

บทที่ 1

บทนำ

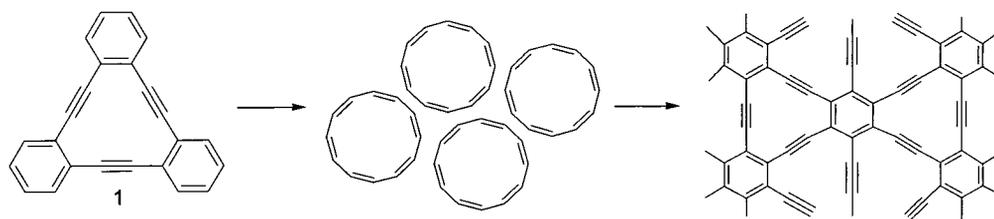
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

1. ศักยภาพของสารคาร์บอนที่มีต่อโครงสร้างร่างแห

ในธรรมชาติมักจะพบปรากฏการณ์ที่ธาตุคาร์บอนสามารถเกิดการจัดเรียงตัวได้มากกว่า รูปแบบเดียว ที่เรียกว่าปรากฏการณ์อัญรูป (Allotropism) (Michael M. Haley, 2008, pp. 519 - 532) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลในของแข็งที่แตกต่างกัน โดยถ้าพิจารณาจากธาตุคาร์บอนซึ่งเป็นธาตุในคาบที่สองของตารางธาตุจะเห็นว่าคาร์บอนต้องใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 4 คู่ กับอะตอมคาร์บอน จึงจะครบตามกฎออกเตต แต่ในความเป็นจริงคาร์บอนไม่สามารถที่จะใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ถึง 4 คู่ และไม่พบว่ามี C_2 เกิดขึ้นในสภาวะปกติ อย่างไรก็ตาม คาร์บอนอาจมีอิเล็กตรอนที่ครบออกเตตได้ 2 ทางด้วยกัน ซึ่งทำให้เกิดอัญรูปของคาร์บอนได้ 2 อัญรูป คือ อัญรูปเพชร และอัญรูปแกรไฟต์

อัญรูปที่น่าสนใจของคาร์บอนคือ แกรไฟต์เนื่องจากอะตอมของคาร์บอนจะจัดเรียงตัวเป็นรูปหกเหลี่ยมเรียงต่อกันไปในระนาบเดียวกัน โดยคาร์บอนแต่ละอะตอม จะล้อมรอบด้วยคาร์บอน 3 อะตอม ทำมุม 120° ซึ่งกันและกันโดยอะตอมของคาร์บอนเหล่านี้จะสร้างพันธะซิกมาซึ่งกันและกัน จากการซ้อนเหลื่อมแบบ head-to-head ของ sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัล โดยแต่ละอะตอมของคาร์บอนยังคงมี p-ออร์บิทัลที่ไม่เกิดการไฮบริดเซชันและอยู่ในทิศทางที่จะทำให้เกิดการซ้อนเหลื่อมแบบ side-to-side ของคาร์บอนได้ จึงทำให้มีหมอกอิเล็กตรอนเคลื่อนที่บนแผ่นแกรไฟต์ตลอดเวลา ทั้งข้างบนและข้างล่างระนาบอะตอมของคาร์บอนซึ่งการที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อิสระในหมอกของอิเล็กตรอนนี้เอง จึงทำให้คาร์บอนอัญรูปนี้มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาถึงความเป็นไปได้ที่จะสร้างอัญรูปใหม่ของคาร์บอนกันอย่างจริงจังมากขึ้น โดยงานวิจัยส่วนมากจะมุ่งเน้นไปที่อัญรูปของคาร์บอนที่มีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าสารแกรไฟต์ซึ่งพบว่าอัญรูปของคาร์บอนที่เป็นไปได้มากได้แก่ Carbon Allotrope Network ดังภาพ 1



