชั้น ethyl acetate มาระเหย จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 19:1 hexane:EtOAc) จะได้ของเหลวใสไม่มีสีของสาร EDTM-TBS (0.086 g, 55 %yield) นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy

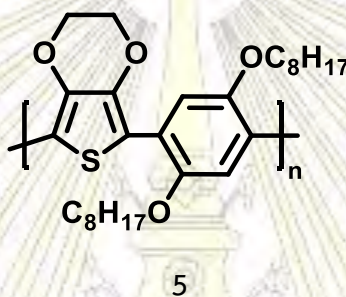
2.3.7 การสังเคราะห์ 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB)



DBOB

ซึ่ง 2,5-dibromobenzene-1,4-diol (0.536 g, 2.0 mmol), potassium carbonate (K_2CO_3) (0.692 g, 5.0 mmol), sodium sulfite (Na_2SO_3) (0.504 g, 4.0 mmol), และ 1-bromooctane (0.966 g, 5.0 mmol) ใส่ในขวดก้นกลม ละลายด้วย *N,N*-dimethylformamide (DMF) (6.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N_2 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 8:2 hexane:EtOAc) จากนั้นสกัดด้วย 1 M NaOH และ ethyl acetate นำขึ้น ethyl acetate มาระเหย จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = 8:2 hexane:EtOAc) จะได้ของแข็งสีเหลืองอ่อนของ DBOB (0.364 g, 37 %yield), m.p. 64-66 °C นำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy

2.3.8 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization

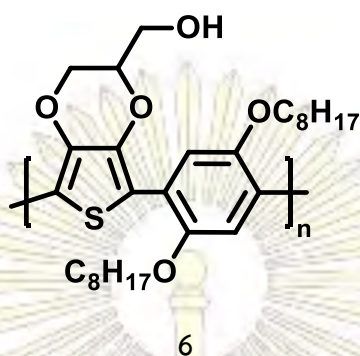


ปฏิกิริยาคั้งที่ 1 ซึ่ง EDOT (0.071 g, 0.5 mmol), DBOB (0.24 g, 0.5 mmol), palladium(II) acetate ($Pd(OAc)_2$) (0.0168 g, 0.075 mmol, แบ่งใส่ 3 คั้ง), cesium carbonate (Cs_2CO_3) (0.391 g, 1.2 mmol), และ triphenylphosphine (0.039 g, 0.15 mmol, แบ่งใส่ 3 คั้ง) ละลายใน dimethylacetamide (DMA) (5.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องภายใต้แก๊ส N_2 เป็นเวลาประมาณ 6 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 8:2 hexane:EtOAc) จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นและนำไปเซนทริฟิวส์ เก็บตะกอนมาแยกด้วยเทคนิค gradient column chromatography (eluent = 8:2 hexane:EtOAc, 6:4 hexane:EtOAc, 1:1 hexane:EtOAc, pure EtOAc, 1:1 EtOAc:MeOH) นำสารที่แยกได้ทั้งหมดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy, Infrared Spectrometry, UV-visible Spectroscopy และ Mass Spectrometry

ปฏิกิริยาคั้งที่ 2 การทดลองเช่นเดียวกับคั้งที่ 1 แต่ลดปริมาณ $Pd(OAc)_2$ (0.0112 g, 0.050 mmol, แบ่งใส่ 2 คั้ง) และ triphenylphosphine (0.026 g, 0.10 mmol, แบ่งใส่ 2 คั้ง) เปลี่ยนตัวทำละลายในปฏิกิริยาเป็น toluene (5.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N_2 เป็นเวลาประมาณ 8 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 8:2 hexane:EtOAc) จากนั้นสกัดด้วย ethyl acetate และน้ำ นำขึ้น ethyl acetate มาระเหย จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค

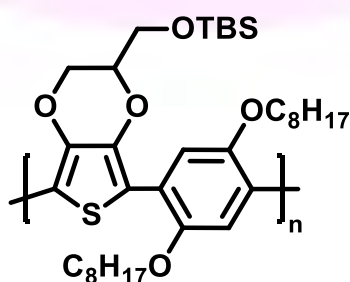
เดียวกันกับการทดลองครั้งที่ 1 นำสารที่แยกได้ทั้งหมดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, UV-visible Spectroscopy และ Mass Spectrometry

2.3.9 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 6 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization



ซึ่งสาร EDTM (0.086 g, 0.5 mmol), DBOB (0.24 g, 0.5 mmol), Pd(OAc)₂ (0.0224 g, 0.1 mmol, แบ่งใส่ 4 ครั้ง), cesium carbonate (Cs₂CO₃) (0.391 g, 1.2 mmol), และ triphenylphosphine (0.039 g, 0.20 mmol, แบ่งใส่ 3 ครั้ง) ละลายใน toluene (5.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N₂ เป็นเวลา 8 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 8:2 hexane:EtOAc) จากนั้นสกัดด้วย ethyl acetate และน้ำ นำชั้น ethyl acetate มาระเหย จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค gradient column chromatography (eluent = 19:1 hexane:EtOAc, 1:1 hexane:EtOAc, pure EtOAc, 1:1 EtOAc:MeOH) นำสารที่แยกได้ทั้งหมดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, UV-visible Spectroscopy และ Mass Spectrometry

2.3.10 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 7 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization



ซึ่งสาร EDTM-TBS (0.077 g, 0.28 mmol), DBOB (0.148 g, 0.3 mmol), Pd(OAc)₂ (0.003 g, 0.015 mmol), cesium carbonate (Cs₂CO₃) (0.235 g, 0.72 mmol), และ triphenylphosphine (0.008 g, 0.03 mmol) ละลายใน toluene (5.0 mL) ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux ภายใต้แก๊ส N₂ เป็นเวลา 3 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 8:2 hexane:EtOAc) จากนั้นสกัดด้วย ethyl acetate และน้ำ นำขึ้น ethyl acetate มาระเหย จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค gradient column chromatography (eluent = hexane, 8:2 hexane:EtOAc, 1:1 hexane:EtOAc, pure EtOAc, 1:1 EtOAc:MeOH) นำสารที่แยกได้ทั้งหมดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, UV-visible Spectroscopy และ Mass Spectrometry

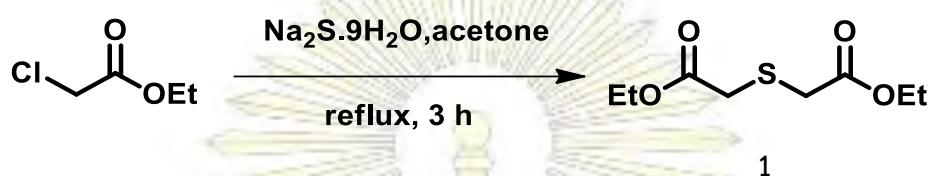


บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

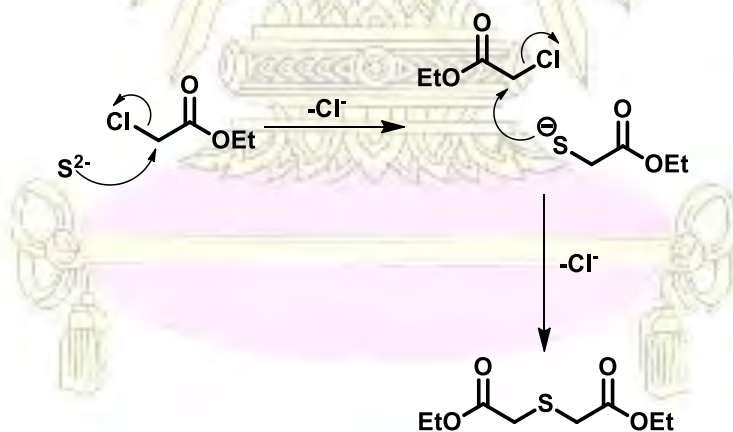
3.1 การสังเคราะห์มोनอเมอร์

3.1.1 diethyl thiodiglycolate (1)



รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์สาร 1

สาร 1 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double $\text{S}_{\text{N}}2$ ระหว่าง sodium sulfide กับ ethyl chloroacetate ตามวิธีในเอกสารอ้างอิง³⁰ มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.2 โดยขั้นแรกนำ $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ไปละลายในน้ำกลั่นจากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลาย sodium sulfide ลงใน ethyl chloroacetate ที่ละลายใน acetone และทำการ reflux เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ของเหลวใสไม่มีสีของสาร 1 (7.07 g, 62 %yield)

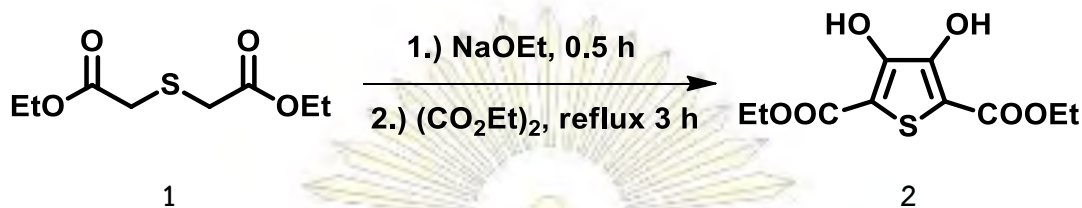


รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double $\text{S}_{\text{N}}2$ บน ethyl chloroacetate

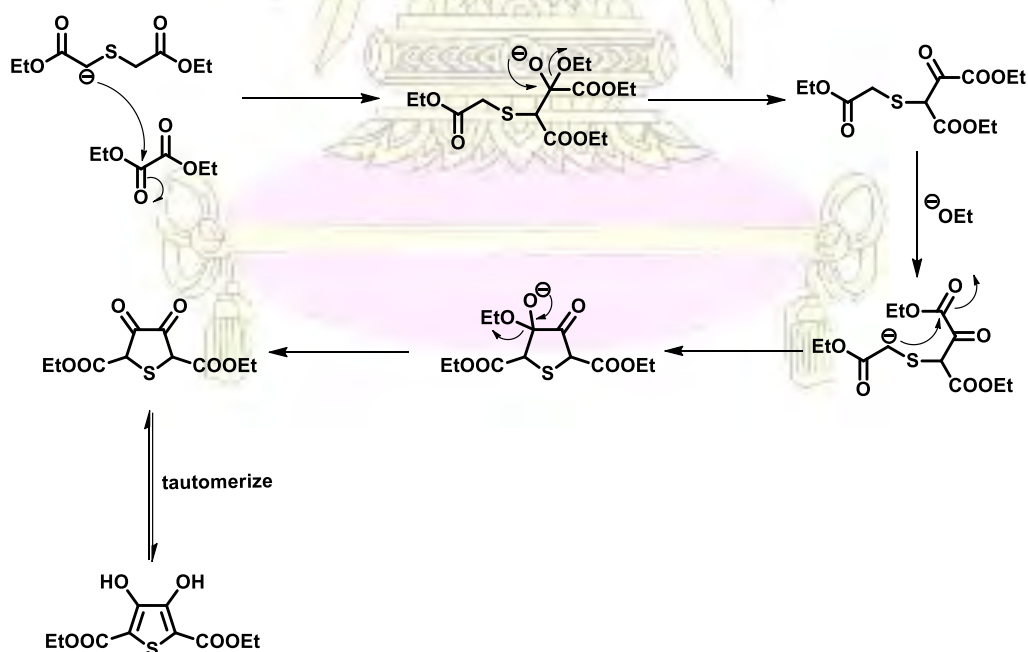
จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ผ.1, ภาคผนวก) ของสาร 1 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 4.02 (q, 4H), 1.15 (t, 6H) เป็นของโปรตอนของหมู่ ethyl และที่ 3.24 (s, 4H) เป็นของโปรตอนของ CH_2 ที่ติด

กับซัลเฟอร์ ข้อมูล ^{13}C NMR (รูปที่ ผ.2, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 169.5, 61.1, 33.3 และ 13.9 สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร และจาก Mass spectrum (รูปที่ ผ.3, ภาคผนวก) ได้ค่า $m/z = 229.05$

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

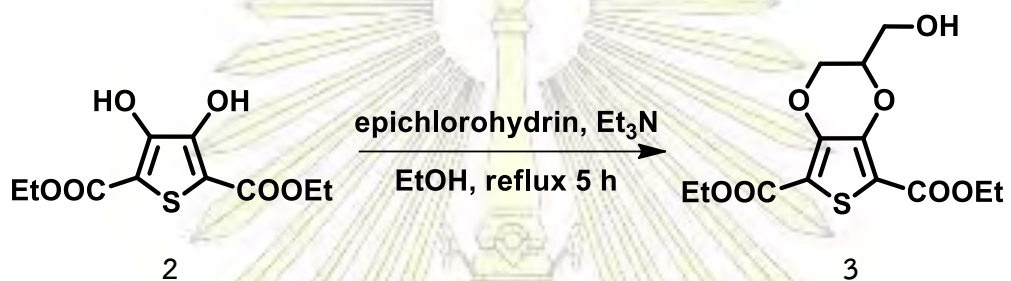


สาร 2 สามารถเตรียมได้โดยใช้ Hinsberg reaction³¹ โดยการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) ของสาร 1 กับ diethyl oxalate ในสถานะที่เป็นเบส เกิดเป็นสารประกอบ diketone และสุดท้ายเกิดปฏิกิริยา tautomerization ได้เป็นสารประกอบ dihydroxythiophene ดังรูปที่ 3.4 โดยในขั้นแรกเกิดปฏิกิริยาของโลหะโซเดียมใน ethanol ควบคุมอุณหภูมิที่ 0°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นค่อยๆ หยด diethyl oxalate และทำการ reflux เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำสารที่ได้มารองและล้างด้วยน้ำกลั่นจะได้ตะกอนสีขาวของสาร 2 (2.299 g, 76 %yield)



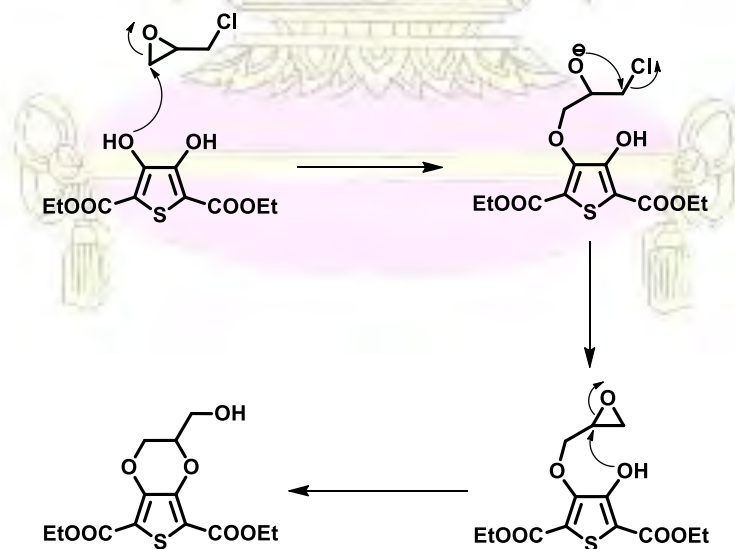
จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ๗.๔, ภาคผนวก) ของสาร ๒ พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 9.35 (s, 2H) เป็นของโปรตอนที่ของหมู่ hydroxyl และที่ 4.39 (q, 4H), 1.39 (t, 6H) เป็นของโปรตอนบนหมู่ ethyl ข้อมูล ^{13}C NMR (รูปที่ ๗.๕, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 165.5, 151.6, 107.1, 61.7 และ 14.0 สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร จากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ๗.๖, ภาคผนวก) พบพีคที่ 3305 (-OH st), 2981 (-CH st), 1690 (C=O st) และ 1663 (C=C st) cm^{-1} และจาก Mass spectrum (รูปที่ ๗.๗, ภาคผนวก) ได้ค่า $m/z = 250.20$

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



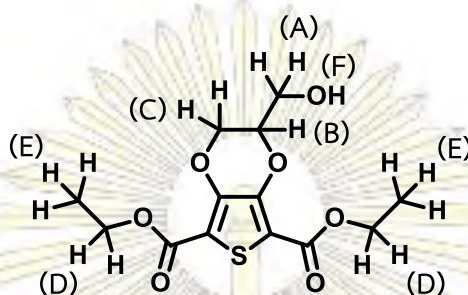
รูปที่ 3.5 การสังเคราะห์สาร 3

สาร 3 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double $\text{S}_{\text{N}}2$ ระหว่างสาร 2 กับ epichlorohydrin มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา double $\text{S}_{\text{N}}2$ บน epichlorohydrin

จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ฎ.8, ภาคผนวก) ของสาร 3 พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 4.47 (d, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (A), สัญญาณที่ 4.32 (m, 6H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (B), 1 โปรตอนที่ตำแหน่ง (A), และโปรตอนที่ตำแหน่ง (D) สัญญาณที่ 3.93 (dd, 1H) และ 3.88 (dd, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (C) สัญญาณที่ 2.46 (s, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (F) และที่ สัญญาณที่ 1.35 (t, 6H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (E) (รูปที่ 3.7)



รูปที่ 3.7 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 3

จากข้อมูล ^{13}C NMR (รูปที่ ฎ.9, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 161.0, 160.8, 145.3, 144.7, 112.0, 111.3, 74.8, 74.5, 66.0, 61.4, 60.9 และ 14.2 สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร และจากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ฎ.10, ภาคผนวก) พบพีคที่ 3539 (-OH st, broad), 2987, 2934 (-CH st) และ 1702 (C=O st) cm^{-1}

ได้ทำการทดลองปรับเปลี่ยนกระบวนการสังเคราะห์สาร 3 ภายใต้ภาวะต่าง ๆ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 การสังเคราะห์สาร 3 ในภาวะต่าง ๆ

การทดลอง	เบส	ตัวทำละลาย	การให้ความร้อน	เวลา (ชั่วโมง)	การ Quench	%yield
1	K ₂ CO ₃	EtOH	MW	1.5	HCl/NaOH	22.2
2	K ₂ CO ₃	EtOH	reflux	5	HCl/NaOH	4.5
3	K ₂ CO ₃	EtOH	reflux	5	HCl	13.7
4	K ₂ CO ₃	ACN	reflux	5	HCl	11.0
5	K ₂ CO ₃	ACN/H ₂ O	reflux	5	HCl	5.25
6	Et ₃ N	ACN	reflux	5	TFA	27.8
7*	Et ₃ N	ACN	reflux	5	TFA	28.0

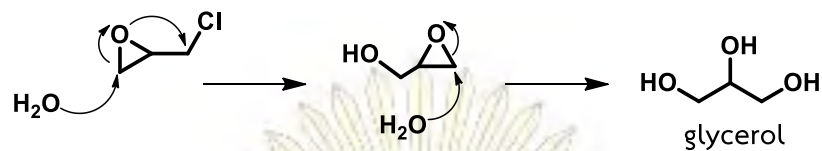
MW = microwave; ACN = acetonitrile

*เพิ่มขนาดสารตั้งต้นเป็น 10 เท่า

วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร 3 วิธีแรกคือการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร 2 กับ epichlorohydrin ใช้เบสเป็น K₂CO₃ ใช้ EtOH เป็นตัวทำละลายให้ความร้อนด้วยเครื่อง microwave จากนั้นทำการหยุดปฏิกิริยาด้วย HCl และ NaOH ตามลำดับ การใช้ระบบนี้จะทำให้ได้ %yield ประมาณ 22.2% (การทดลองที่ 1, ตารางที่ 3.1) แต่การใช้เครื่อง microwave สามารถทำการสังเคราะห์สารได้ปริมาณรวมเพียงเล็กน้อยในแต่ละครั้งเพราะขนาดที่จำกัดของอุปกรณ์หากต้องการใช้สารปริมาณมากจะต้องทำการสังเคราะห์หลายครั้งซึ่งไม่สะดวกและใช้เวลานาน ด้วยเหตุนี้จึงทำการทดลองปรับเปลี่ยนระบบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้การ reflux และใช้ความร้อนจาก hot plate แทนซึ่งสะดวกกว่าและสามารถเพิ่มปริมาณของสารที่จะทำการสังเคราะห์ได้ ผลที่ได้ (การทดลองที่ 2, ตารางที่ 3.1) พบว่าการ reflux จะได้ %yield ที่น้อยกว่า (4.5%) แต่เมื่อปรับวิธีการหยุดปฏิกิริยาเป็นการใช้กรดเพียงอย่างเดียว (การทดลองที่ 3, ตารางที่ 3.1) พบว่าจะให้ %yield ที่สูงกว่า (13.7%) ซึ่งคาดว่า OH⁻ จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับกลายเป็นสารตั้งต้น โดยสังเกตได้จากมีจุดของสารตั้งต้นขึ้นมาใหม่บนแผ่น TLC หลังการล้างด้วยเบส ซึ่งการลองเปลี่ยนตัวทำละลายเป็น acetonitrile (การทดลองที่ 4, ตารางที่ 3.1) ไม่ได้ให้ผลที่ต่างจากเดิมมากนัก