ภาพ 1 โครงสร้างของ Carbon Allotrope Network

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของ Carbon Allotrope Network ในภาพ 1 พบว่าโครงสร้างของ Carbon Allotrope Network จะประกอบไปด้วยหน่วยย่อย ๆ ของไตรเบนไซเฮกซะดีไฮโดร [12]แอนนูลีน โดยคาร์บอนแต่ละอะตอมจะล้อมรอบด้วยคาร์บอน 3 อะตอมทำมุม 120° เช่นเดียวกับแกรไฟต์ โดยอะตอมของคาร์บอนเหล่านี้ จะสร้างพันธะซิกมาและพันธะไพซึ่งกันและกันจากการซ้อนเหลื่อมของ sp^2 และ sp -ไฮบริดออร์บิทัล และยังพบว่าแต่ละอะตอมของคาร์บอนก็ยังคงมี p -ออร์บิทัลที่ไม่เกิดไฮบริไดเซชันและอยู่ในทิศทางที่จะทำให้เกิดการซ้อนเหลื่อมของคาร์บอนได้ จึงทำให้มีหมอกของอิเล็กตรอนเคลื่อนที่บนแผ่น Carbon Allotrope Network ตลอดเวลาทั้งข้างบนและข้างล่างระนาบอะตอมของคาร์บอน ซึ่งการที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อย่างอิสระในหมอกของอิเล็กตรอนนี้เอง จะมีผลทำให้คาร์บอนอัญรูปนี้น่าจะมีคุณสมบัติของการนำไฟฟ้าได้เหมือนกับแกรไฟต์หรืออาจจะดีกว่า เนื่องมาจากการที่มี sp -ไฮบริดออร์บิทัล ในโครงสร้างของคาร์บอนอัญรูปนี้

Carbon Allotrope Network เป็นสารที่มีความเสถียรมากสามารถสังเคราะห์ได้จากสาร Cyclo[n]carbon ซึ่งเป็นสารตัวกลางตัวใหม่ที่ไม่เสถียรและคาดว่าจะสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นจำพวกไตรเบนไซเฮกซะดีไฮโดร [12]แอนนูลีนและไตรเนพทาลินโนเฮกซะดีไฮโดร [12]แอนนูลีน ซึ่งขั้นตอนและกระบวนการสังเคราะห์นี้ยังอยู่ในระหว่างค้นคว้าและวิจัย

2. ที่มาและความสำคัญของสารประกอบ Annulene

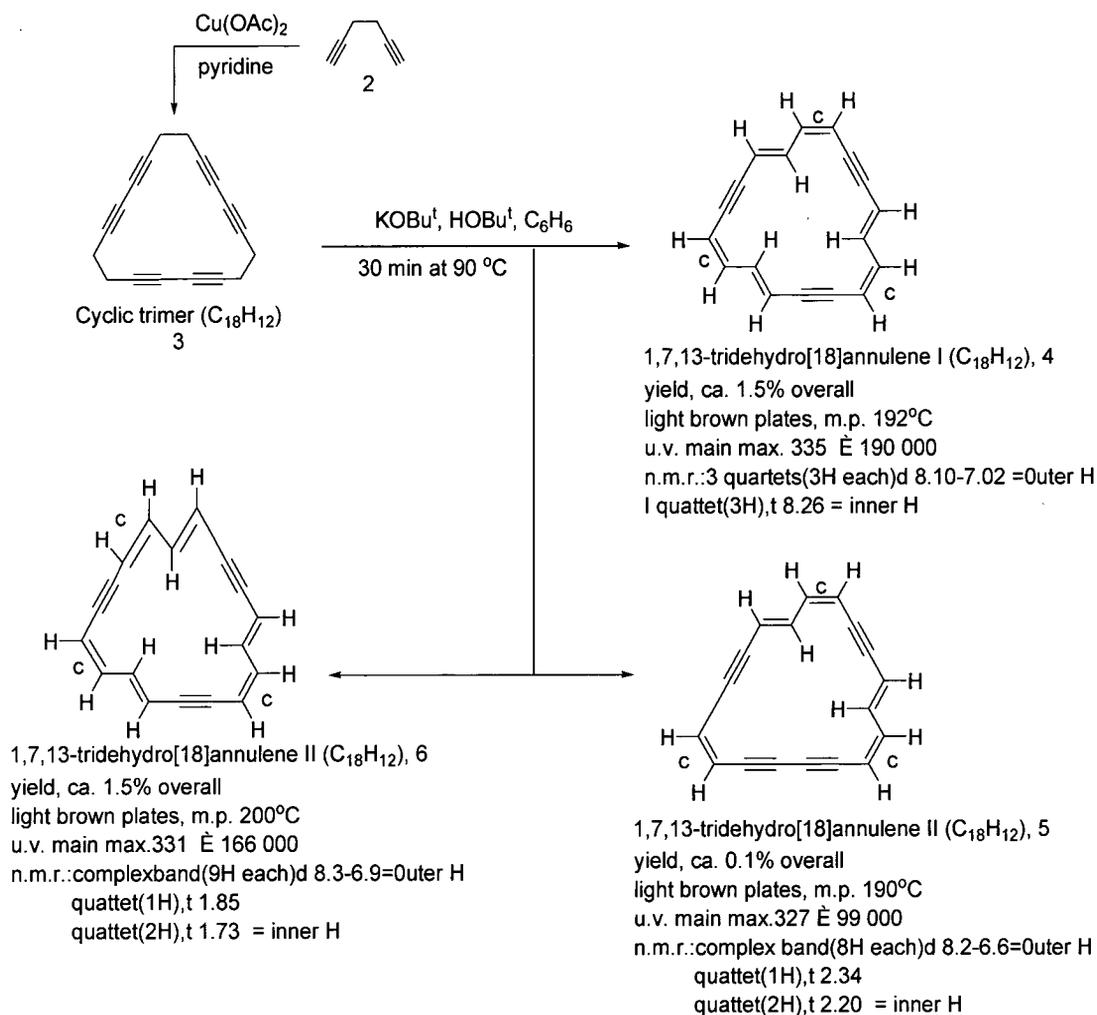
ข้อมูลพื้นฐานทางเคมีของสารประกอบแอนนูลีน ได้ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1960 โดย F. Sondheimer (1962, pp. 274 - 284) ตั้งชื่อ Macrocyclic hydrocarbon ในปี 1962 สำหรับ Cyclopoliolefin ปัจจุบันเปลี่ยนเป็นชื่อแอนนูลีน การสังเคราะห์โครงสร้าง Macrocyclic Hydrocarbons ประกอบด้วยการสลักกันระหว่างพันธะเดี่ยว และพันธะคู่ เช่นเดียวกับของ Acetylenic derivatives (ดีไฮโดรแอนนูลีน) สารประกอบนี้ถูกนำมาพิจารณาในการศึกษาการกระจายของ π -electron โดยอาศัยทฤษฎี Aromaticity ซึ่งทฤษฎีนี้สารประกอบจะเป็นไปตามกฎของ Huckel $[(4n+2) \pi\text{-electron}]$

Sondheimer and Woioovsky (1962, pp. 274 - 284) แนะนำ Term[n]annulenes สำหรับแสดงถึง Monocyclic conjugated systems $(CH)_n$ โดยที่ n เป็นเลขคี่ พวกเขาได้นึกถึงลักษณะของทฤษฎี Cubic graphs (ตรงกับแอนนูลีน และ valence isomer) ต้องมีเลขคู่ของ vertices (ตรงกับ CH groups) ดังนั้น Cyclobutadiene, Benzene และ Cyclooctatetraene เป็น [4], [6] และ [8] แอนนูลีน ตามลำดับ โดยกฎ Huckel's π -electron rule สามารถแบ่งแอนนูลีน เป็น 2 ประเภทได้แก่

1. Huckel[n]annulenes เป็นไปตามกฎของ Huckel, $n = 4m+2$ เป็นเลขของ cyclically conjugated double bonds รูปร่างทางเรขาคณิตเป็น planar ซึ่งแอนนูลีน ชนิดนี้จะ เป็น aromatic

2. Anti-Huckel[n]annulenes, $n=4m$ เป็นเลขคู่ของพันธะคู่ โดยค่า Dewar Resonance Energy (DREs) จะมีค่าลบ ซึ่งเป็น planar delocalized system antiaromatic โดยที่รูปร่างทางเรขาคณิตจะไม่เป็น planar เช่น [8]แอนนูลีน