จากการสังเกตปฏิกิริยาระหว่างการ reflux มีจุดที่แตกต่างจากใช้เครื่อง microwave คือจะเกิดตะกอนสีเหลืองขึ้นในสารละลาย ซึ่งเมื่อนำตะกอนนี้มาวิเคราะห์พบว่าน่าจะเป็นเกลือโพแทสเซียมของสารตั้งต้น 2 ซึ่งไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์และแยกตัวเป็นตะกอนไม่สามารถไปเกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ได้ เมื่อทำการตรวจสอบปฏิกิริยาจึงไม่พบจุดของสารตั้งต้นบนแผ่น TLC ทำให้เข้าใจผิดว่าเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้ว ต่างจากใช้เครื่อง microwave ที่สามารถให้ความร้อนได้สูงกว่าการ reflux

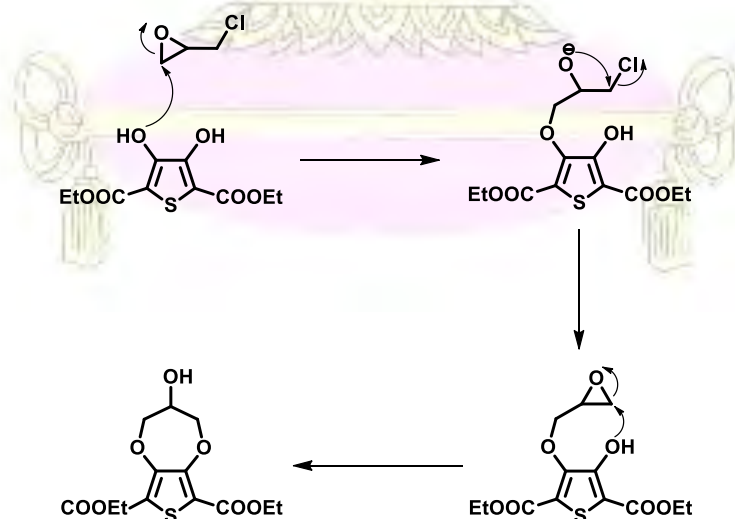
(120°C) ซึ่งอาจจะทำให้เกลือของสารตั้งต้นละลายได้มากขึ้นจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ อย่างไรก็ตามการลองใส่น้ำกลั่นลงไปในปฏิกิริยาเล็กน้อยเพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายของเกลือของสารตั้งต้น (การทดลองที่ 5, ตารางที่ 3.1) กลับได้ %yield น้อยลงคาดว่าน้ำที่ใส่อาจไปแย่งทำปฏิกิริยากับ epichlorohydrin และเกิดเป็น glycerol³³ ดังรูปที่ 3.8 ทำให้มีปริมาณรีเอเจนต์ลดลง



รูปที่ 3.8 กลไกการเกิด glycerol จาก epichlorohydrin

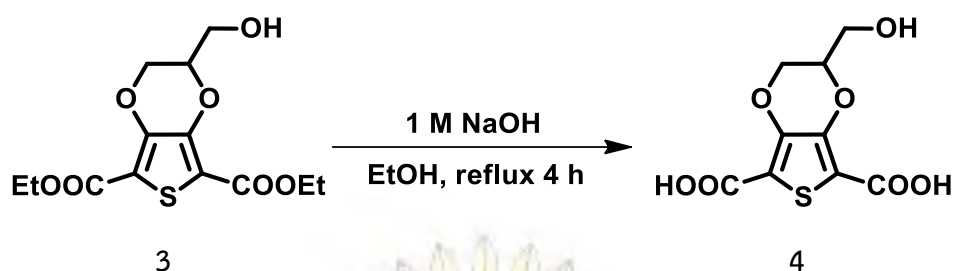
ด้วยเหตุนี้จึงทดลองเปลี่ยนเบสเป็น triethylamine (การทดลองที่ 6, ตารางที่ 3.1) โดยคาดว่าหลังการ deprotonate สารตั้งต้น จะเกิดเป็นเกลือแอมโมเนียมที่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีกว่าและสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้ยังเลือกที่จะหยุดปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์คือ Trifluoroacetic acid (TFA) เพื่อหลีกเลี่ยงการใช้น้ำป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ พบว่าได้ %yield ประมาณ 27.8% ซึ่งสูงกว่าการทำปฏิกิริยากับเครื่อง microwave และเมื่อทดลองเพิ่มปริมาณสารที่สังเคราะห์ขึ้น 10 เท่า พบว่าประสิทธิภาพในสังเคราะห์สาร 3 ยังไม่เปลี่ยนแปลง (การทดลองที่ 7, ตารางที่ 3.1) (0.885 g, 28.0 %yield)

ในการสังเคราะห์สาร 3 จะพบว่า %yield ที่ได้ไม่สูงมากสาเหตุหลักประการหนึ่งมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้เป็นอนุพันธ์ของ 3,4-propylenedioxythiophenes (ProDOT)³⁴ ซึ่งในปริมาณใกล้เคียงกับปฏิกิริยาหลักโดยมีกลไกดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา double S_N2 บน epichlorohydrin

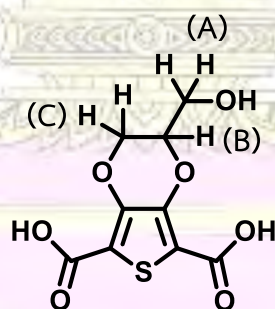
3.1.4 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarboxylic acid (4)



รูปที่ 3.10 การสังเคราะห์สาร 4

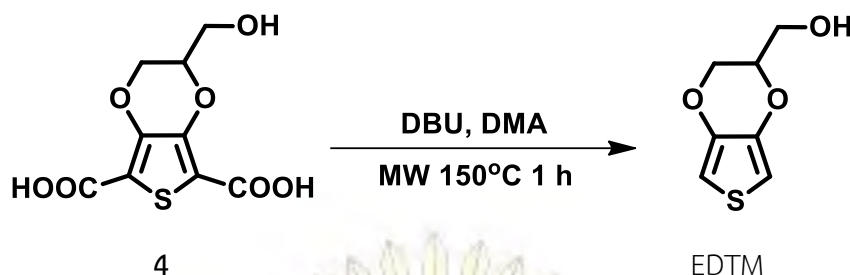
สาร 4 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา hydrolysis ของสาร 3 โดยการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายผสม EtOH/H₂O และทำการ reflux 4 ชั่วโมง จากนั้นปรับให้เป็นกรดด้วย 10% HCl จะได้ตะกอนของสีเทาของสาร 4 (0.452 g, 82 %yield)

จากข้อมูล ¹H NMR (รูปที่ ผ.11, ภาคผนวก) ของสาร 4 (รูปที่ 3.11) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 4.40 (dd, 1H) และ 4.30 (d, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (C) สัญญาณที่ 4.14 (dd, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (B) และสัญญาณที่ 3.63 (m, 2H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (A) จากข้อมูล ¹³C NMR (รูปที่ ผ.12, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 161.6, 144.7, 144.5, 111.4, 74.17, 65.4, 64.2 และ 59.3 สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร และจากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ผ.13, ภาคผนวก) พบพีคที่ 3553 (-OH st, broad), 2938 (-CH st), 1652 (C=O st) และ 1079 (-C-O st) cm⁻¹



รูปที่ 3.11 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสาร 4

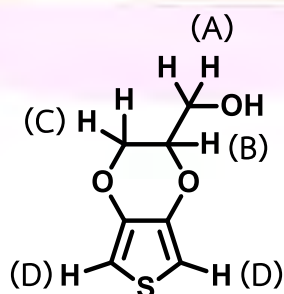
3.1.5 3,4-ethylenedioxythiophene methanol (EDTM)



รูปที่ 3.12 การสังเคราะห์ EDTM

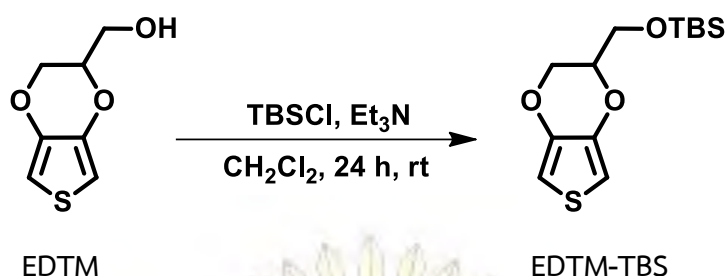
EDTM สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา decarboxylation ของสาร **4** ตามวิธีในเอกสารอ้างอิง โดยใช้เบสเป็น 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) และใช้ DMA เป็นตัวทำละลาย³² ให้ความร้อนด้วยเครื่อง microwave อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นใส่ 10% HCl และทำการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสสีเหลืองอ่อนของ EDTM (0.100 g, 58.8 %yield)

จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ผ.14, ภาคผนวก) ของ EDTM (รูปที่ 3.13) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.34 (s, 2H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (D) สัญญาณที่ 4.21 (dd, 2H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (C) สัญญาณที่ 4.07 (dd, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (B) และ สัญญาณที่ 3.83 (m, 2H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (A) จากข้อมูล ^{13}C NMR (รูปที่ ผ.15, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 141.4, 100.2, 99.8, 74.1, 65.7 และ 61.6 สอดคล้องกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง³² และจากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ผ.16, ภาคผนวก) พบพีคที่ 3386 (-OH st, broad), 3114 (-CH st), 2923, 1485 (C=C st), 1183 (-C-O st) cm^{-1}



รูปที่ 3.13 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของ EDTM

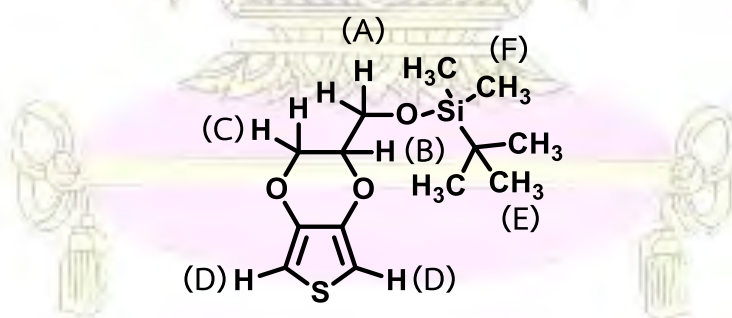
3.1.6 3,4-ethylenedioxythiophene methyl tert-butyldimethylsilyl Ether (EDTM-TBS)



รูปที่ 3.14 การสังเคราะห์สาร EDTM-TBS

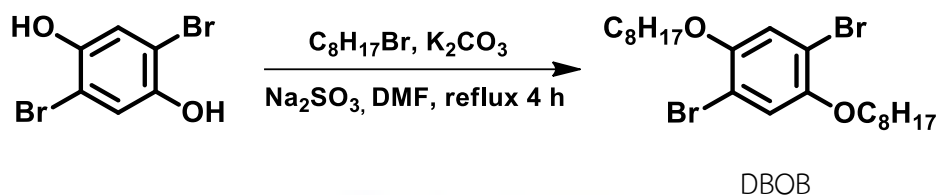
สาร EDTM-TBS สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2 ระหว่าง *tert*-butyl(chloro)dimethylsilane (TBSCl) กับ EDTM ใช้เบสเป็น Et_3N และใช้ CH_2Cl_2 เป็นตัวทำละลาย คนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นใส่ 10% HCl และทำการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสไม่มีสีของ EDTM-TBS (0.086 g, 55 %yield)

จากข้อมูล ^1H NMR (รูปที่ ๓.17, ภาคผนวก) ของ EDTM พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.22 (m, 2H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (D) สัญญาณที่ 4.18 (dd, 1H) และ 3.98 (dd, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (C) สัญญาณที่ 4.10 (m, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (B) สัญญาณที่ 3.80 (dd, 2H) และ 3.67 (dd, 1H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (A) สัญญาณที่ 0.82 (s, 9H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (E) และสัญญาณที่ 0.00 (s, 6H) เป็นของโปรตอนที่ตำแหน่ง (F) (รูปที่ 3.15)



รูปที่ 3.15 แสดงตำแหน่งโปรตอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของ EDTM-TBS

3.1.7 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB)

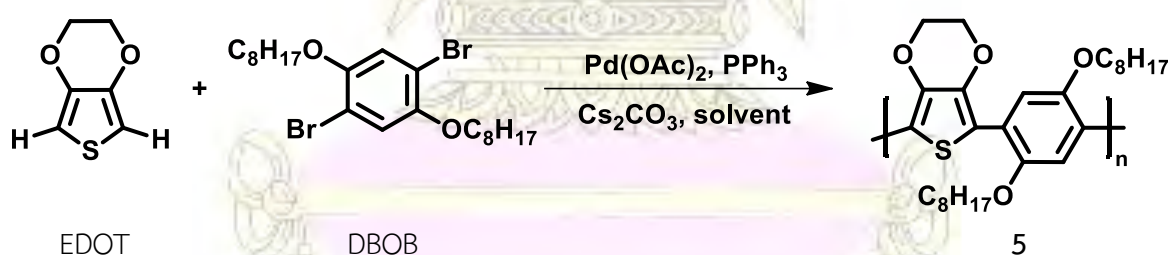


รูปที่ 3.16 การสังเคราะห์ 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (DBOB)

DBOB สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาแทนที่แบบ S_N2 ระหว่าง 2,5-dibromobenzene-1,4-diol กับ 1-bromooctane ใช้เบสเป็น potassium carbonate (K_2CO_3) ใช้ตัวทำละลายเป็น DMF ทำการ reflux เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นทำการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนของ DBOB (0.364 g, 37 %yield) จากข้อมูล 1H NMR (รูปที่ ผ.18, ภาคผนวก) ของ DBOB พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 7.08 (s, 2H) เป็นของโปรตอนที่อยู่บนวงเบนซีน และที่ δ (ppm) 3.93 (t, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.29 (m, 16H), 0.89 (t, 6H) เป็นของโปรตอนจากหมู่ octyloxy ทั้งสองหมู่ที่อยู่บนวงเบนซีนตรงตามเอกสารอ้างอิง³⁵

3.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์

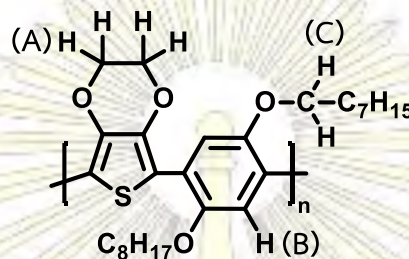
3.2.1 พอลิเมอร์ 5



รูปที่ 3.17 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization

พอลิเมอร์ 5 สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization ระหว่าง EDOT กับ DBOB โดยใช้ $Pd(OAc)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ triphenylphosphine (PPh_3) เป็นลิแกนด์ และใช้เบสเป็น cesium carbonate (Cs_2CO_3) โดยทำการทดลองเปรียบเทียบตัวทำละลาย 2 ชนิดระหว่าง dimethylacetamide (DMA) กับ toluene

ในการทดลองแรกใช้ DMA เป็นตัวทำละลาย ใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 15 mol% แบ่งใส่ 3 ครั้ง ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (0.003 g, 1.2 %yield) นำสารที่ได้ (พอลิเมอร์ 5A) มายืนยันโครงสร้างด้วย ^1H NMR (รูปที่ ผ.19, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.75 (br, 2H) เป็นของโปรตอนที่อยู่บนวงเบนซีน (B) (รูปที่ 3.18) สัญญาณที่ 4.29 (br, 4H) และ 3.90 (br, 4H) เป็นของ 4 โปรตอนจาก EDOT ที่ตำแหน่ง (A) และ 4 โปรตอนของ CH_2 จากหมู่ octyloxy ที่ติดกับออกซิเจน (C) ตามลำดับ และสัญญาณที่ 1.77 (br, 4H), 1.39 (br, 4H), 1.18 (br, 16H), และ 0.78 (br, 6H) เป็นโปรตอนที่เหลือในหมู่ octyloxy ซึ่งแสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นพอลิเมอร์ 5 จริง



รูปที่ 3.18 แสดงตำแหน่งโปรตอนของพอลิเมอร์ 5

จากข้อมูล UV-visible spectrum (รูปที่ ผ.20, ภาคผนวก) ไม่พบค่า λ_{max} ในช่วง visible แต่พบ shoulder peak ที่ประมาณ 313 nm ซึ่งแสดงว่าพอลิเมอร์ 5A มีระบบคอนจูเกตสั้นและคาดว่าไม่มีวงโมเลกุลไม่สูง จากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ผ.21, ภาคผนวก) พบพีคของ C-H stretching ที่ประมาณ 2950 และ 2850 cm^{-1} และจากข้อมูล Mass spectrum (รูปที่ ผ.22, ภาคผนวก) ได้ค่า $m/z = 1257.978$ ซึ่งคาดว่ามีความสอดคล้องกับโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย EDOT 2 หน่วย และ DBOB 3 หน่วย

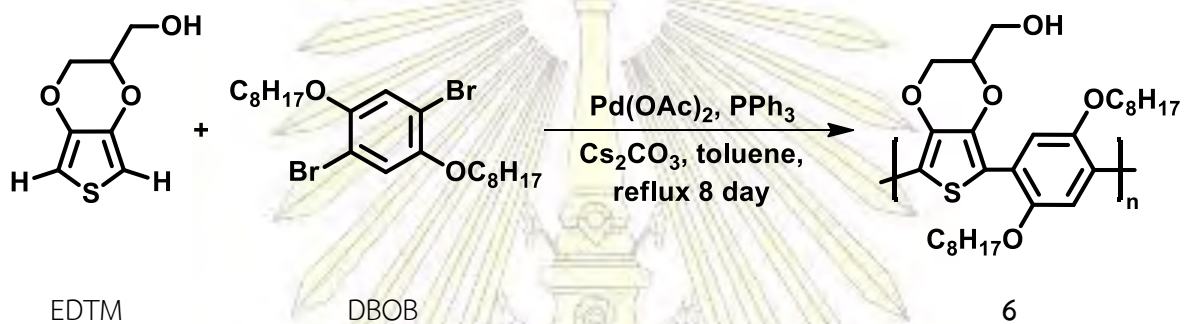
ในการทดลองที่ 2 ใช้ toluene เป็นตัวทำละลาย ใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 20 mol% แบ่งใส่ 2 ครั้ง ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 8 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเขียว (0.097 g, 39 %yield) สารที่ได้ (พอลิเมอร์ 5B) นำมายืนยันโครงสร้างด้วย ^1H NMR (รูปที่ ผ.23, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.79 (br, 2H), 4.33 (br, 4H), 3.97 (br, 4H), 1.83 (br, 4H), 1.44 (br, 4H), 1.25 (br, 16H), และ 0.84 (br, 6H) ซึ่งพบว่าลักษณะเหมือนกับพอลิเมอร์ 5A ที่สังเคราะห์โดยใช้ DMA เป็นตัวทำละลายโดยมีค่า chemical shift ต่างกันเล็กน้อย

จากข้อมูล UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 5B (รูปที่ ผ.24, ภาคผนวก) พบค่า λ_{max} ที่ 398 nm ซึ่งมีค่าที่สูงกว่าพอลิเมอร์ 5A ที่สังเคราะห์โดยใช้ DMA เป็นตัวทำละลาย แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ 5B มีระบบคอนจูเกตยาวกว่าและน่าจะมีความยาวโมเลกุลใหญ่กว่า จากข้อมูล IR spectrum (รูปที่ ผ.25, ภาคผนวก) พบพีคของ C-H stretching ที่ประมาณ 2950 และ 2850 cm^{-1} เช่นเดียวกัน จากข้อมูล

Mass spectrum (รูปที่ ผ.26, ภาคผนวก) ได้ค่า $m/z = 1694.566$ ซึ่งคาดว่ามีความสอดคล้องกับโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย EDOT 4 หน่วย และ DBOB 3 หน่วยซึ่งพบว่ามีขนาดใหญ่กว่าพอลิเมอร์ 5A

สาเหตุที่การใช้ DMA เป็นตัวทำละลายให้พอลิเมอร์ที่มีระบบคอนจูเกตสั้น และมีมวลโมเลกุลที่ต่ำกว่าคาดว่าเกิดจากสภาพขี้ DMA เป็นตัวทำละลายที่มีขี้ แต่มอนอเมอร์ทั้ง 2 คือ EDOT และ DBOB เป็นสารที่มีขี้ต่ำที่น่าจะมีข้อจำกัดในการละลาย พอลิเมอร์ที่ได้ก็จะเป็นสารที่ไม่มีขี้ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่เต็มที่ อีกทั้ง DMA ยังอาจเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเป็นสารประกอบเอมีนได้เมื่อมีความขี้ ซึ่งสารประกอบเอมีนที่เกิดขึ้นอาจไปรบกวนการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

3.2.2 พอลิเมอร์ 6

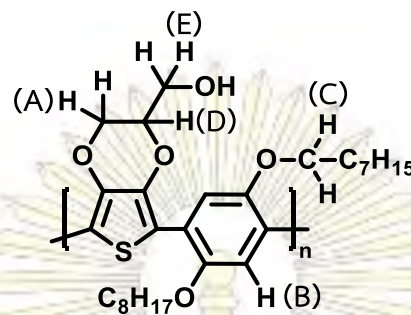


รูปที่ 3.19 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 6 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization

พอลิเมอร์ 6 สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization ระหว่าง EDTM กับ DBOB โดยใช้ palladium(II) acetate (Pd(OAc)₂) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ PPh₃ เป็นลิแกนด์ ใช้เบสเป็น Cs₂CO₃ ละลายใน toluene โดยใช้ Pd(OAc)₂ 20 mol% แบ่งใส่ 4 ครั้งทุก ๆ 2 วัน ทำการตั้งปฏิกิริยาให้ reflux เป็นเวลาประมาณ 8 วัน ซึ่งสารตั้งต้นทั้ง 2 ยังคงเหลืออยู่ จากนั้นนำสารที่ได้มาแยกด้วยเทคนิค gradient column chromatography (eluent = 19:1 hexane:EtOAc, 1:1 hexane:EtOAc, EtOAc, 1:1 EtOAc:MeOH) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีน้ำตาล 2 ตัวคือ พอลิเมอร์ 6A (0.073 g,) และพอลิเมอร์ 6B (0.126 g) มีค่า R_f = 0.25 และ 0.12 ตามลำดับ (eluent = 8:2 hexane:EtOAc)

จากข้อมูล ¹H NMR ของพอลิเมอร์ 6A (รูปที่ ผ.27, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.81 เป็นของโปรตอนที่อยู่บนวงเบนซีน (B) (รูปที่ 3.20) สัญญาณที่ 4.37 โปรตอนจาก EDTM ที่ตำแหน่ง (A), (D), และ (E) สัญญาณที่ 3.93 เป็นโปรตอนของ CH₂ จากหมู่ octyloxy ที่ติดกับออกซิเจน (C) และสัญญาณที่ 1.79, 1.43, 1.28, และ 0.88 เป็นโปรตอนที่เหลือในหมู่ octyloxy แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีชนิดของโปรตอนสอดคล้องกับโครงสร้างของพอลิเมอร์ 6 แต่เมื่อพิจารณาที่ค่าอินทิกรัลของสัญญาณพบว่าค่าอินทิกรัลของโปรตอนที่มาจากส่วนของ EDTM (δ 4.37) มีค่าสัดส่วนไม่สัมพันธ์กับที่มาจาก DBOB คือมี

ค่าน้อยกว่าที่ควรจะเป็นมาก คาดว่าเป็นเพราะพอลิเมอร์ **6A** มีสัดส่วนของ EDTM เข้าไปเกิดเป็นพอลิเมอร์น้อยกว่าสัดส่วน DBOB จึงไม่เป็น 1:1 alternating polymer ตามที่ต้องการ โดยคาดว่าพอลิเมอร์นี้โครงสร้างหลักน่าจะเป็น homopolymer จากการเชื่อมต่อกันเองของ DBOB ที่มี EDTM แทรกปนอยู่เพียงเล็กน้อย จากการคำนวณสัดส่วนโปรตอนพบว่าได้อัตราส่วนเป็น 1 EDTM ต่อ 3 DBOB โดยประมาณ



รูปที่ 3.20 แสดงตำแหน่งโปรตอนของพอลิเมอร์ 6

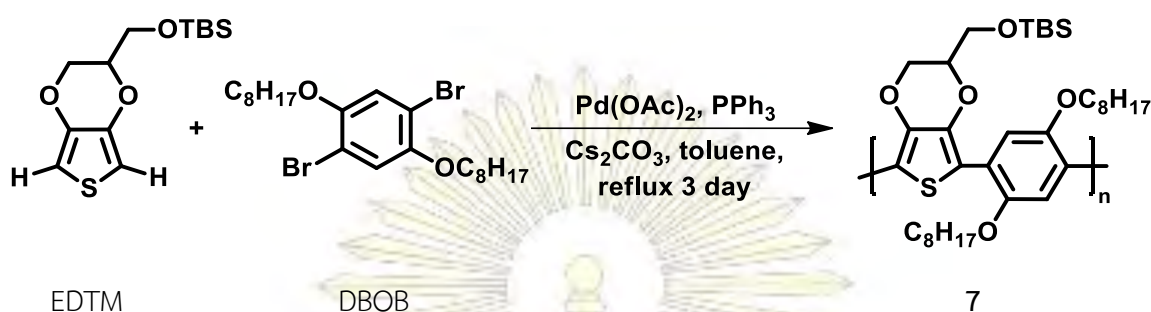
ในกรณีของพอลิเมอร์ **6B** จากข้อมูล $^1\text{H NMR}$ (รูปที่ ผ.28, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.73 (B), 4.19 (A), (D), และ (E), 3.96 (C) และที่ 1.74, 1.41, 1.28, และ 0.88 เป็นโปรตอนที่เหลือในหมู่ octyloxy คล้ายกับ $^1\text{H NMR}$ ของพอลิเมอร์ **6A** ส่วนค่าอินทิกรัลของสัญญาณโปรตอนที่มาจก EDTM (δ 4.19) มีสัดส่วนที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ **6A** แต่ก็ยังน้อยกว่าส่วนของ DBOB พอลิเมอร์ **6B** จึงมีโครงสร้างใกล้เคียง 1:1 alternating polymer มากกว่าแต่ก็ยังมีสัดส่วนของ EDTM ในพอลิเมอร์น้อยกว่า DBOB สาเหตุที่พอลิเมอร์ **6** ทั้ง 2 ชนิดมีสัดส่วนของ EDTM น้อยกว่า DBOB คาดว่าเป็นผลมาจาก EDTM ซึ่งเป็นสารที่มีขั้ว เมื่อทำปฏิกิริยาในตัวทำละลาย toluene ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีขั้วส่งผลให้มีการละลายเพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ยากเมื่อเทียบ DBOB ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีขั้ว ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสัดส่วนของ DBOB มากกว่าจากการต่อกันเองเป็น homopolymer จากการคำนวณสัดส่วนโปรตอนพบว่าได้อัตราส่วนเป็น 1 EDTM ต่อ 2 DBOB โดยประมาณ

จากข้อมูล UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ **6A** (รูปที่ ผ.29, ภาคผนวก) พบค่า λ_{max} ที่ 300 nm มี shoulder peak ที่ประมาณ 338 nm และของพอลิเมอร์ **6B** (รูปที่ ผ.30, ภาคผนวก) พบค่า λ_{max} ที่ 304 nm มี shoulder peak ที่ประมาณ 364 nm ค่า λ_{max} ที่ใกล้เคียงกันแสดงว่ามีโครงสร้างหลักคล้ายคลึงกัน โดยพอลิเมอร์ **6B** น่าจะมีระบบคอนจูเกตที่ยาวกว่าเล็กน้อย

จากข้อมูล IR spectrum ของพอลิเมอร์ **6A** (รูปที่ ผ.31, ภาคผนวก) พบพีกของ C-H stretching ที่ประมาณ 2920 และ 2860 cm^{-1} และของพอลิเมอร์ **6B** (รูปที่ ผ.32, ภาคผนวก) พบพีกของ C-H stretching ที่ประมาณ 2925 และ 2855 cm^{-1} ซึ่งทั้งพอลิเมอร์ **6A** และ **6B** ไม่พบพีก OH stretching

ของหมู่ไฮดรอกซีที่มาจาก EDTM คาดว่าเป็นผลจากในโครงสร้างของพอลิเมอร์มีสัดส่วนของ EDTM น้อยมาก และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Mass Spectrometry ไม่สามารถตรวจสอบหาค่า m/z ได้

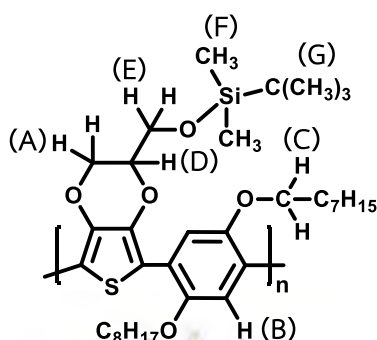
3.2.3 พอลิเมอร์ 7



รูปที่ 3.21 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 7 จากปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization

พอลิเมอร์ 7 สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization ระหว่าง EDTM-TBS กับ DBOB ใช้ Pd(OAc)_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ PPh_3 เป็นลิแกนด์ ใช้เบสเป็น Cs_2CO_3 ละลายใน toluene โดยใส่ Pd(OAc)_2 5 mol% ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux เป็นเวลาประมาณ 3 วัน จากนั้นนำสารที่ได้มา แยกด้วยเทคนิค gradient column chromatography (eluent = hexane, 8:2 hexane:EtOAc, 1:1 hexane:EtOAc, EtOAc, 1:1 EtOAc:MeOH) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีแดง (พอลิเมอร์ 7A) (0.086 g, 52.5 %yield) และของแข็งสีเหลือง (พอลิเมอร์ 7B) (0.026 g, 16 %yield) มีค่า $R_f = 0.79$ และ 0.51 ตามลำดับ (eluent = 8:2 hexane:EtOAc)

จากข้อมูล $^1\text{H NMR}$ ของพอลิเมอร์ 7A (รูปที่ 3.33, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.72 (br, 2H) เป็นของโปรตอนที่อยู่บนวงเบนซีน (B) (รูปที่ 3.22) สัญญาณที่ 4.19–3.76 (br, 9H) เป็น 5 โปรตอนจาก EDTM-TBS ที่ตำแหน่ง (A), (D), และ (E) และ 4 โปรตอนของ CH_2 จากหมู่ octyloxy ที่ติดกับออกซิเจน (C) สัญญาณที่ 1.80 (br, 4H), 1.38 (br, 4H), 1.16 (br, 16H), และ 0.82 (br, 6H+9H) เป็น 30 โปรตอนที่เหลือในหมู่ octyloxy กับ 9 โปรตอนของหมู่ *tert*-butyl ที่ติดกับซิลิกอน (G) และสัญญาณที่ 0.00 (s, 6H) เป็นโปรตอนของหมู่ methyl ทั้งสองหมู่ที่ติดกับซิลิกอน (F) โดยสัดส่วนค่าอินทิกรัลจากมอนอเมอร์ทั้งสองสอดคล้องกับโครงสร้างที่เป็น 1:1 alternating polymer ที่ต้องการ จากผล $^1\text{H NMR}$ สามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือพอลิเมอร์ 7 จริง



รูปที่ 3.22 แสดงตำแหน่งโปรตอนของพอลิเมอร์ 7

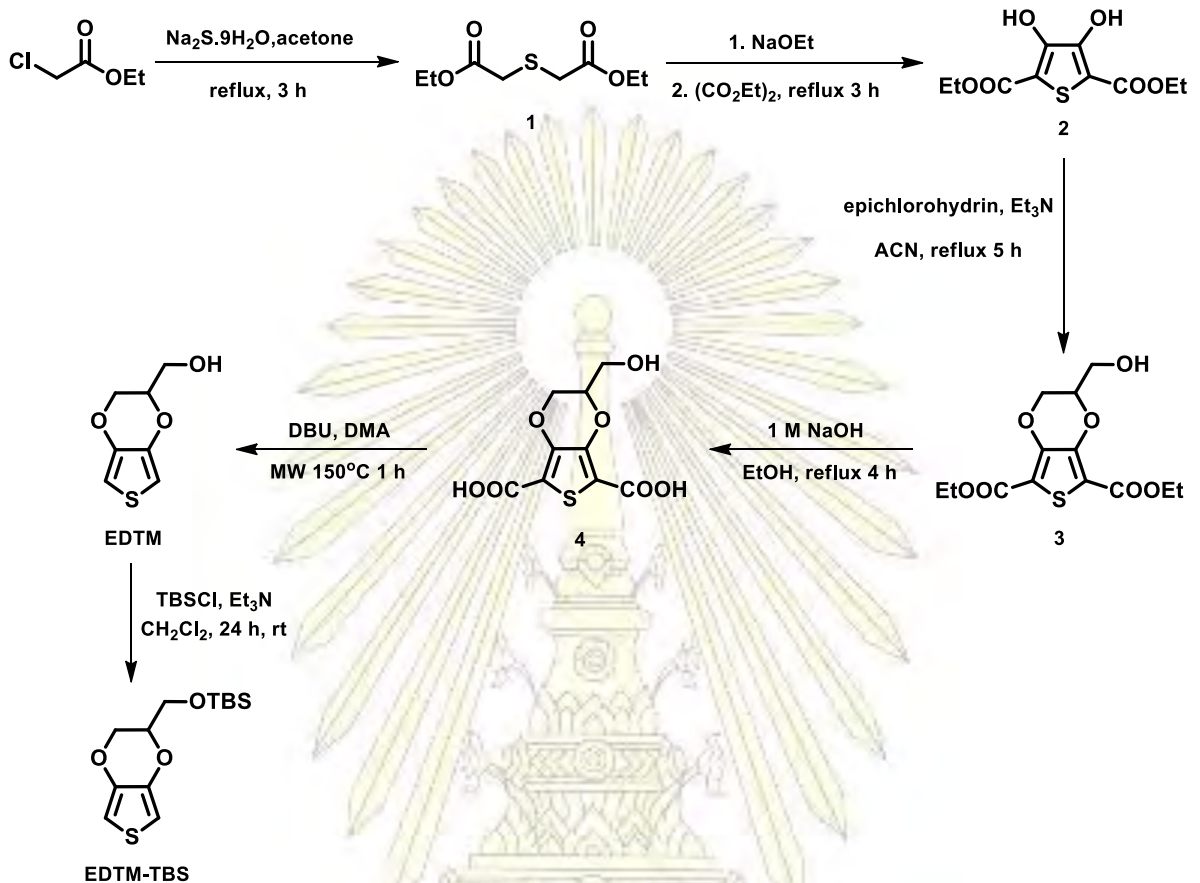
จากข้อมูล $^1\text{H NMR}$ ของพอลิเมอร์ 7B (รูปที่ ผ.34, ภาคผนวก) พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.90 (br, 2H) (B) (รูปที่ 3.22), 4.25–3.86 (br, 9H) (A), (D), (E) และ (C), 1.84 (br, 4H, 1.16 (br, 20H), และ 0.75 (br, 6H+9H) เป็น 30 โปรตอนที่เหลือในหมู่ octyloxy กับ 9 โปรตอนของหมู่ *tert-butyl* ที่ติดกับซิลิกอน (G) และสัญญาณ 0.00 (s, 6H) เป็นโปรตอนของหมู่ methyl ทั้งสองหมู่ที่ติดกับซิลิกอน (F) ซึ่งมีลักษณะในทำนองเดียวกันกับ 7A ผลของ $^1\text{H NMR}$ นี้รวมถึงสัดส่วนค่าอินทิกรัลที่ถูกต้องสามารถยืนยันได้ว่าสาร 7B คือพอลิเมอร์ 7 ที่เป็น 1:1 alternating polymer ด้วยเช่นกัน

จากข้อมูล UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 7A (รูปที่ ผ.35, ภาคผนวก) พบค่า λ_{max} ที่ 417 nm มี shoulder peak ที่ประมาณ 340 nm และของพอลิเมอร์ 7B (รูปที่ ผ.36, ภาคผนวก) พบค่า λ_{max} ที่ 398 nm มี shoulder peak ที่ประมาณ 417 และ 307 nm สะท้อนให้เห็นว่าโครงสร้างและระบบคอนจูเกตของสารทั้งสองคล้ายคลึงกันโดยพอลิเมอร์ 7B ระบบคอนจูเกตสั้นกว่าพอลิเมอร์ 7A เล็กน้อย

จากข้อมูล IR spectrum ของพอลิเมอร์ 7A (รูปที่ ผ.37, ภาคผนวก) พบพีกของ C-H stretching ที่ 2926 และ 2854 cm^{-1} เช่นเดียวกับของพอลิเมอร์ 7B (รูปที่ ผ.38, ภาคผนวก) พบที่ 2925 และ 2855 cm^{-1} และจากข้อมูล Mass spectrum ของพอลิเมอร์ 7A (รูปที่ ผ.39, ภาคผนวก) ได้ค่า $m/z = 2797.969$ ซึ่งคาดว่ามีความสอดคล้องกับโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย EDTM-TBS 4 หน่วย และ DBOB 5 หน่วย และจาก Mass spectrum ของพอลิเมอร์ 7B (รูปที่ ผ.40, ภาคผนวก) ได้ค่า $m/z = 2191.746$ ซึ่งคาดว่ามีความสอดคล้องกับโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย EDTM-TBS 3 หน่วย และ DBOB 4 หน่วย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

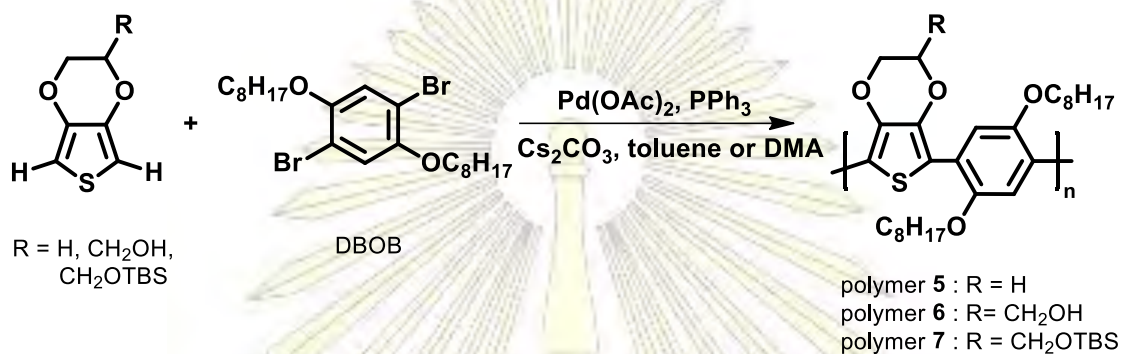


รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ EDTM และ EDTM-TBS

สาร 1 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double $\text{S}_\text{N}2$ ระหว่าง sodium sulfide กับ ethyl chloroacetate ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสไม่มีสี (62 %yield) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H และ ^{13}C NMR และ MS สาร 2 สามารถสังเคราะห์ได้จาก Hinsberg reaction ของสาร 1 กับ diethyl oxalate ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (76 %yield) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H และ ^{13}C NMR, IR และ MS สาร 3 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา double $\text{S}_\text{N}2$ ระหว่างสาร 2 กับ epichlorohydrin ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (27.8 %yield) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H และ ^{13}C NMR และ IR สาร 4 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา hydrolysis ของสาร 3 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (82 %yield) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H และ ^{13}C NMR และ IR EDTM สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา decarboxylation ของสาร 4 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสสีเหลืองอ่อน (58.8 %yield) โดยมี overall

yield เมื่อเริ่มจาก ethyl chloroacetate เท่ากับ 6.3 %yield (5 ขั้นตอน) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H และ ^{13}C NMR และ IR สาร EDTM-TBS สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา $\text{S}_{\text{N}}2$ ระหว่าง EDTM กับ *tert*-butyl(chloro)dimethylsilane ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสไม่มีสี (55 %yield) เมื่อเริ่มจาก ethyl chloroacetate เท่ากับ 3.5 %yield (6 ขั้นตอน) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR

DBOB สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา $\text{S}_{\text{N}}2$ ระหว่าง 2,5-dibromobenzene-1,4-diol กับ 1-bromooctane ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน (37 %yield) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR



รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5, 6, 7

พอลิเมอร์ 5 สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization ระหว่าง EDTM กับ DBOB ปฏิกิริยาที่ใช้ DMA เป็นตัวทำละลายได้ผลิตภัณฑ์ 5A เป็นของแข็งสีเหลือง (1.2 %yield) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR, IR และ MS ให้ค่า $m/z = 1257.978$ ทดสอบด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy ให้ค่าการดูดกลืนที่เป็น shoulder peak ที่ 313 nm ส่วนปฏิกิริยาที่ใช้ toluene เป็นตัวทำละลายมีประสิทธิภาพดีกว่ามาก ได้ผลิตภัณฑ์ 5B เป็นของแข็งสีเหลือง (39 %yield) ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR, IR และ MS ให้ค่า $m/z = 1694.566$ ทดสอบด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy พบค่า λ_{max} ที่ 398 nm ซึ่งแสดงว่าพอลิเมอร์ 5B มีขนาดโมเลกุลและระบบคอนจูเกตที่มากกว่า 5A

พอลิเมอร์ 6 สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization ระหว่าง EDTM กับ DBOB โดยใช้ toluene เป็นตัวทำละลายสามารถแยกได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีน้ำตาล 2 ชนิดคือ พอลิเมอร์ 6A และพอลิเมอร์ 6B ทดสอบด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy พบค่า λ_{max} ค่อนข้างต่ำที่ 300 และ 304 nm ตามลำดับ การตรวจสอบโครงสร้างของสารด้วยเทคนิค ^1H NMR และ IR พบว่าสารทั้งสองไม่ใช่ 1:1 alternating polymer โดยสัดส่วนที่มาจาก DBOB มากกว่าส่วนที่มาจาก EDTM

พอลิเมอร์ **7** สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Direct C-H arylation polymerization ระหว่าง EDTM-TBS กับ DBOB โดยใช้ toluene เป็นตัวทำละลายสามารถแยกได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีแดงคือ พอลิเมอร์ **7A** g (52.5 %yield) และของแข็งสีเหลืองคือ พอลิเมอร์ **7B** (16 %yield) ทดสอบด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy พบค่า λ_{max} ที่ 417 และ 398 nm ตามลำดับ ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR และ IR พบว่าเป็น 1:1 alternating polymer ทั้ง 2 ชนิด โดยมีค่า $m/z = 2797.969$ และ 2191.746 ตามลำดับ



เอกสารอ้างอิง

1. Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (12), 1832-1908.
2. Thompson, B. C.; Frechet, J. M. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (1), 58-77.
3. Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2208-67.
4. Holliday, S.; Donaghey, J. E.; McCulloch, I. Advances in charge carrier mobilities of semiconducting polymers used in organic transistors. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 647-663.
5. Dragutan, I.; Dragutan, V.; Simionescu, B. C.; Demonceau, A.; Fischer, H. Recent advances in metathesis-derived polymers containing transition metals in the side chain. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2747-2762.
6. Chou, Y.-H.; Chang, H.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C. Polymeric charge storage electrets for non-volatile organic field effect transistor memory devices. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (3), 341-352.
7. Liu, C. L.; Chen, W. C. Donor-acceptor polymers for advanced memory device applications. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (10), 2169.
8. Feng, X.; Liu, L.; Wang, S.; Zhu, D. Water-soluble fluorescent conjugated polymers and their interactions with biomacromolecules for sensitive biosensors. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (7), 2411-2419.
9. Sakai, R. Conjugated polymers applicable to colorimetric and fluorescent anion detection. *Polym. J.* **2015**, *48* (1), 59-65.
10. Alvarez, A.; Costa-Fernández, J. M.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A.; Salinas-Castillo, A. Fluorescent conjugated polymers for chemical and biochemical sensing. *TrAC -Trend Anal. Chem.* **2011**, *30* (9), 1513-1525.
11. Baeg, K. J.; Binda, M.; Natali, D.; Caironi, M.; Noh, Y. Y. Organic light detectors: photodiodes and phototransistors. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (31), 4267-95.