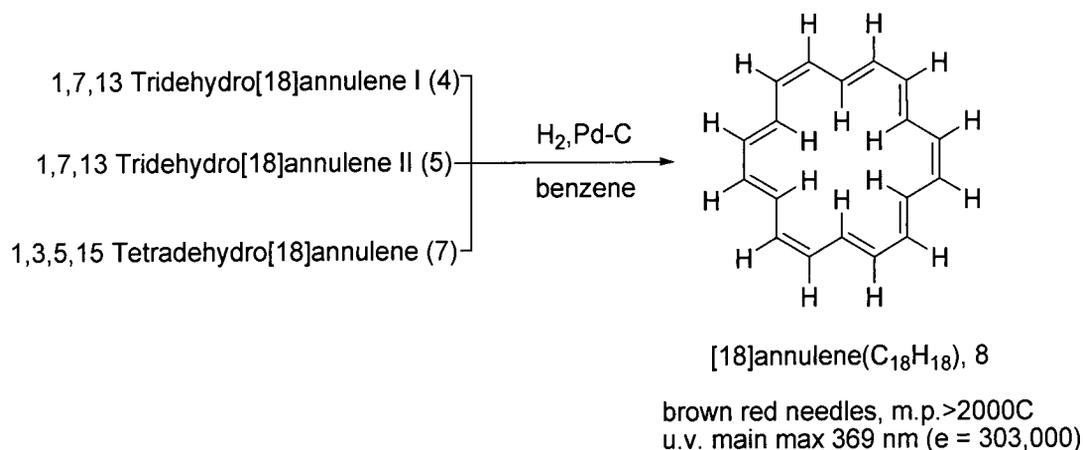
เริ่มแรกการศึกษาแอนนูลีน จะเป็น eighteen-membered ring โดยเริ่มจาก 1,5-hexadiyne (2) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ cupric acetate ใน pyridine ทำให้ได้ cyclic trimer ดังแสดงในภาพ 2 นอกจากนี้ยังพบว่ามีการเกิด cyclic tetramer, pentamer, hexamer และ heptamer โดยที่ปฏิกิริยา cyclic trimer ของ potassium-1-butoxide ใน t-butyl alcohol และเบนซีน ที่ 90°C จะได้สาร 1,7,13-ไตรดีไฮโดร[18]แอนนูลีน I (ca. 1.5% yield) โดย 1,5-diyne จะเปลี่ยนเป็น 1-(trans)-ene-3-(cis)-ene-5-yne ดังภาพ 2



ภาพ 2 ปฏิกิริยาของ Cyclic trimer กับ Potassium t-butoxide

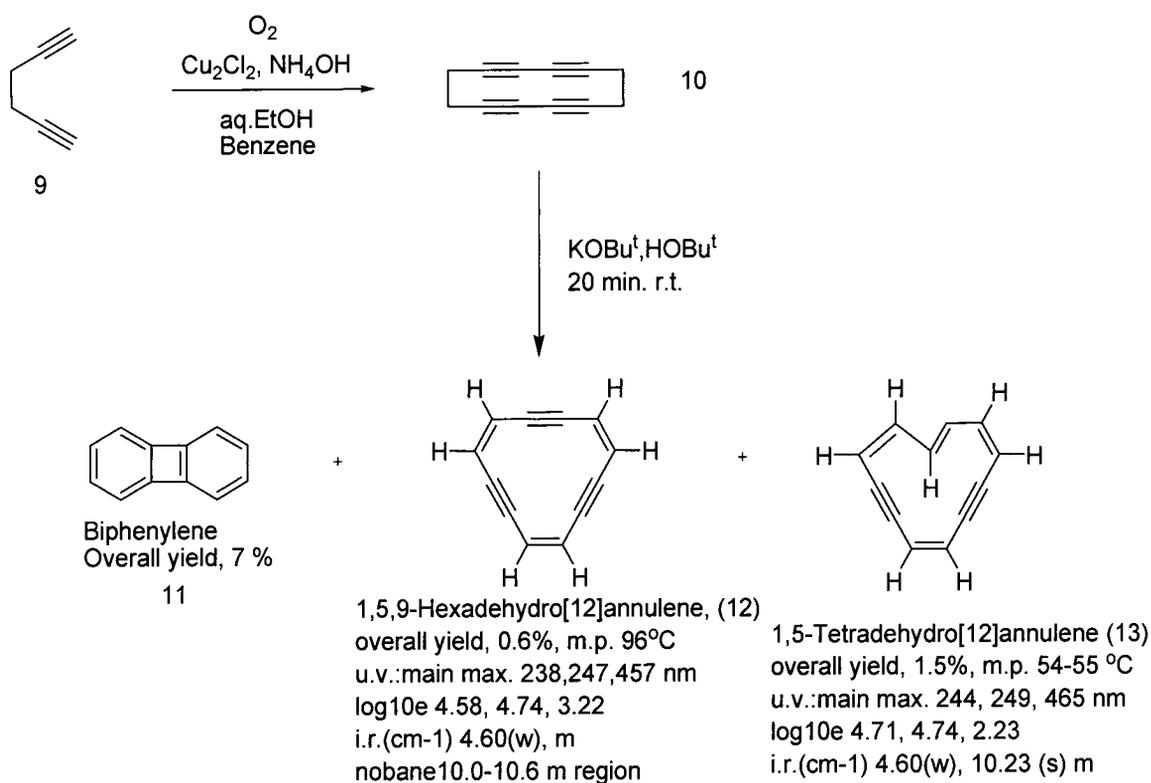
โดยพบว่าการจัดตัวของ ไตรดีไฮโดร[18]แอนนูลีน I จะมีคอนจูเกตในระบบ eighteen-membered ring เท่านั้น อย่างไรก็ตาม เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการค้นพบปฏิกิริยาที่สามารถเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบ 1,7,13-ไตรดีไฮโดร[18]แอนนูลีน II ที่มีพันธะคู่ของ 3 *cis* และ 3 *trans* ซึ่งจะมีลักษณะเช่นเดียวกันกับสารประกอบ 1,3,9,15-เตตระดีไฮโดร[18]แอนนูลีน ที่ได้มาจากสารประกอบ ไตรดีไฮโดร[18]แอนนูลีน I โดยเปลี่ยนพันธะคู่ 1 *trans* เป็นพันธะสามระหว่างคาร์บอน โดยผ่านปฏิกิริยา dehydrogenation ซึ่งต่อมาได้มีการเปรียบเทียบปฏิกิริยา dehydrogenation ใน sixteen-, fourteen- และ twelve-membered ring series แต่ได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไม่มาก

ปฏิกิริยา Dehydrogenation ของสารดีไฮโดร[18]แอนนูลีน 3 ชนิดซึ่งมี palladium on charcoal เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะได้ผลผลิตร้อยละของสาร [18]แอนนูลีน ที่ได้มาจากสาร ดีไฮโดร[18]แอนนูลีน I เป็นผลผลิตร้อยละ 30 (ภาพ 3)