12. Roncali, J. Molecular engineering of the band gap of π -conjugated systems: facing technological applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (17), 1761-1775.
13. Khelifi, S.; Voroshazi, E.; Spoltore, D.; Piersimoni, F.; Bertho, S.; Aernouts, T.; Manca, J.; Lauwaert, J.; Vrielinck, H.; Burgelman, M. Effect of light induced degradation on electrical transport and charge extraction in polythiophene:Fullerene (P3HT:PCBM) solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2014**, *120*, 244-252.
14. Zhu, Y.; Heim, I.; Tieke, B. Red emitting diphenylpyrrolopyrrole (DPP)-based polymers prepared by Stille and Heck coupling. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207* (23), 2206-2214.
15. Kiriya, A.; Senkovskyy, V.; Sommer, M. Kumada catalyst-transfer polycondensation: mechanism, opportunities, and challenges. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (19), 1503-17.
16. Huo, S.; Mroz, R.; Carroll, J. Negishi coupling in the synthesis of advanced electronic, optical, electrochemical, and magnetic materials. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2* (4), 416-445.
17. Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (12), 988-991.
18. Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. Stille polycondensation for synthesis of functional materials. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 1493-528.
19. Ashraf, R. S.; Shahid, M.; Klemm, E.; Al-Ibrahim, M.; Sensfuss, S. Thienopyrazine-based Low-Bandgap Poly(heteroaryleneethynylene)s for photovoltaic devices. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (17), 1454-1459.
20. Li, C.; Bo, Z. *New chemistry for organic photovoltaic materials*; RCS: Beijing, **2015**; pp 1-31.
21. Pouliot, J. R.; Grenier, F.; Blaskovits, J. T.; Beaupre, S.; Leclerc, M. Direct (hetero)arylation polymerization: simplicity for conjugated polymer synthesis. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 14225-14274.
22. Lafrance, M.; Fagnou, K. Palladium-catalyzed benzene arylation: incorporation of catalytic pivalic acid as a proton shuttle and a key element in catalyst design *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496-16497.

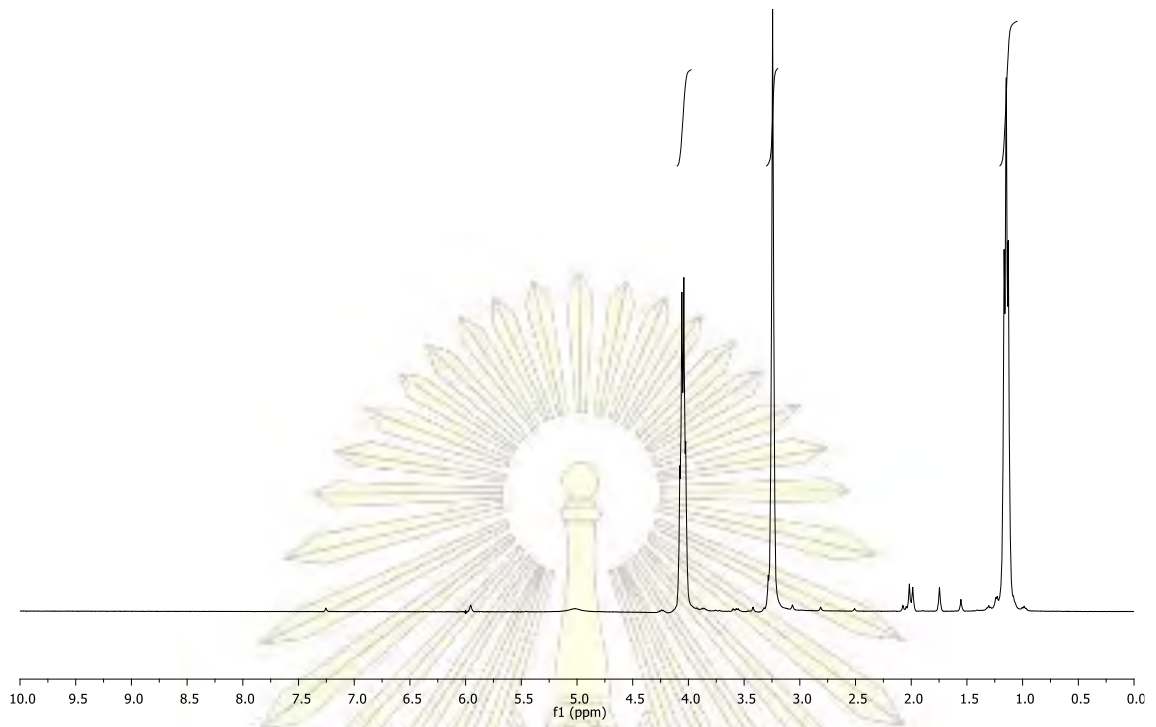
23. Svignon, M.; Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M. New synthetic method for the polymerization of alkylthiophenes. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873-5876.
24. Wang, Q.; Wakioka, M.; Ozawa, F. Synthesis of end-capped regioregular poly(3-hexylthiophene)s via direct arylation. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (14), 1203-1207.
25. Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U. Synthesis of poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-alt-2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) in a direct arylation scheme. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (4), 465-468.
26. Kumar, A.; Kumar, A. Single step reductive polymerization of functional 3,4-propylenedioxythiophenes via direct C-H arylation catalyzed by palladium acetate. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (3), 286-288.
27. 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* (19), 7783-7790.
28. Yamazaki, K.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. Detailed optimization of polycondensation reaction via direct C-H arylation of ethylenedioxythiophene. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (1), 69-73.
29. Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. Microwave-assisted polycondensation via direct arylation of 3,4-ethylenedioxythiophene with 9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1* (8), 878-882.
30. 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.
31. Wynberg, H.; Kooreman, H. The mechanism of the hinsberg thiophene ring synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *72*, 4958-4961.
32. 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
33. Dibenedetto, A.; Angelini, A.; Aresta, M.; Ethiraj, J.; Fragale, C.; Nocito, F. Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes. *Tetrahedron* **2011**, *67* (6), 1308-1313.

34. 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* (6), 824–836.
- 35 Shi, H.; An, Z.; Li, P.-Z.; Yin, J.; Xing, G.; He, T.; Chen, H.; Wang, J.; Sun, H.; Huang, W.; Zhao, Y. Enhancing organic phosphorescence by manipulating heavy-atom interaction. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (2), 808-813.

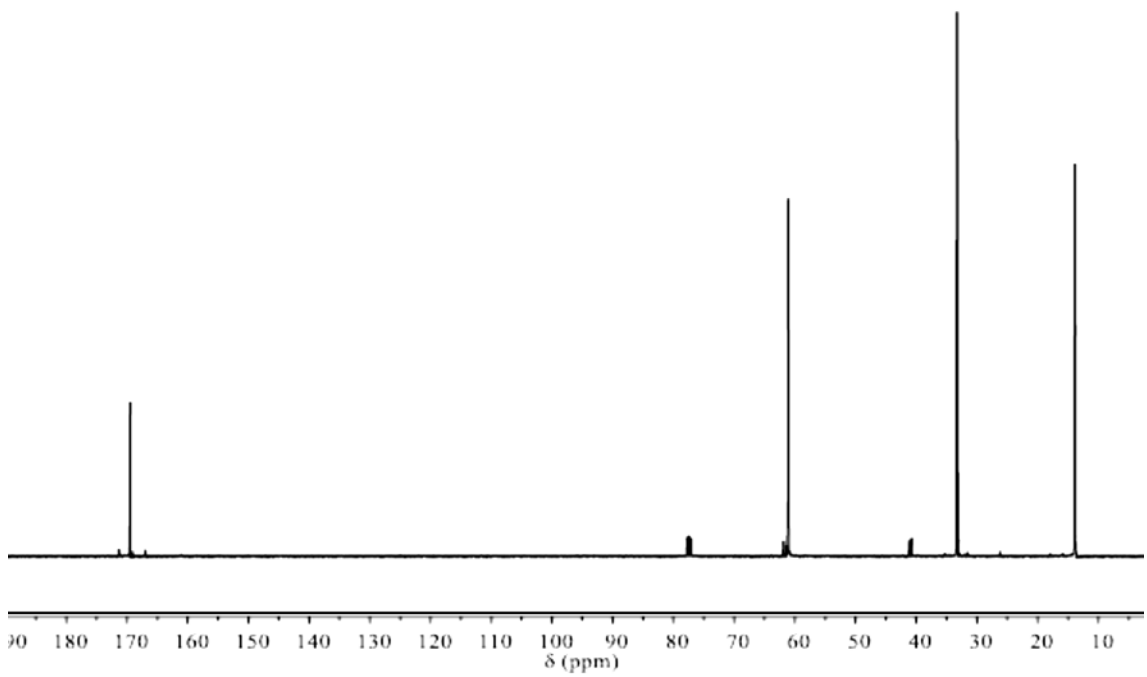




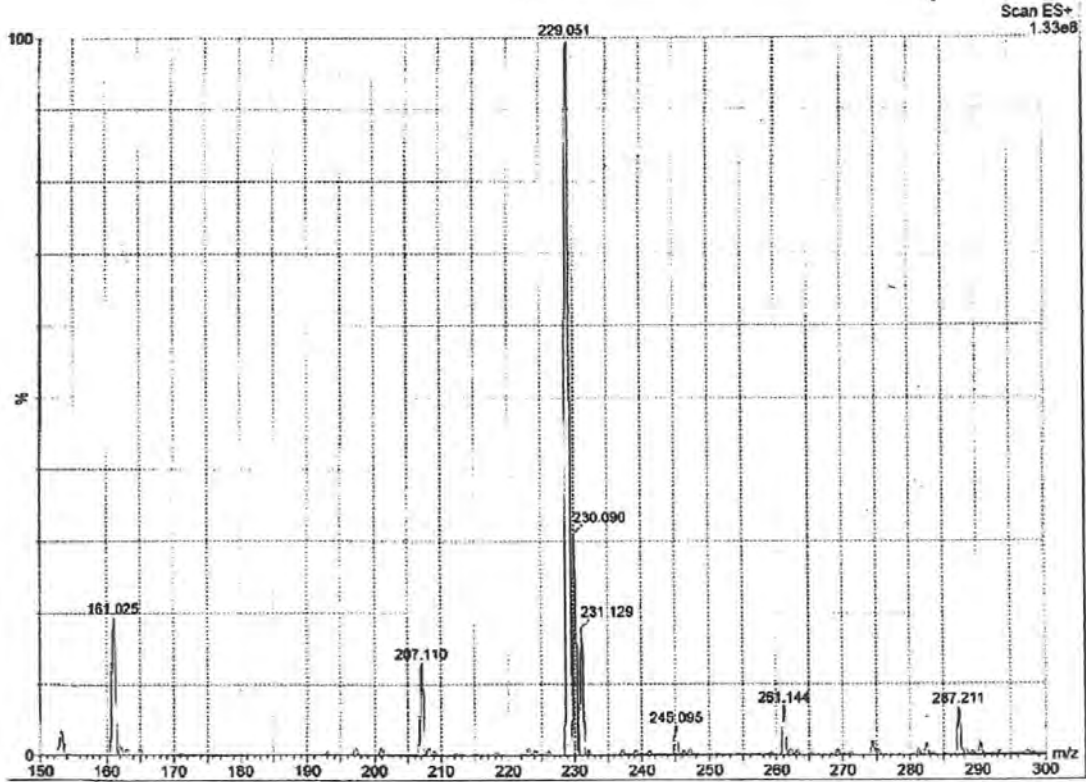
ภาคผนวก



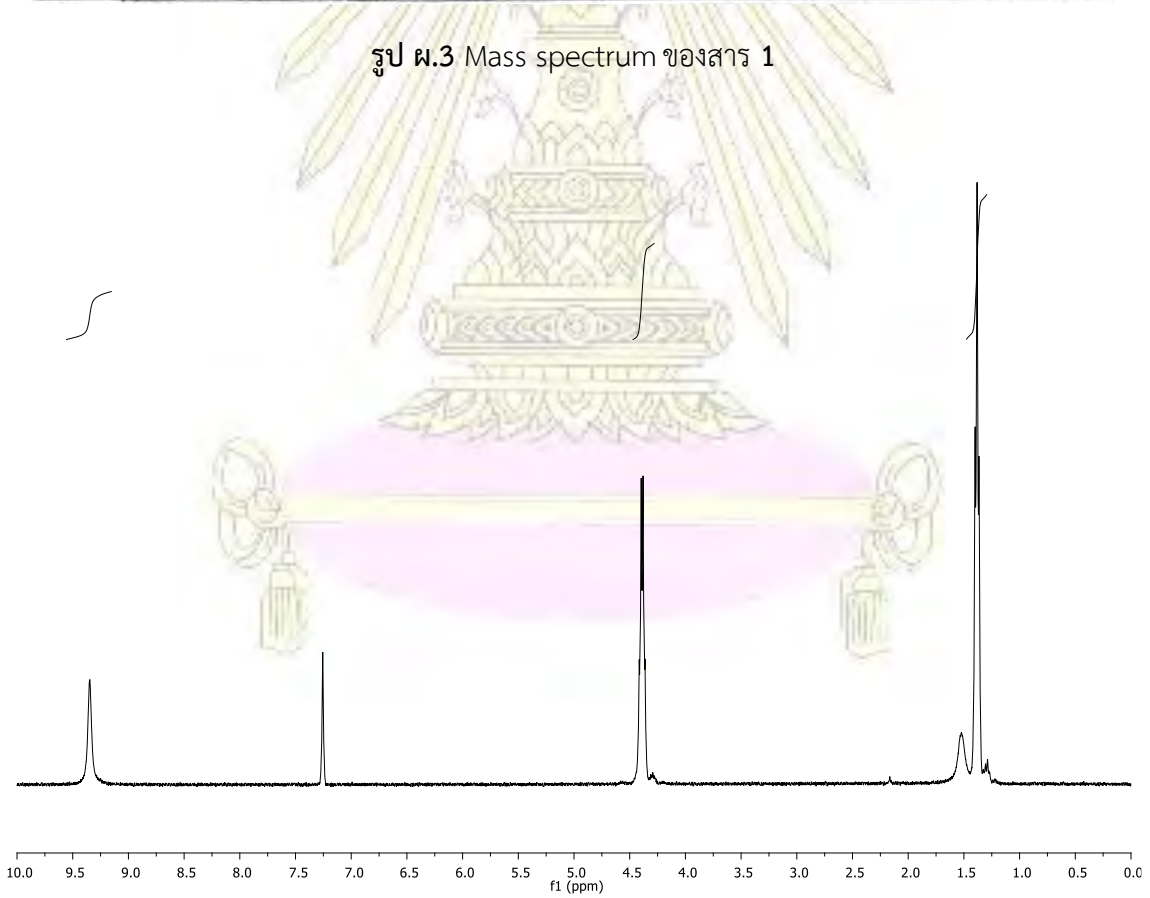
รูป ผ.1 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 1



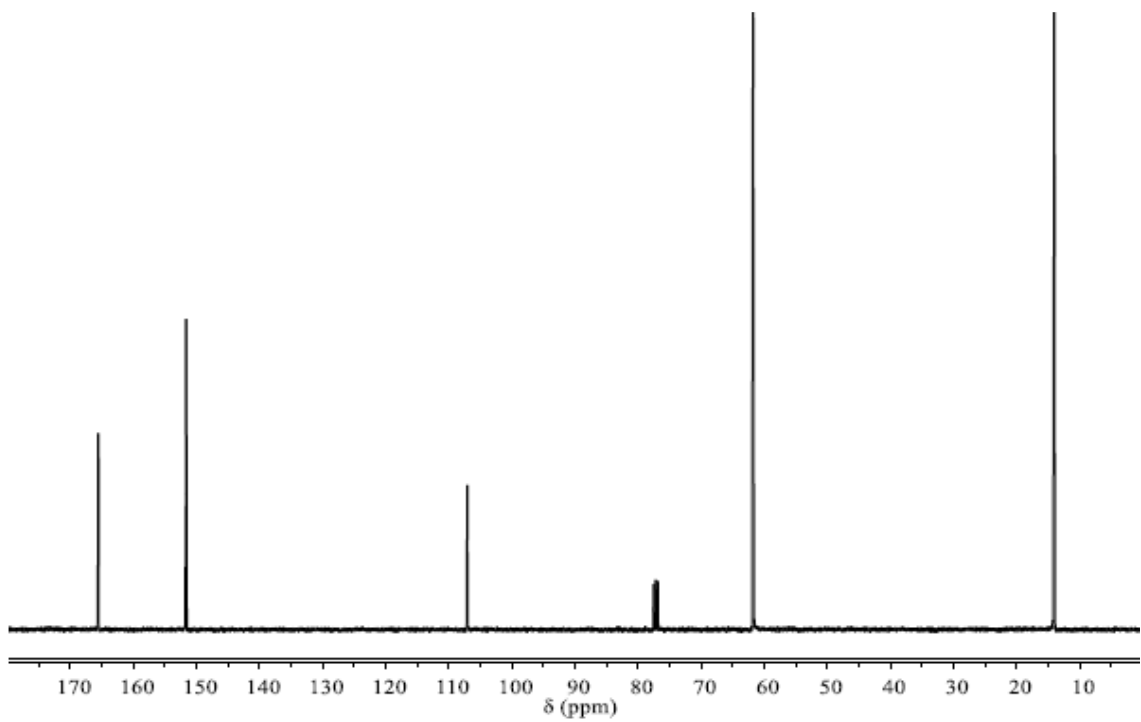
รูป ผ.2 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 1