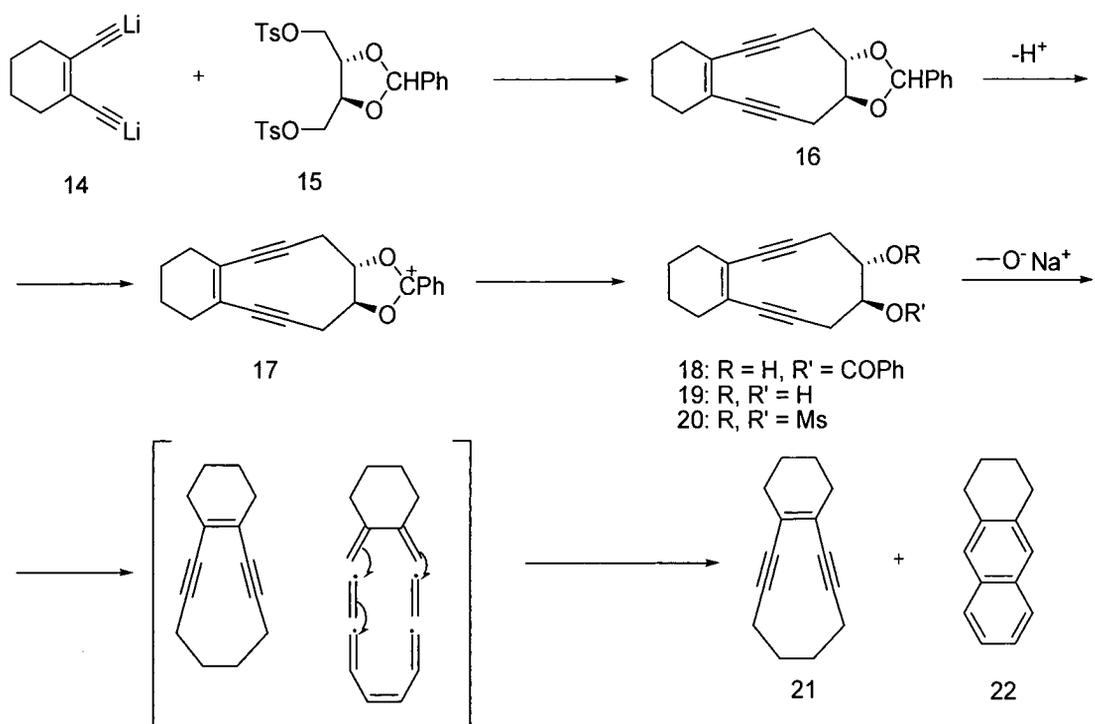
ภาพ 3 ปฏิกิริยา Dehydrogenation ของสารตั้งต้นประเภทดีไฮโดร[18]แอนนูลีน 3 ชนิด

สารประกอบคอนจูเกต twelve-membered ring สามารถเตรียมได้ดังแสดงในภาพ 4 โดยการเกิดปฏิกิริยา Oxidative coupling ของสาร 1,5-Hexadiyne (9) กับเบนซีน ที่มี Cuprous chloride (Cu₂Cl₂) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบดีไฮโดร [12]แอนนูลีน (10) ที่มีลักษณะเป็น Cyclic dimer จากนั้นทำปฏิกิริยาระหว่างดีไฮโดร[12]แอนนูลีน (10) และ Potassium t-butoxide ใน t-Butyl alcohol ที่อุณหภูมิห้อง จะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็น Biphenylene และมีผลิตภัณฑ์ร่วมเป็นสารประกอบดีไฮโดร[12]แอนนูลีน (12, 13) ที่มีลักษณะต่างกัน 2 ชนิด



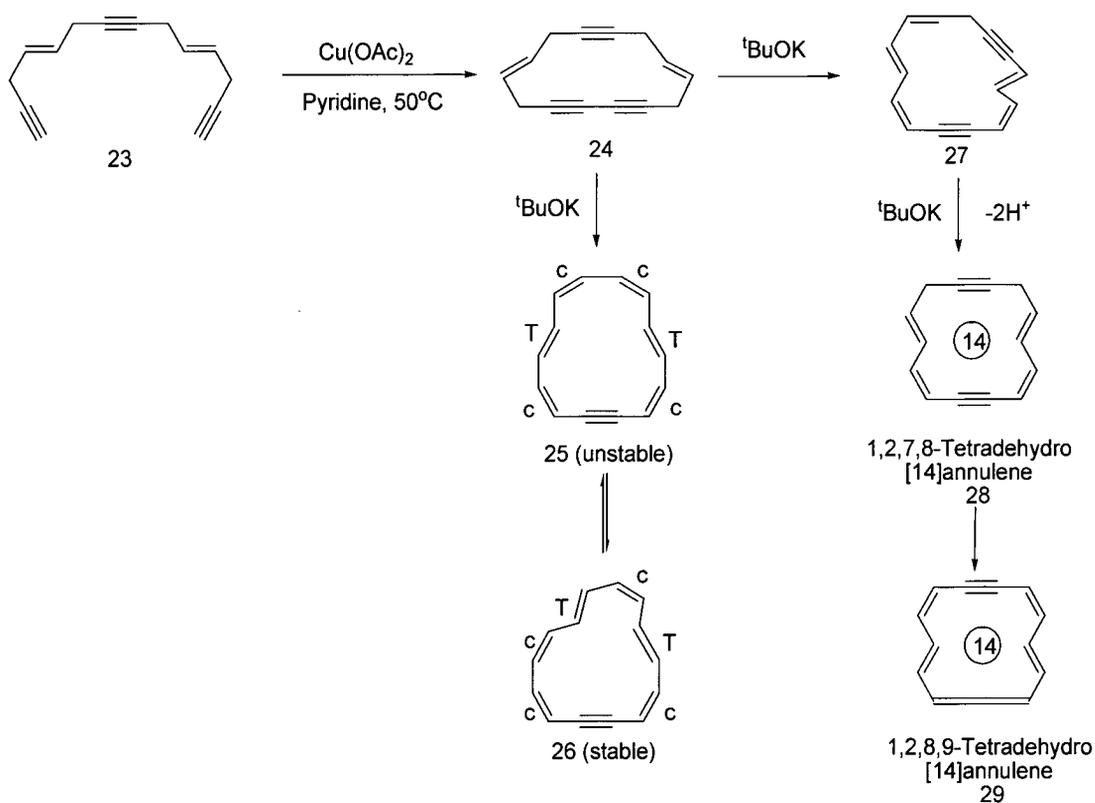
ภาพ 4 ปฏิกริยาประกอบคอนจูเกต twelve-membered ring

ต่อมา Masamune, et al. (1971, pp. 4966 - 4968) ได้ทำการสังเคราะห์ดีไฮโดร [10]แอนนูลีน โดยเริ่มปฏิกิริยาจาก Lithium salt ของ 1,2-Diethylcyclohexene (14) แสดงภาพ 5 จะได้สารประกอบที่ 16 ที่มีร้อยละของผลิตภัณฑ์คือ 10 % จากนั้นเปลี่ยนสารประกอบที่ 16 ให้มีลักษณะเป็น Cation (17) และเปลี่ยนเป็น Dihydroxybenzoate 18, 19 และ 20 ตามลำดับ หลังจากนั้นให้ทำปฏิกิริยากับ Sodium methoxide จะได้สารผสมของ 2 Isomeric hydrocarbons คือ สารประกอบดีไฮโดร[10]แอนนูลีน (21) และ 1,2,3,4-เตตระไฮโดรแอนทราซีน (22) ซึ่งข้อมูลของสารประกอบจะสามารถพิสูจน์ได้โดยเทคนิค X-Ray crystallography



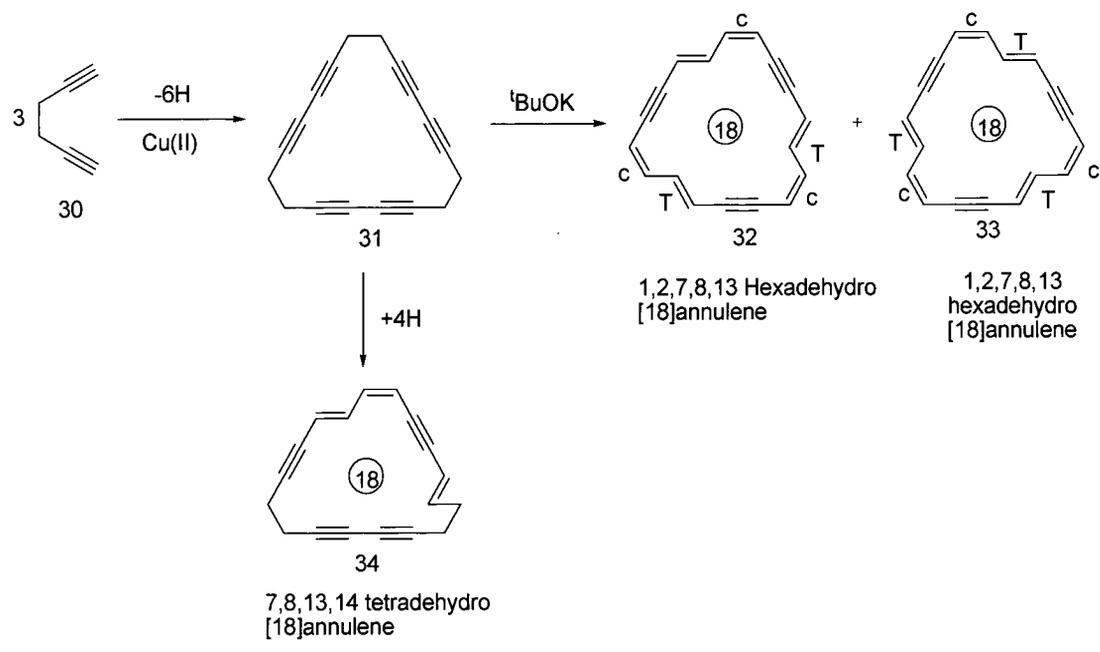
ภาพ 5 การสังเคราะห์ดีไฮโดร[10]แอนนูลีน