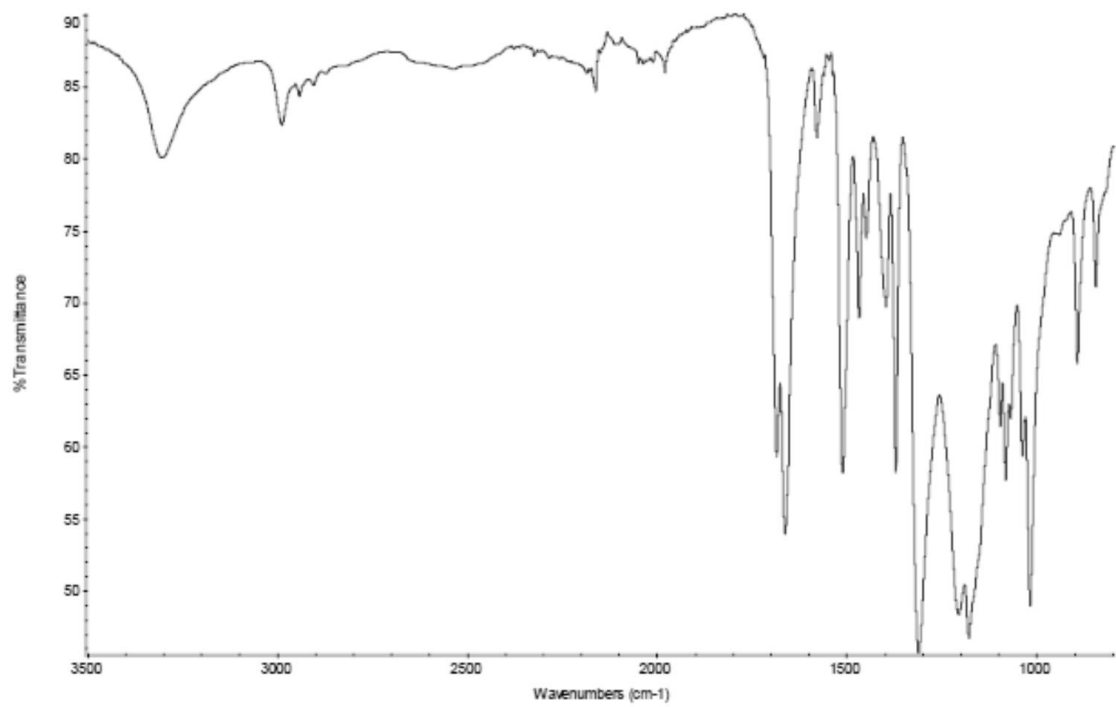
รูป ผ.3 Mass spectrum ของสาร 1



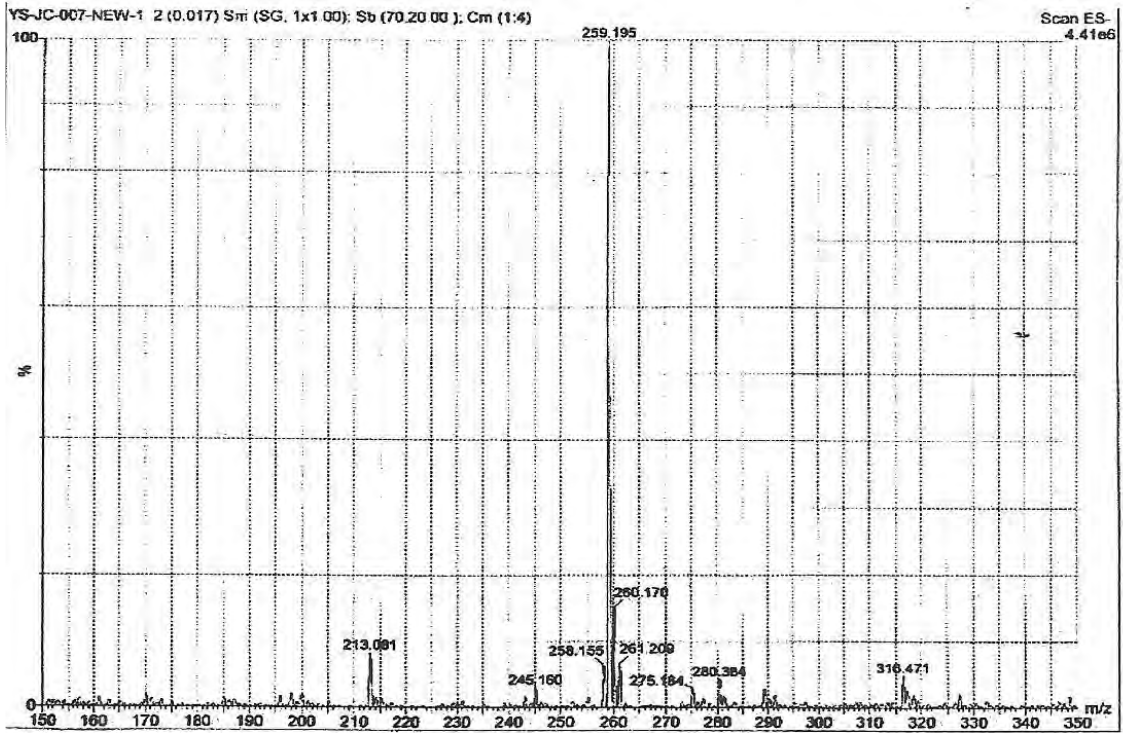
รูป ผ.4 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 2



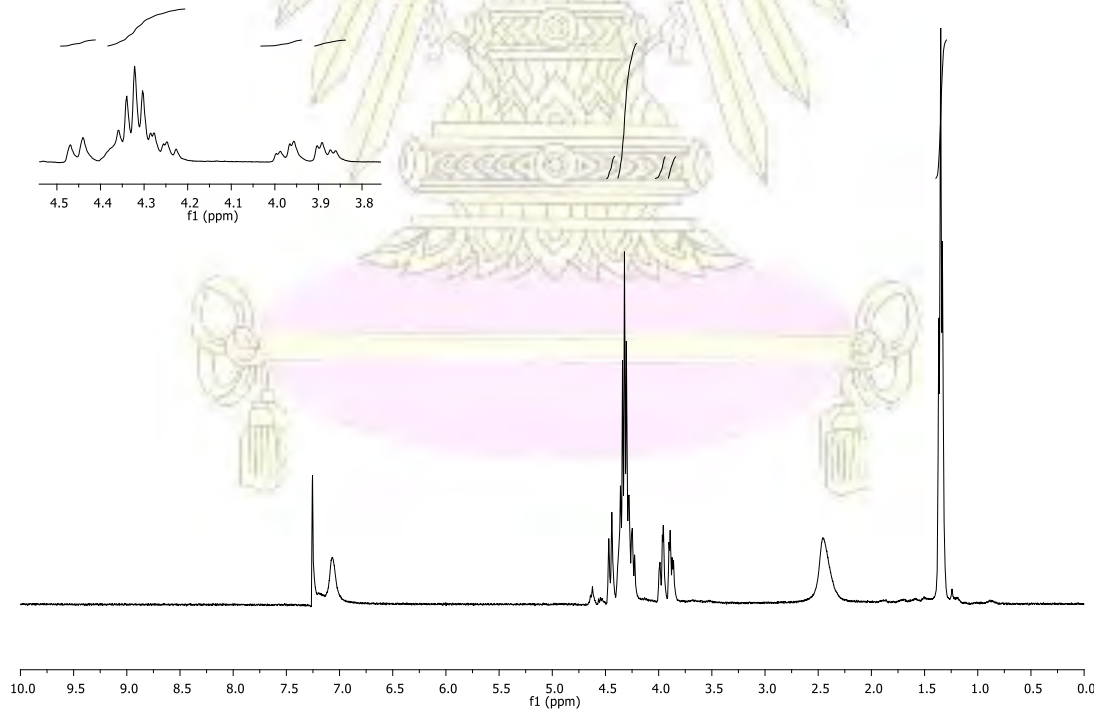
รูป ผ.5 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 2



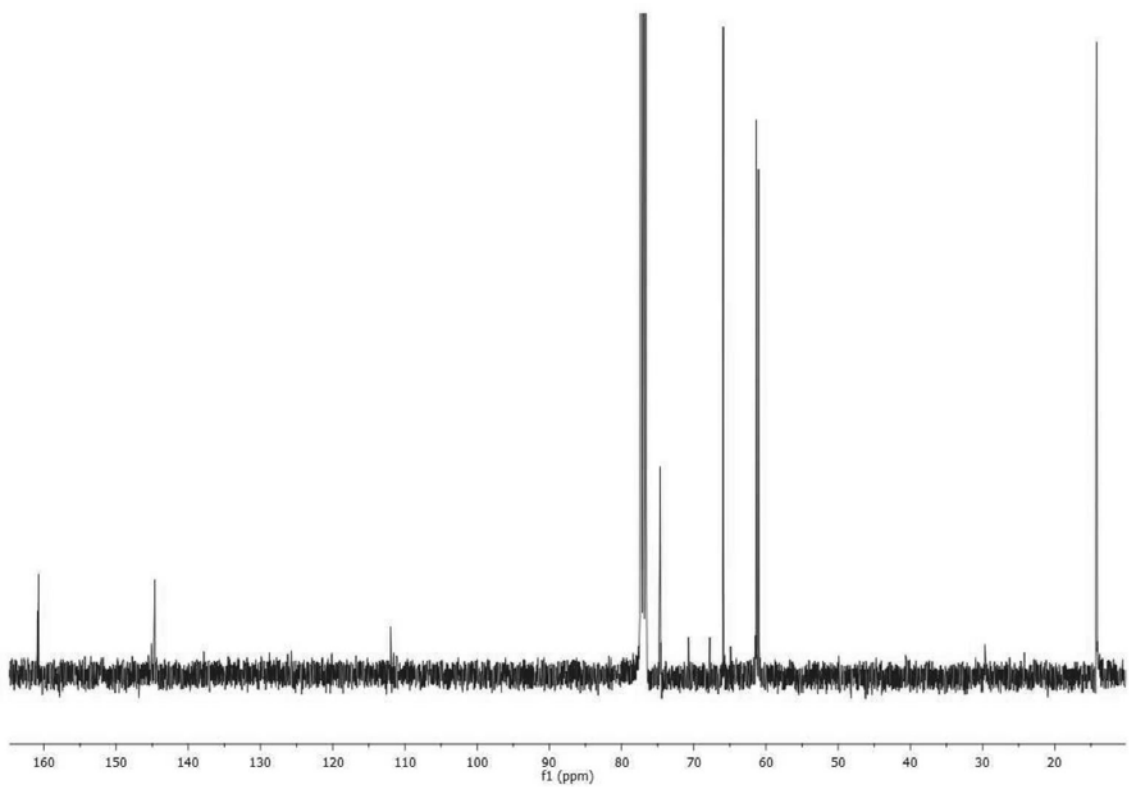
รูป ผ.6 FT-IR spectrum ของสาร 2



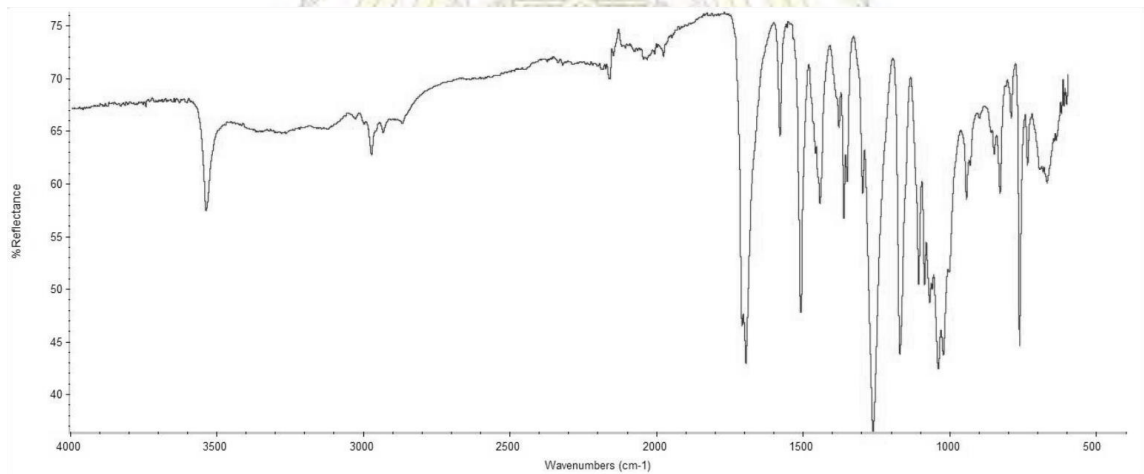
รูป ผ.7 Mass spectrum ของสาร 2



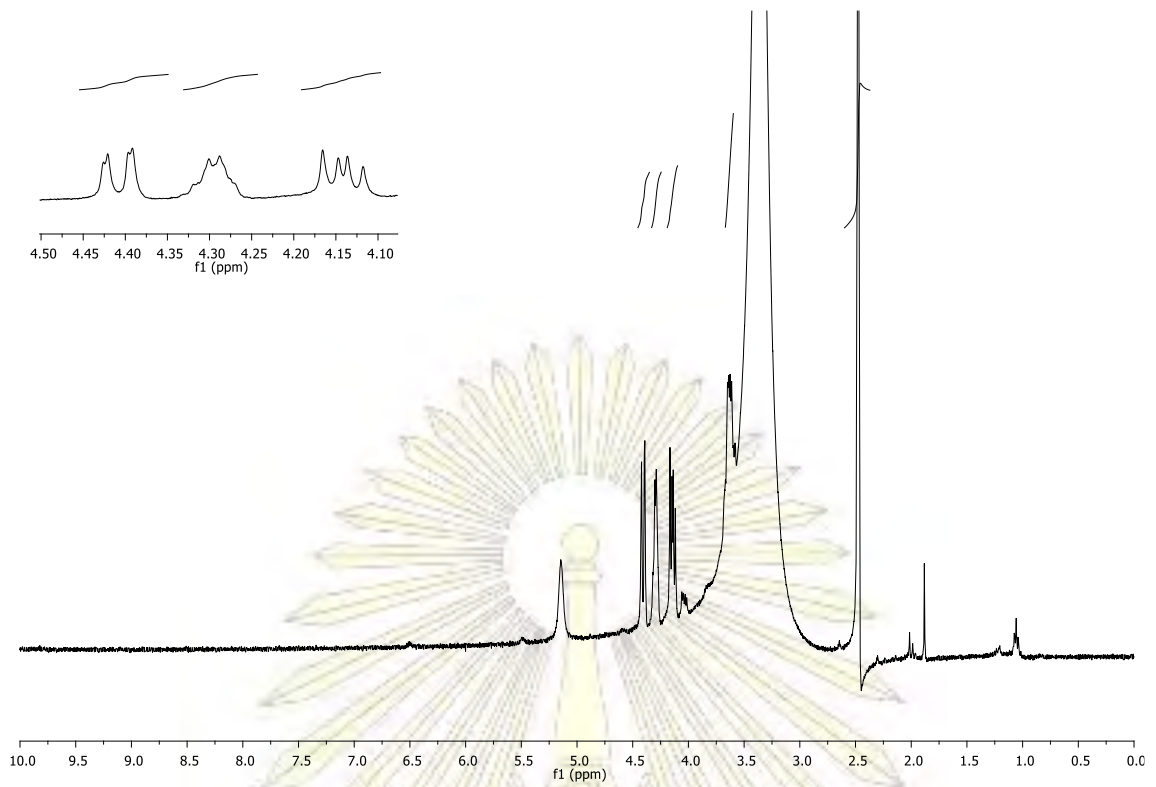
รูป ผ.8 ¹H NMR spectrum (CDCl₃) ของสาร 3



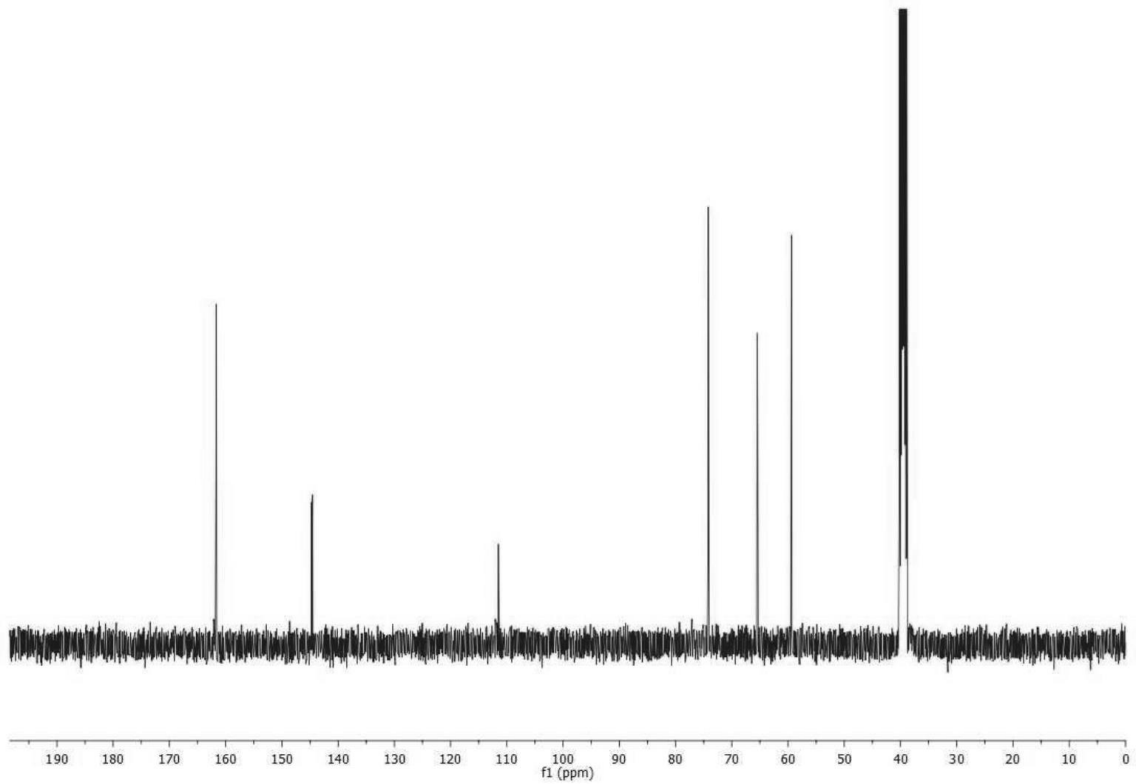
รูป ผ.9 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 3



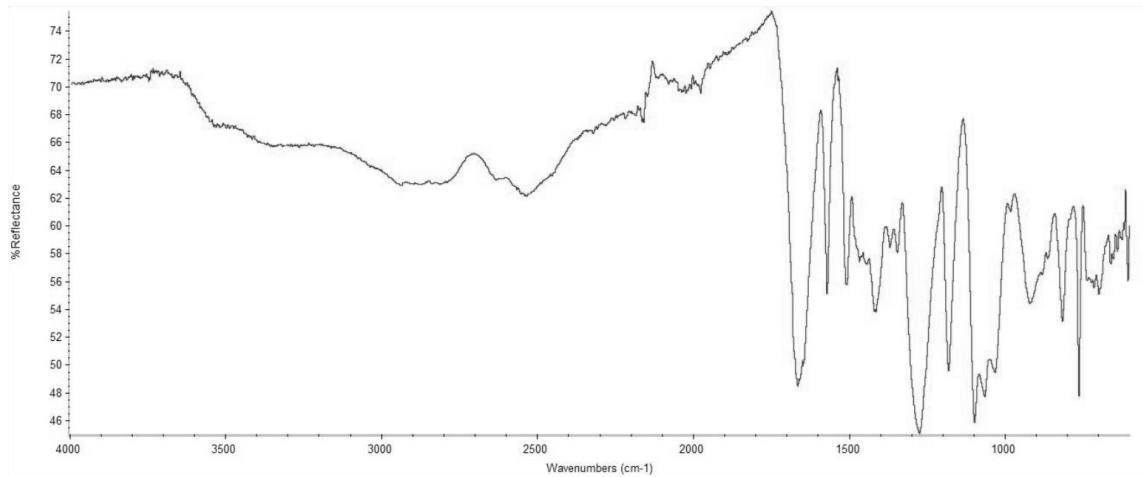
รูป ผ.10 FT-IR spectrum ของสาร 3



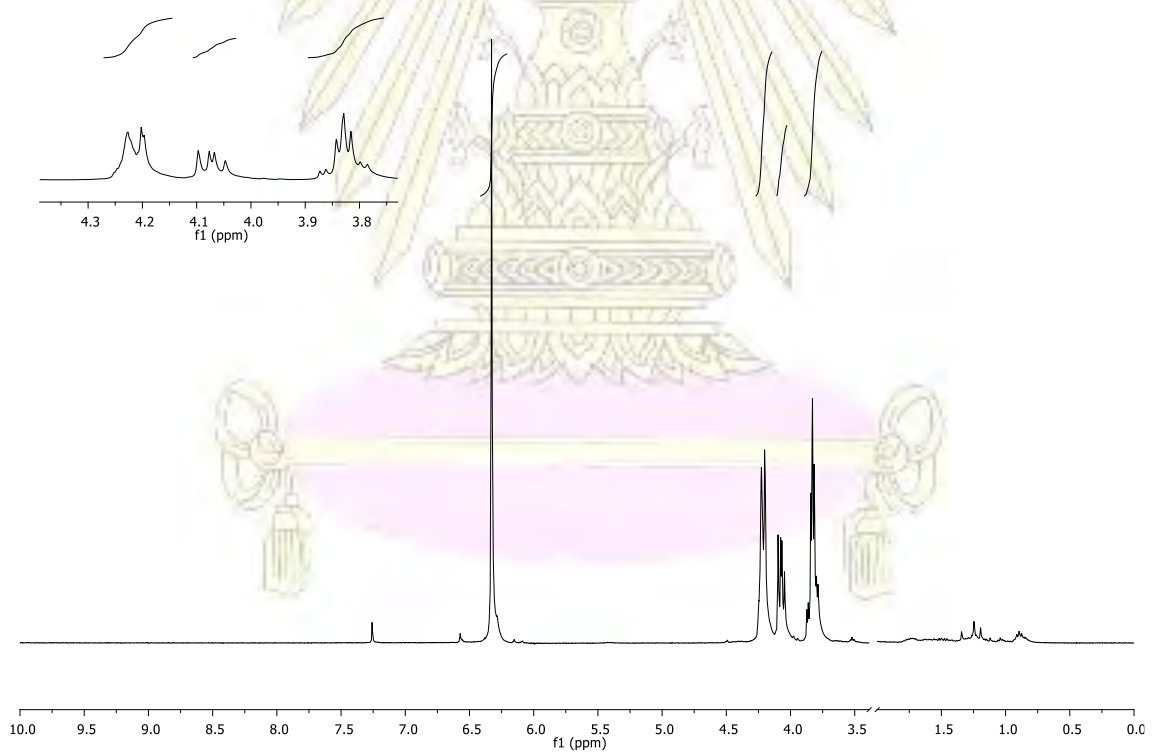
รูป ผ.11 ^1H NMR spectrum (DMSO) ของสาร 4



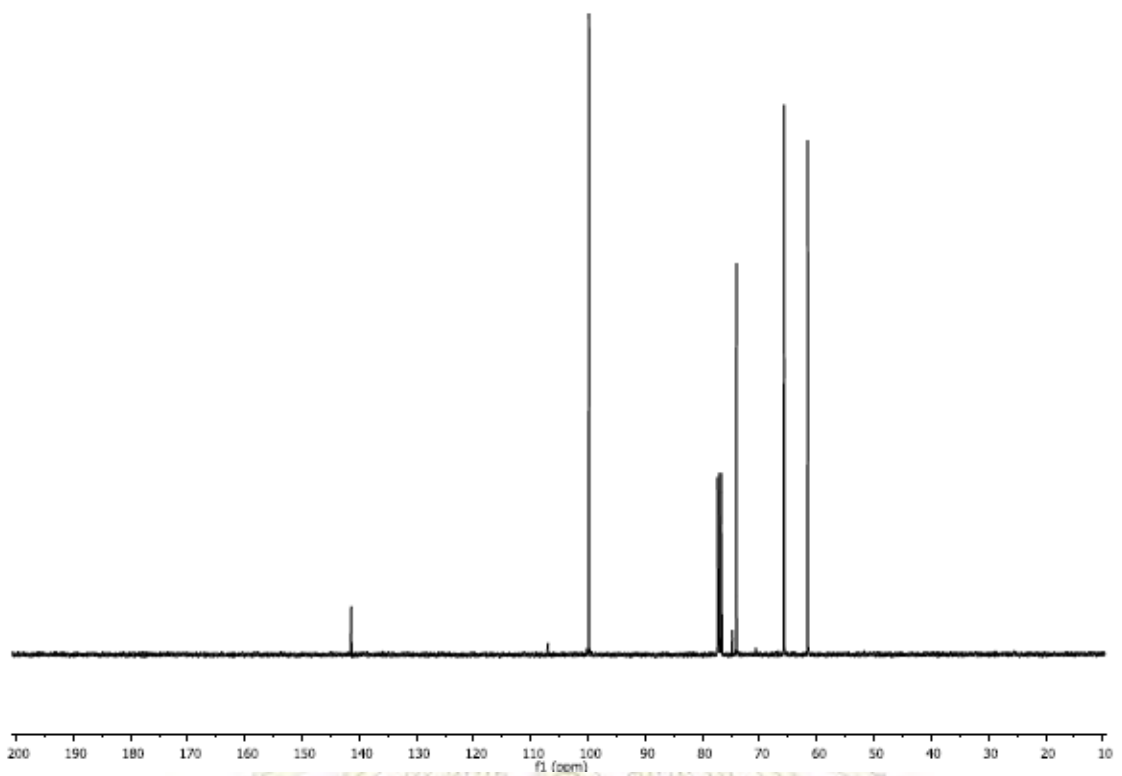
รูป ผ.12 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) ของสาร 4



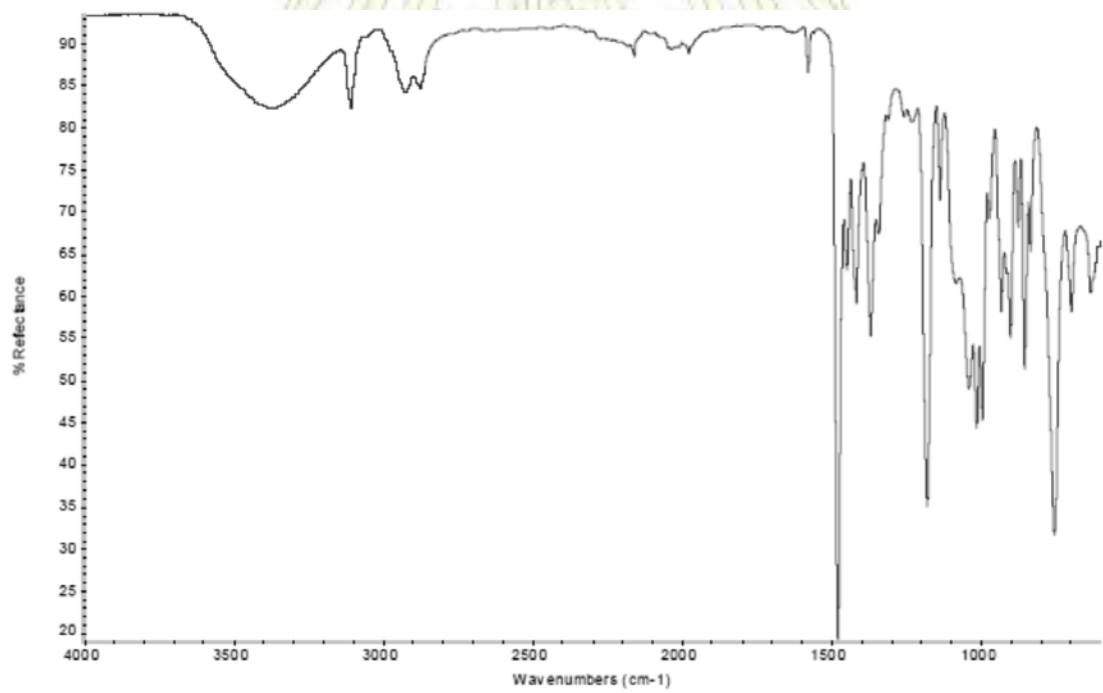
รูป ผ.13 FT-IR spectrum ของสาร 4



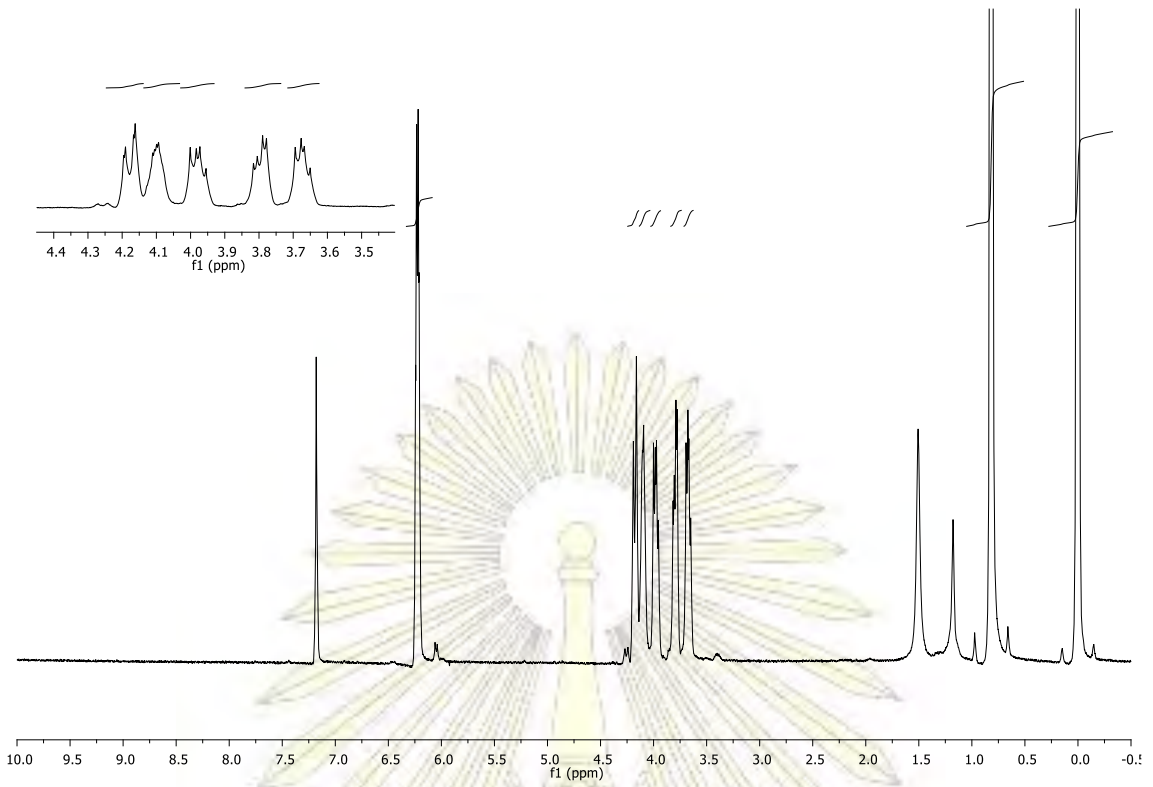
รูป ผ.14 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของ EDTM



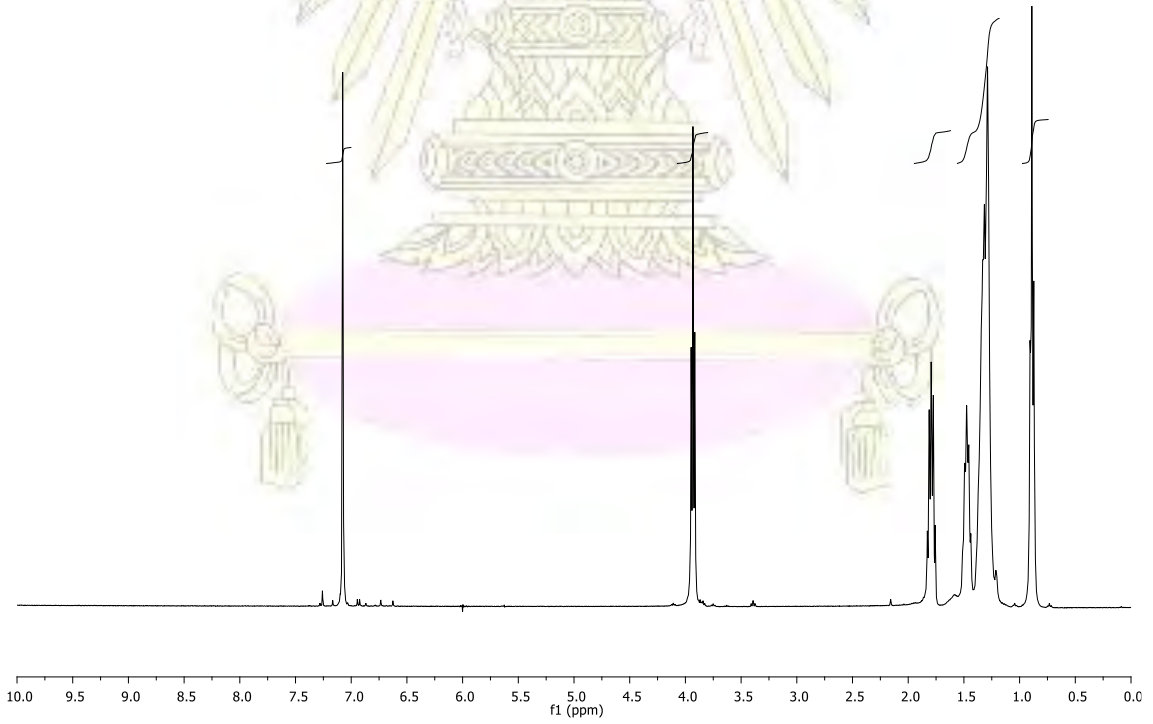
รูป ผ.15 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) ของ EDTM



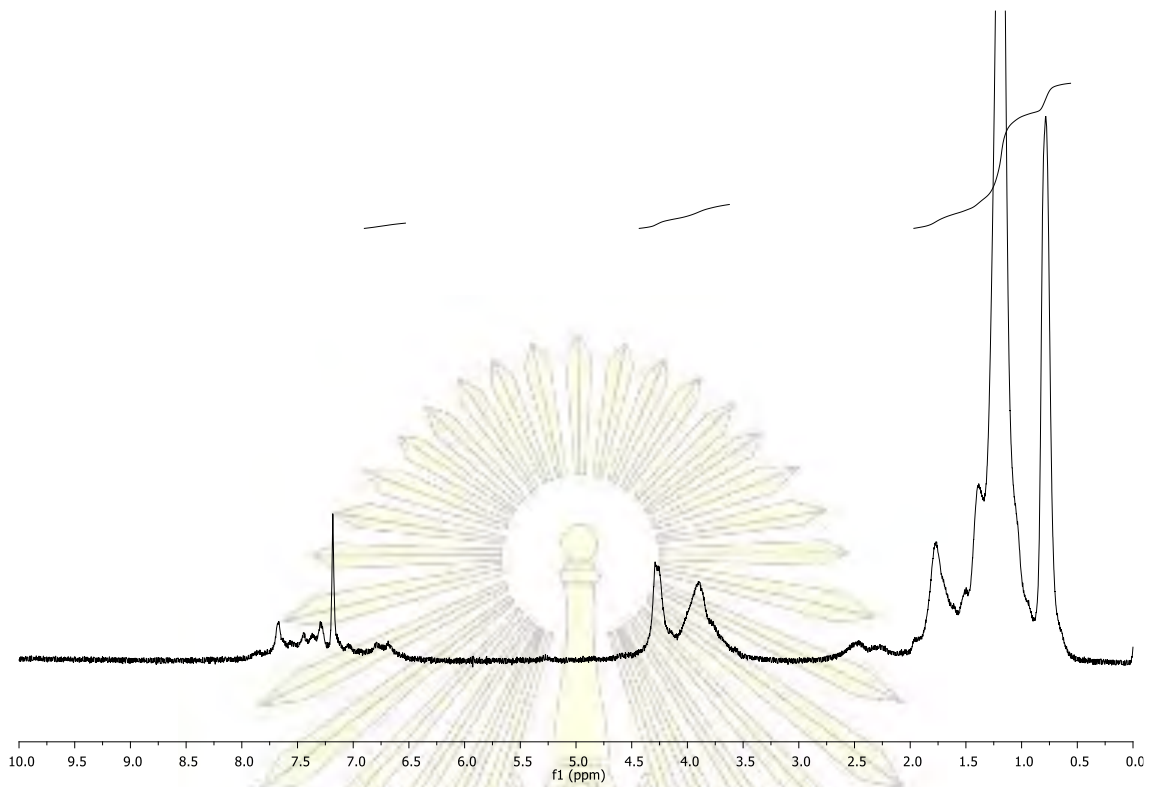
รูป ผ.16 FT-IR spectrum ของ EDTM



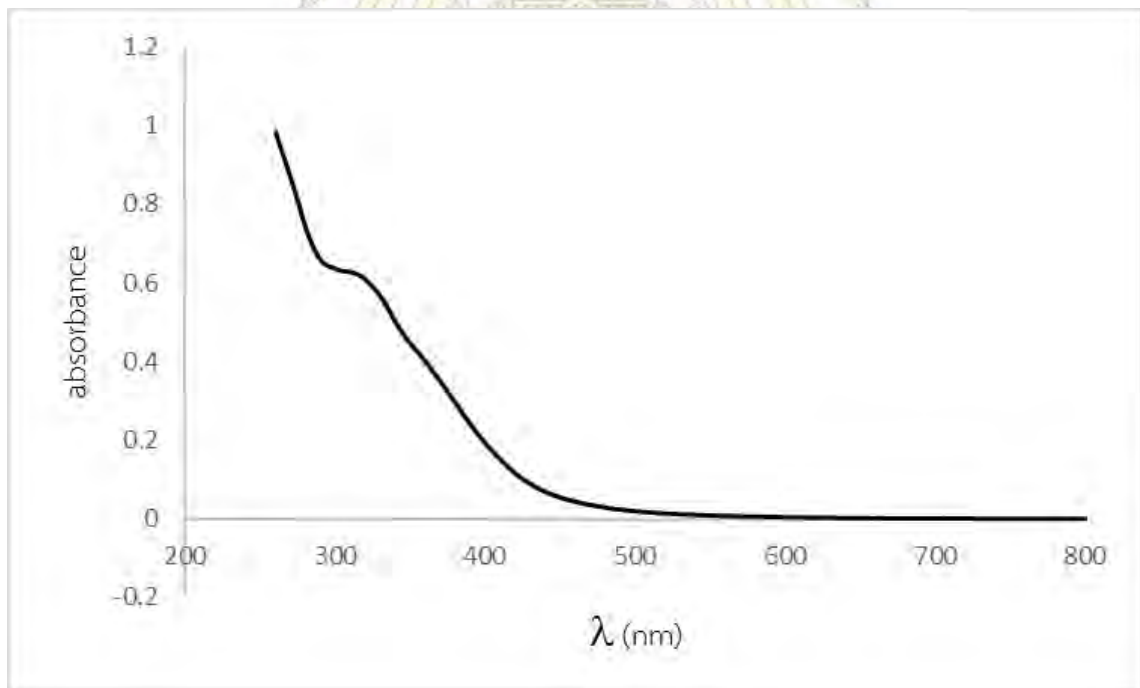
รูป ผ.17 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของ EDTM-TBS



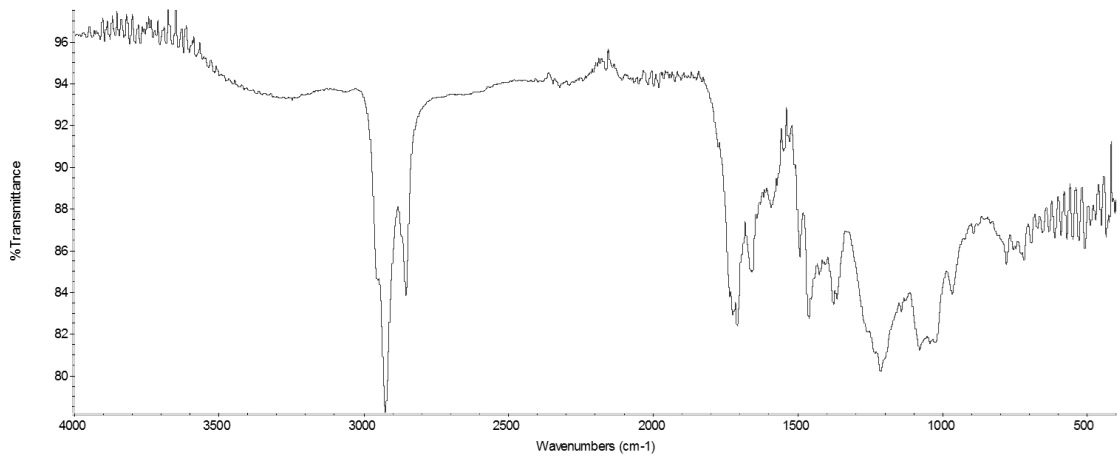
รูป ผ.18 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของ DBOB



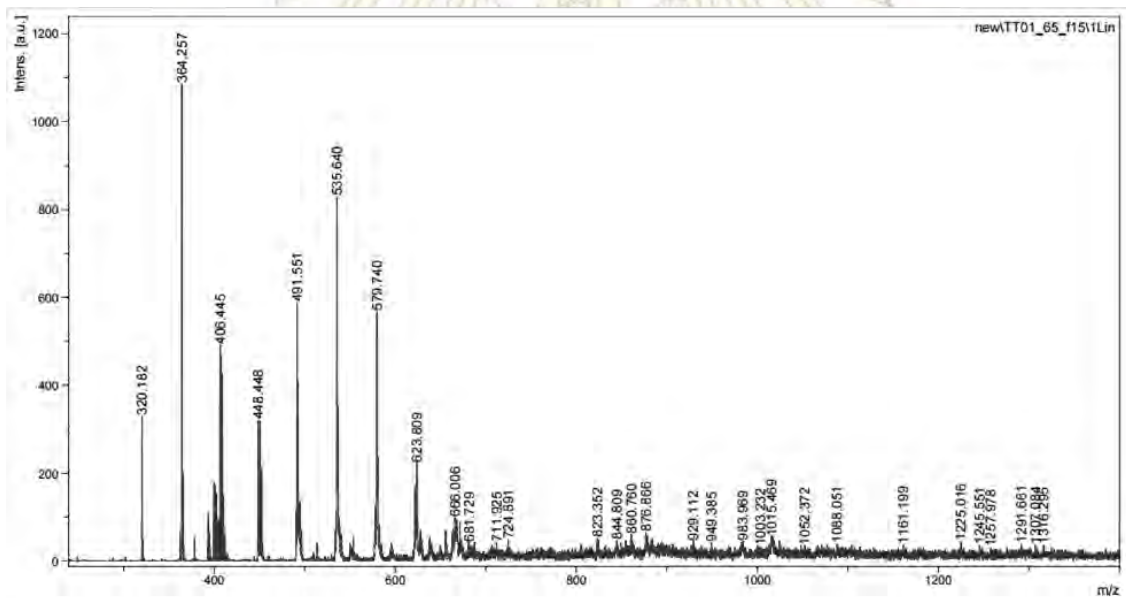
รูป ผ.19 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของพอลิเมอร์ 5A



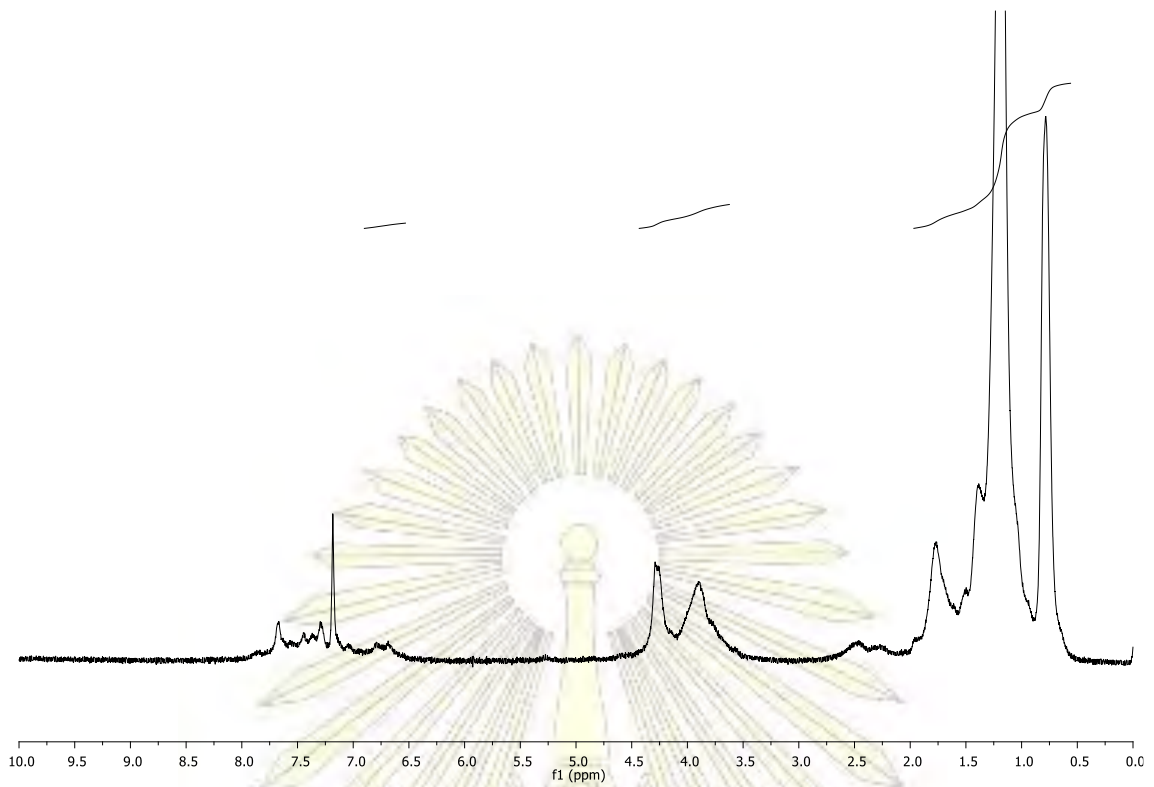
รูป ผ.20 UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 5A



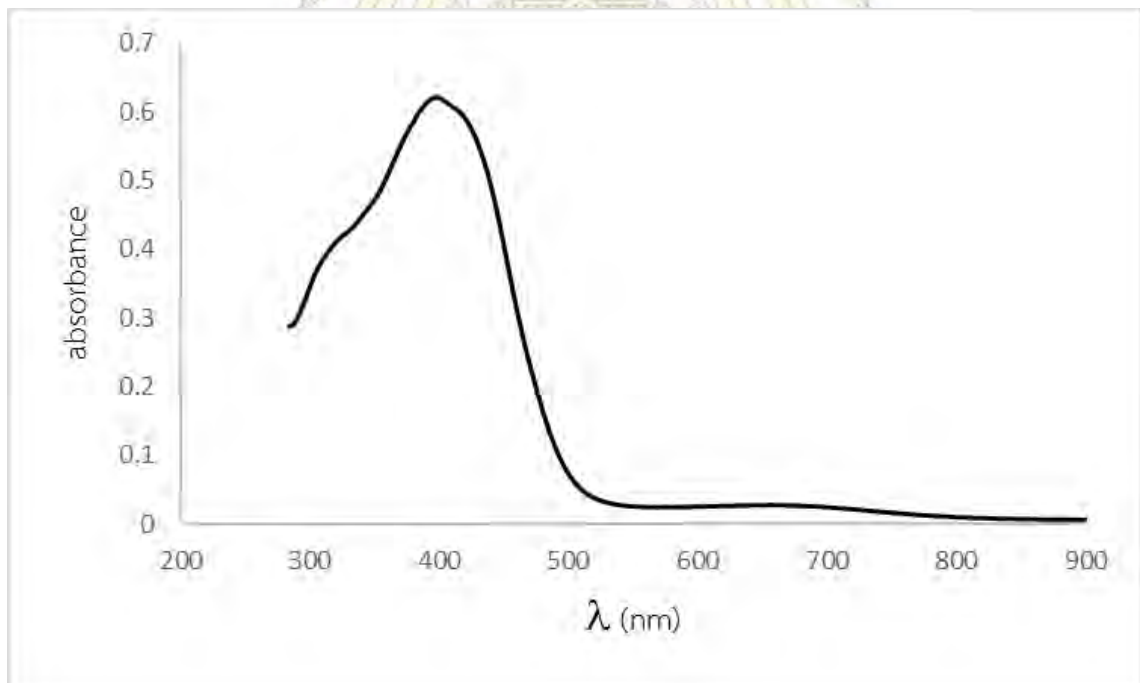
รูป ผ.21 FT-IR spectrum ของพอลิเมอร์ 5A



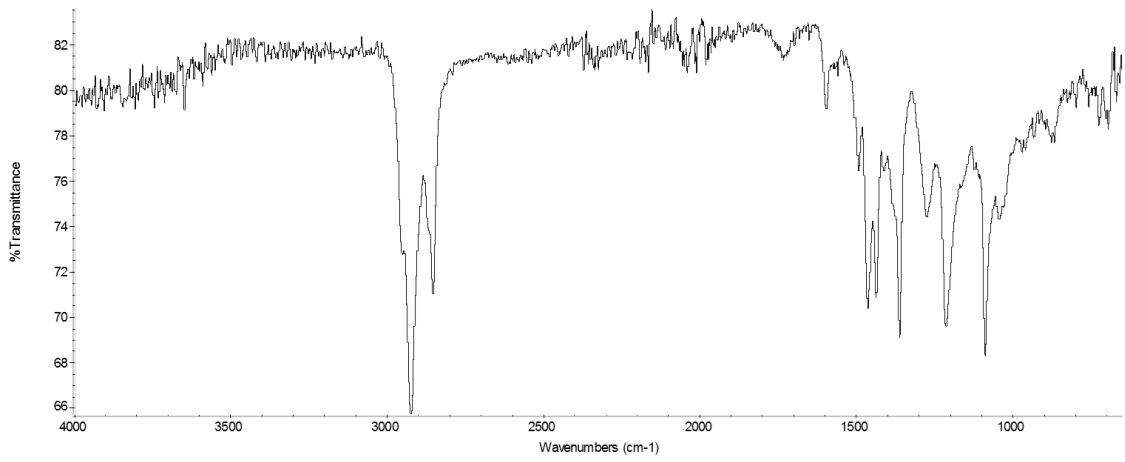
รูป ผ.22 Mass spectrum ของพอลิเมอร์ 5A



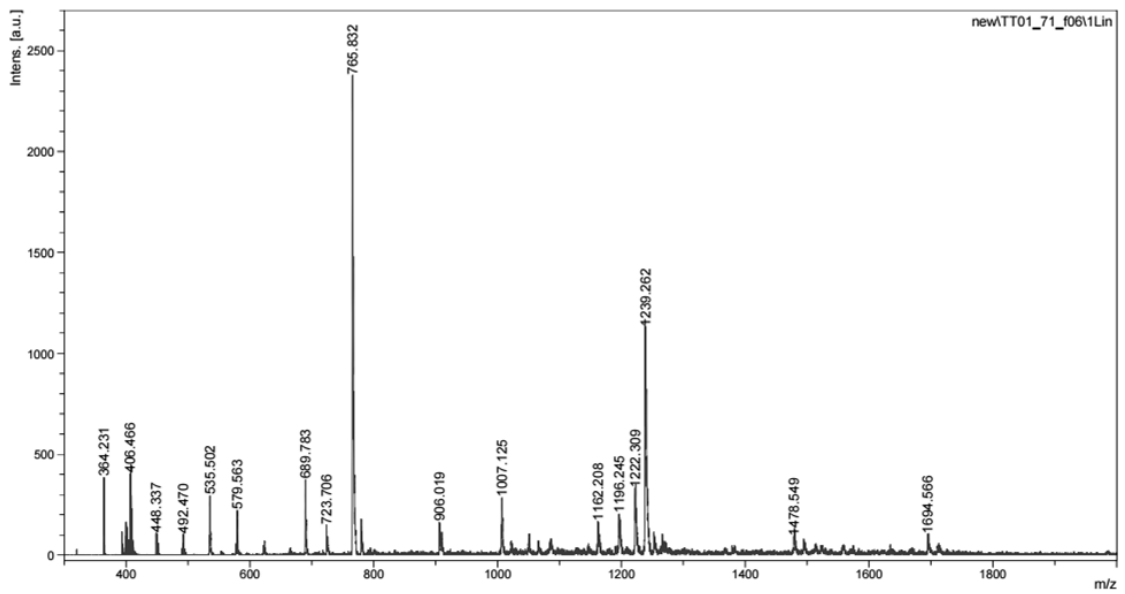
รูป ผ.23 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของพอลิเมอร์ 5B



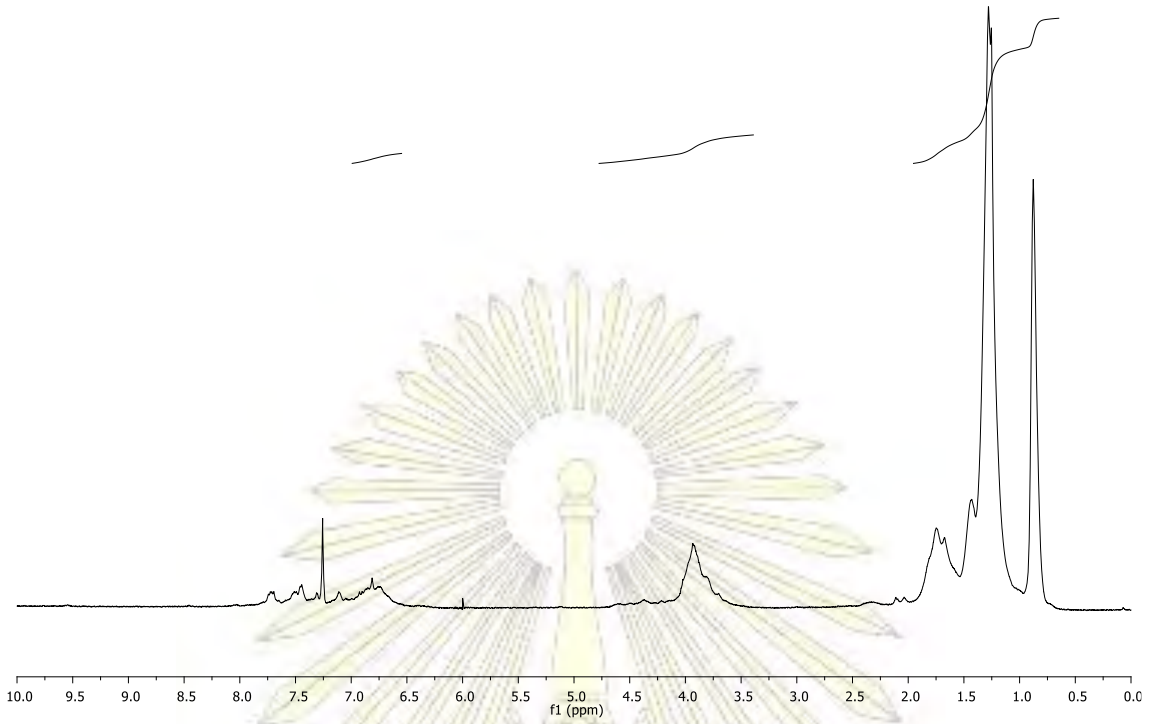
รูป ผ.24 UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 5B



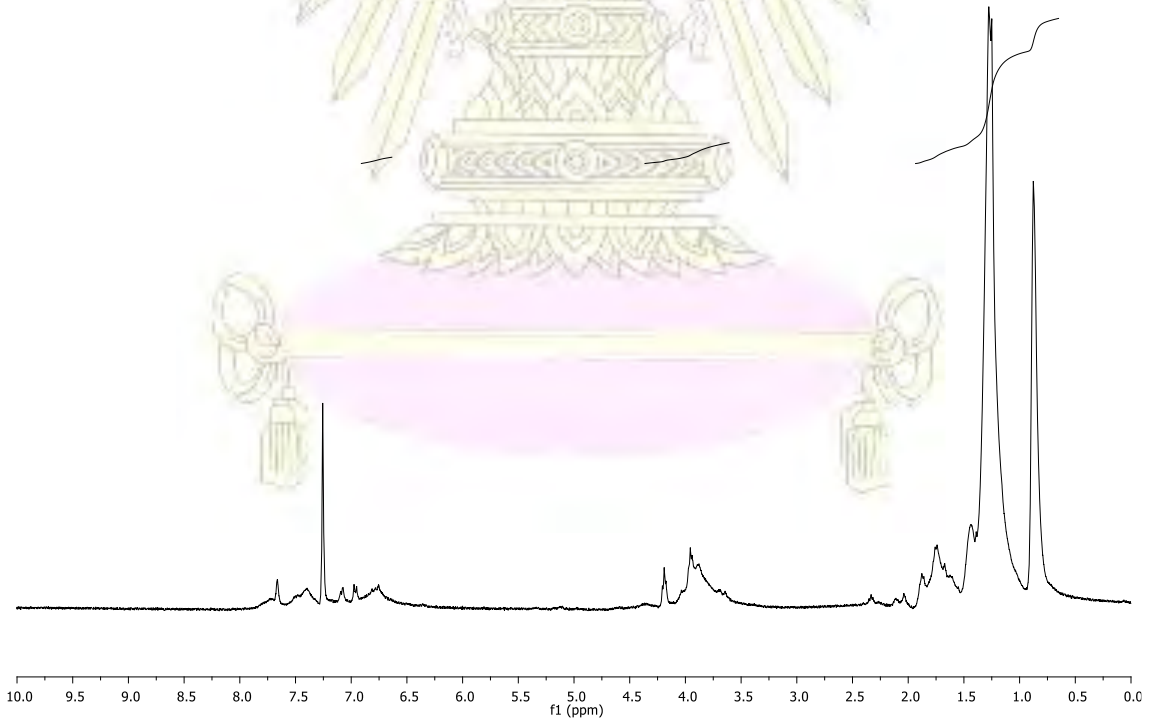
รูป ผ.25 FT-IR spectrum ของพอลิเมอร์ 5B



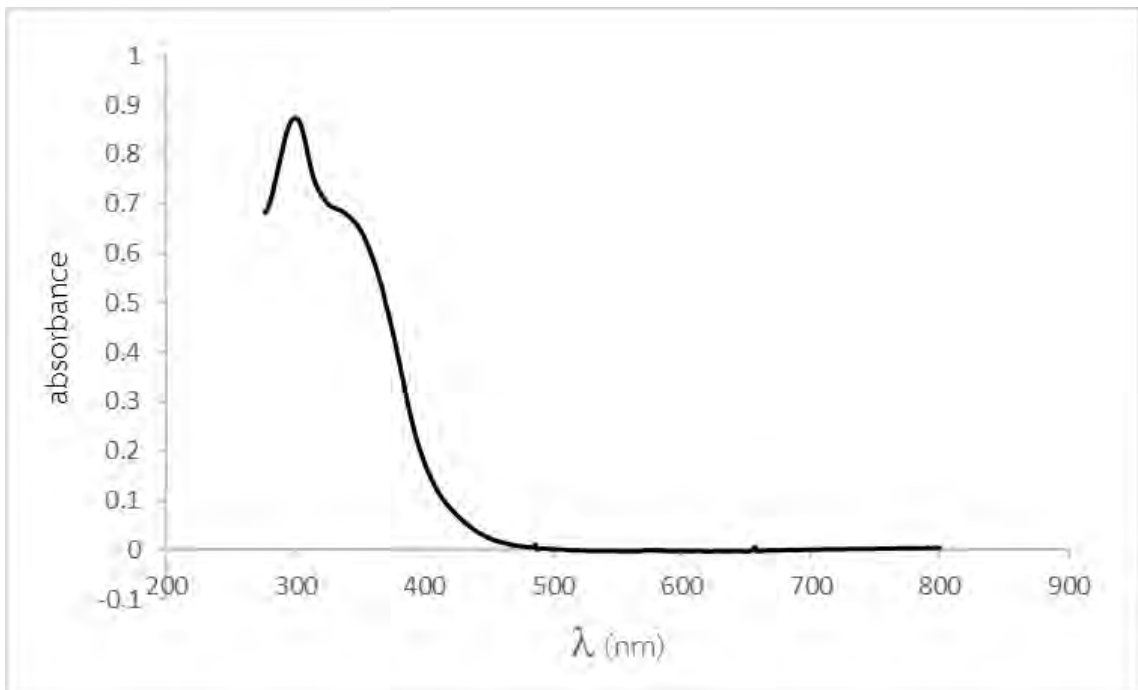
รูป ผ.26 Mass spectrum ของพอลิเมอร์ 5B



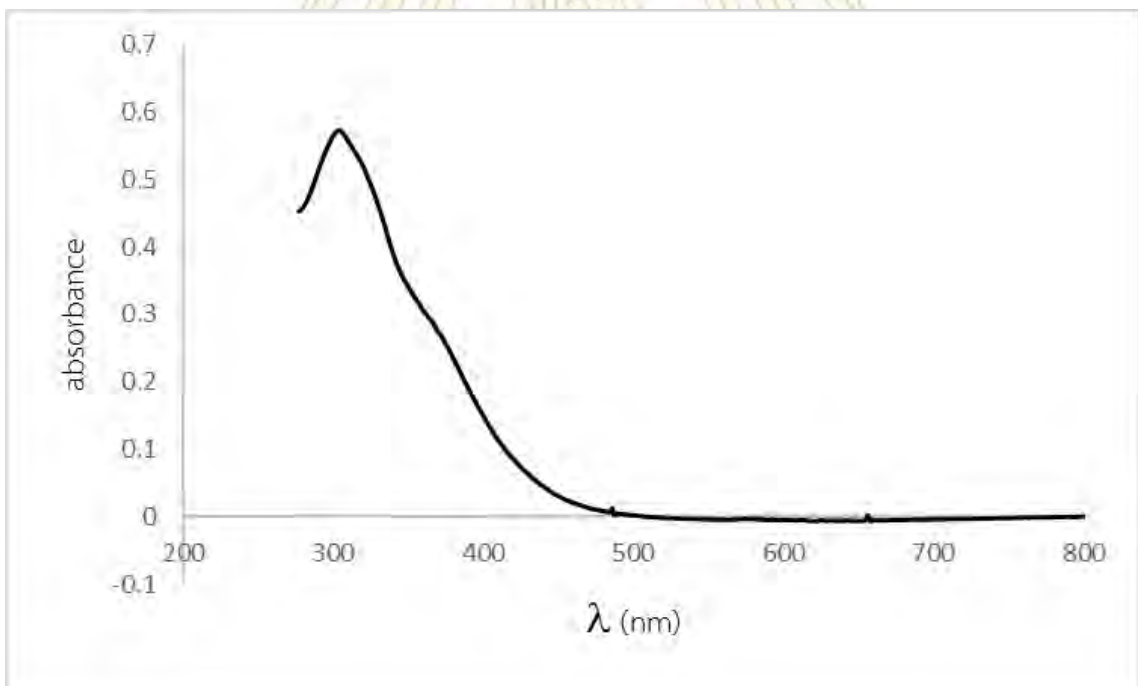
รูป ผ.27 ¹H NMR spectrum (CDCl₃) ของพอลิเมอร์ 6A



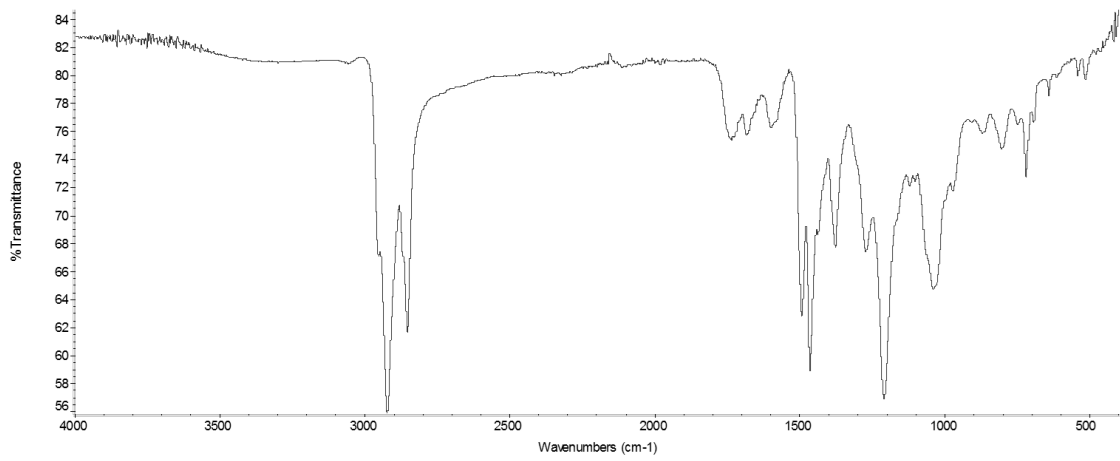
รูป ผ.28 ¹H NMR spectrum (CDCl₃) ของพอลิเมอร์ 6B



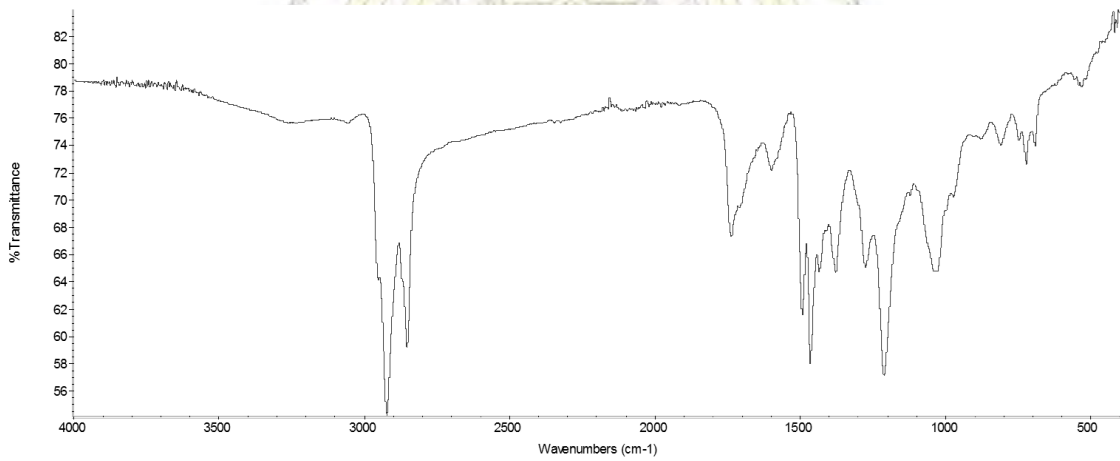
รูป ผ.29 UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 6A



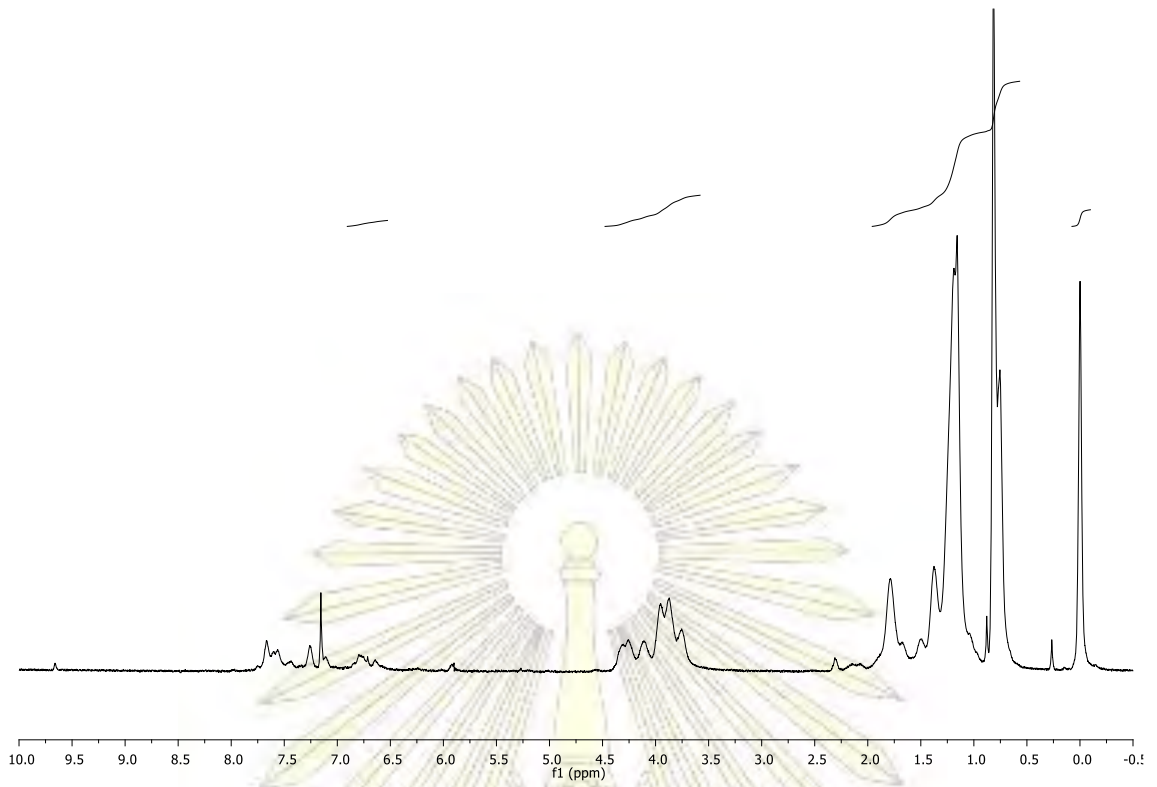
รูป ผ.30 UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 6B



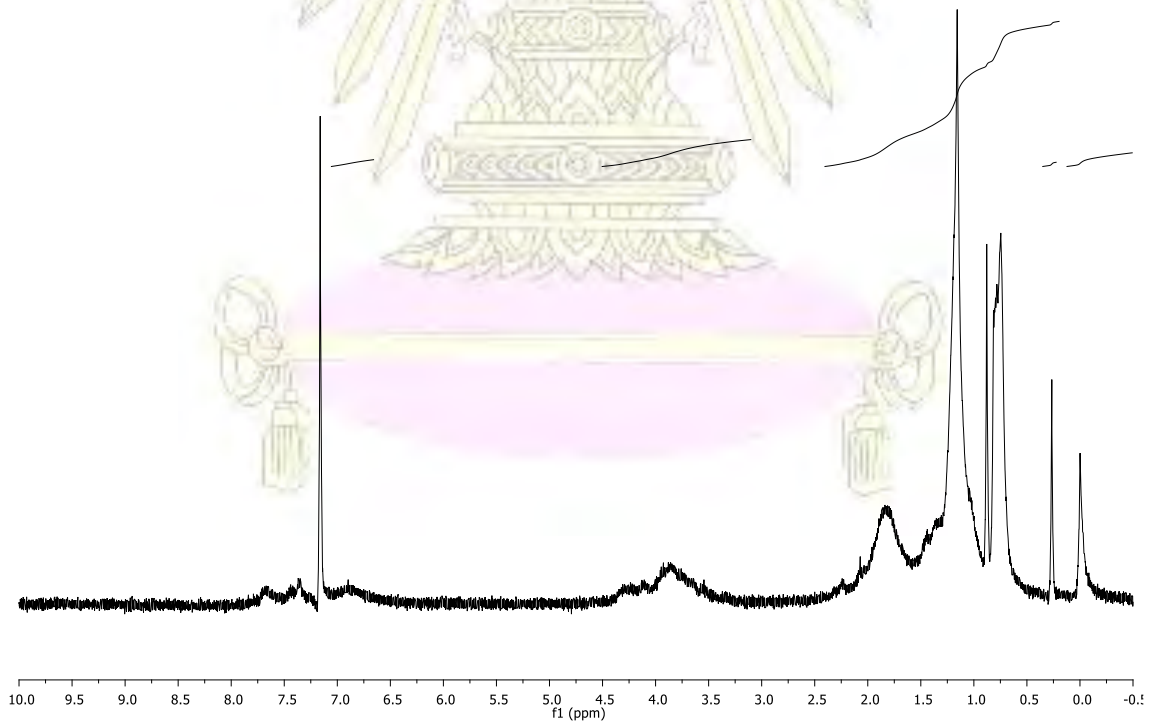
รูป ผ.31 FT-IR spectrum ของพอลิเมอร์ 6A



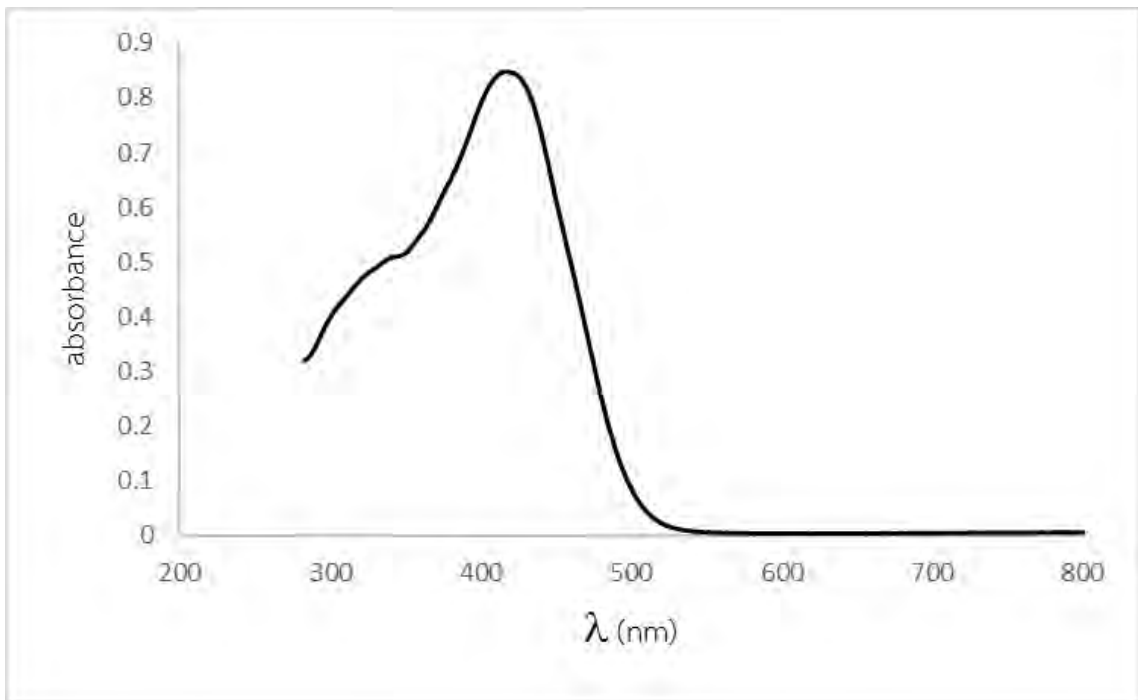
รูป ผ.32 FT-IR spectrum ของพอลิเมอร์ 6B



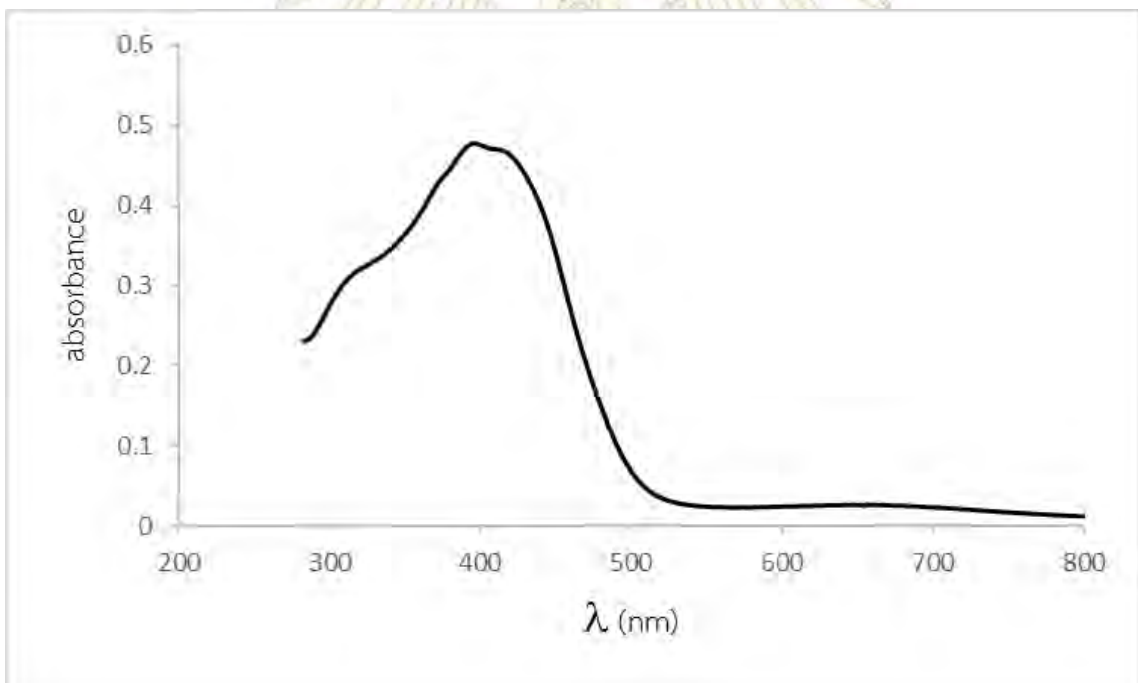
รูป ผ.33 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของพอลิเมอร์ 7A



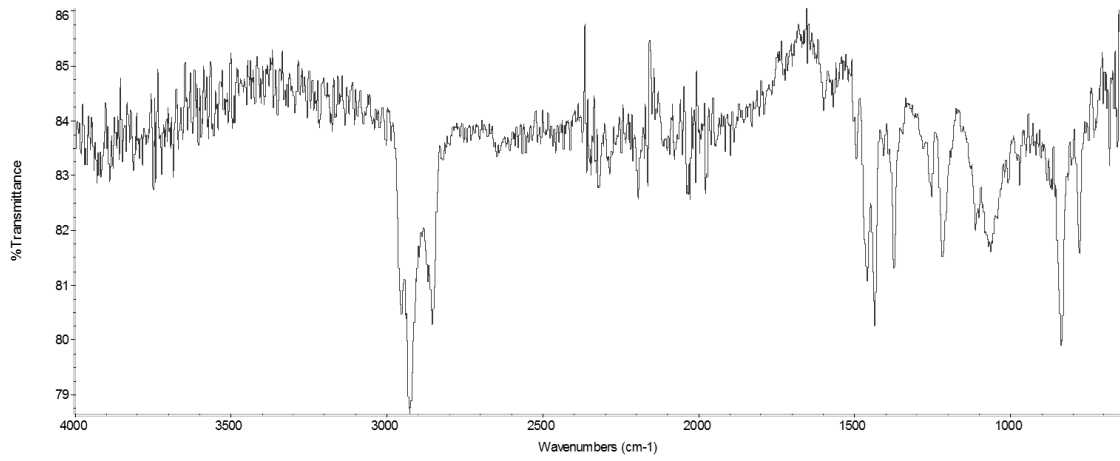
รูป ผ.34 ^1H NMR spectrum (CDCl_3) ของพอลิเมอร์ 7B



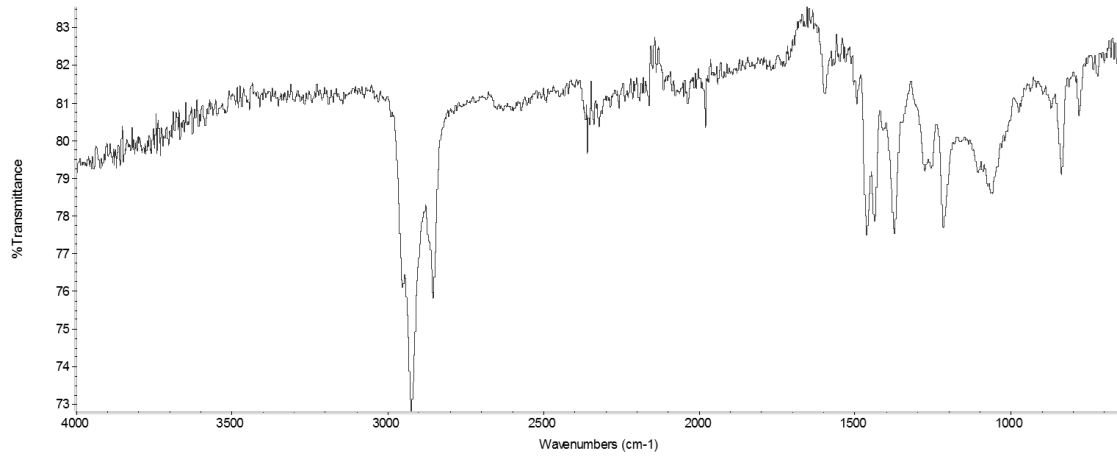
รูป ผ.35 UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 7A



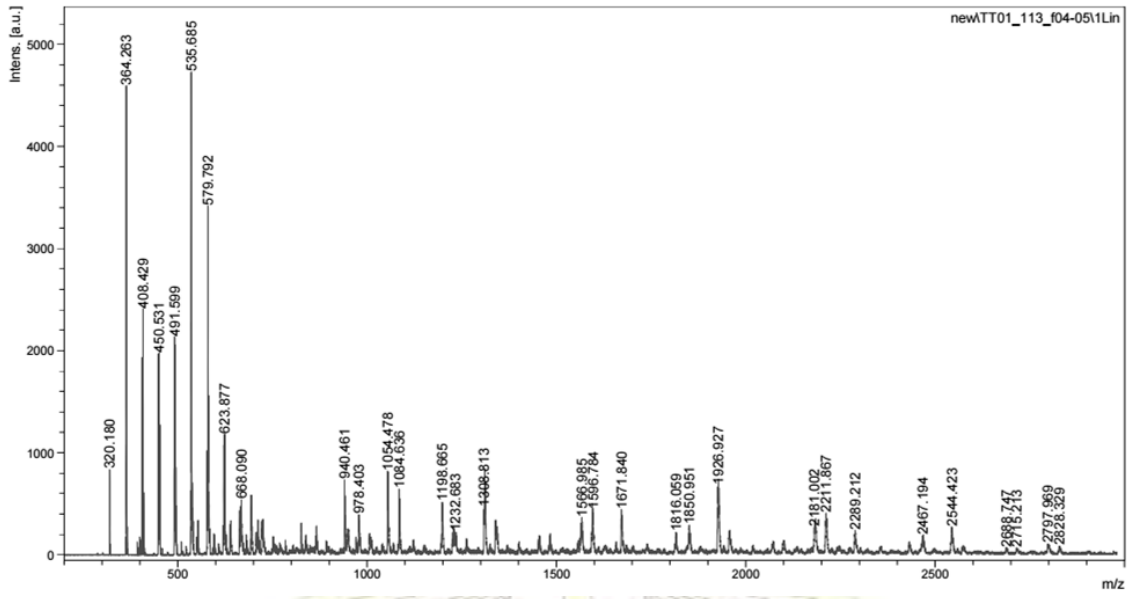
รูป ผ.36 UV-visible spectrum ของพอลิเมอร์ 7B



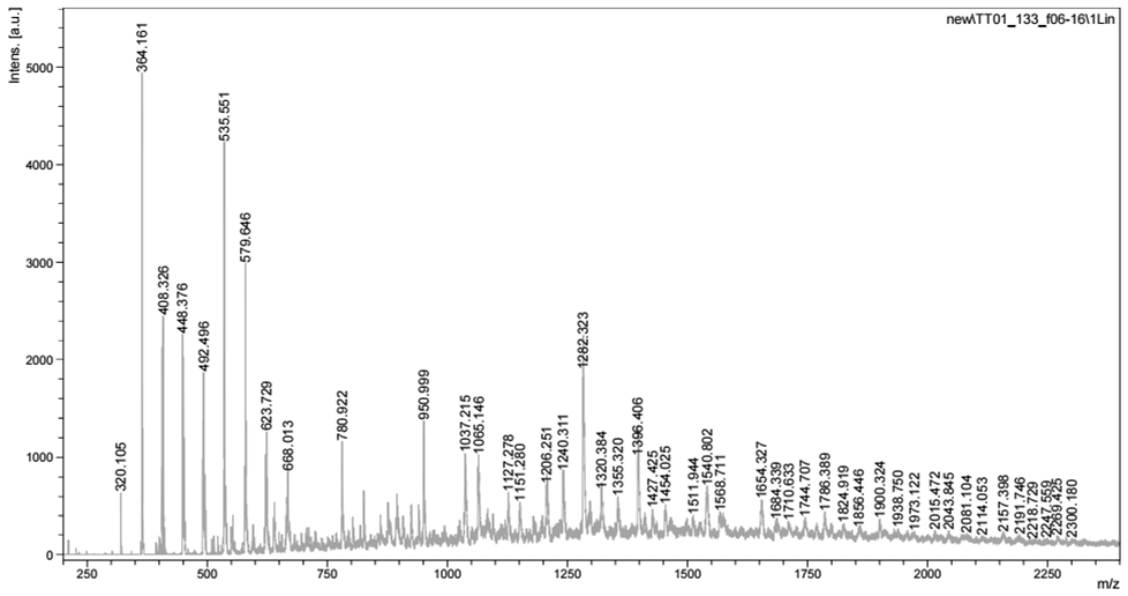
รูป ผ.37 FT-IR spectrum ของพอลิเมอร์ 7A



รูป ผ.38 FT-IR spectrum ของพอลิเมอร์ 7B



รูป ผ.39 Mass spectrum ของพอลิเมอร์ 7A



รูป ผ.40 Mass spectrum ของพอลิเมอร์ 7B

ประวัติผู้วิจัย

นายธณัช ดิยะสกุลชัย เกิดเมื่อวันที่ 28 เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2537 ที่จังหวัดนนทบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน วัดเขมาภิรตาราม จังหวัดนนทบุรี เมื่อปีการศึกษา 2555 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2556 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 15 ตำบล ท่าทราย อำเภอ เมืองนนทบุรี จังหวัด นนทบุรี รหัสไปรษณีย์ 11000 อีเมล thanat63375@gmail.com