ในปี 1962 Sondheimer, et al. (1962, pp. 274 - 284) ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารดีไฮโดร[14]แอนนูลีน (25,26), 1,2,7,8-เตตระดีไฮโดร[14]แอนนูลีนและ1,2,8,9-เตตระดีไฮโดร[14]แอนนูลีน โดยอาศัยปฏิกิริยา Intramolecular oxidative coupling ของ C₁₄H₁₄ (23) แสดงไว้ในภาพ 6



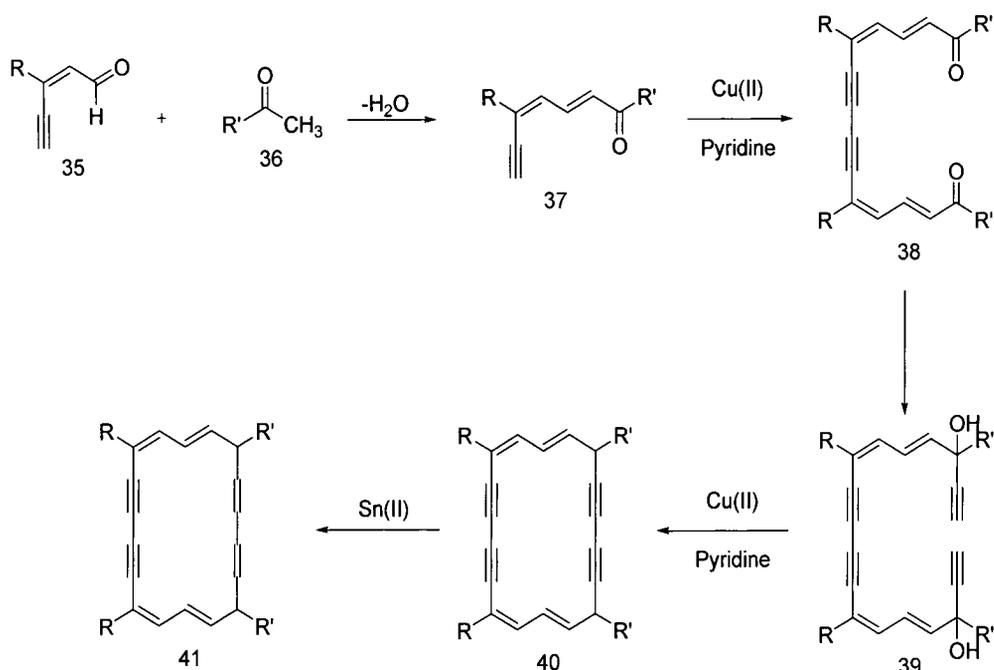
ภาพ 6 Intramolecular oxidative coupling ของ $C_{14}H_{14}$

ต่อมา Sondheimer, et al. (1962, pp. 274-284) ทำการสังเคราะห์สารประกอบไตรดีไฮโดร[18]แอนนูลีนและเตตระดีไฮโดร[18]แอนนูลีน (ภาพ 7) ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยา Intermolecule coupling ของ 1,5-Hexadiyne (C_6H_6 , 30) จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็น Cyclic trimer (31) ที่มีร้อยละของผลิตภัณฑ์เป็น 6 % ซึ่งจะมีผลิตภัณฑ์รวมคือ Cyclic dimer



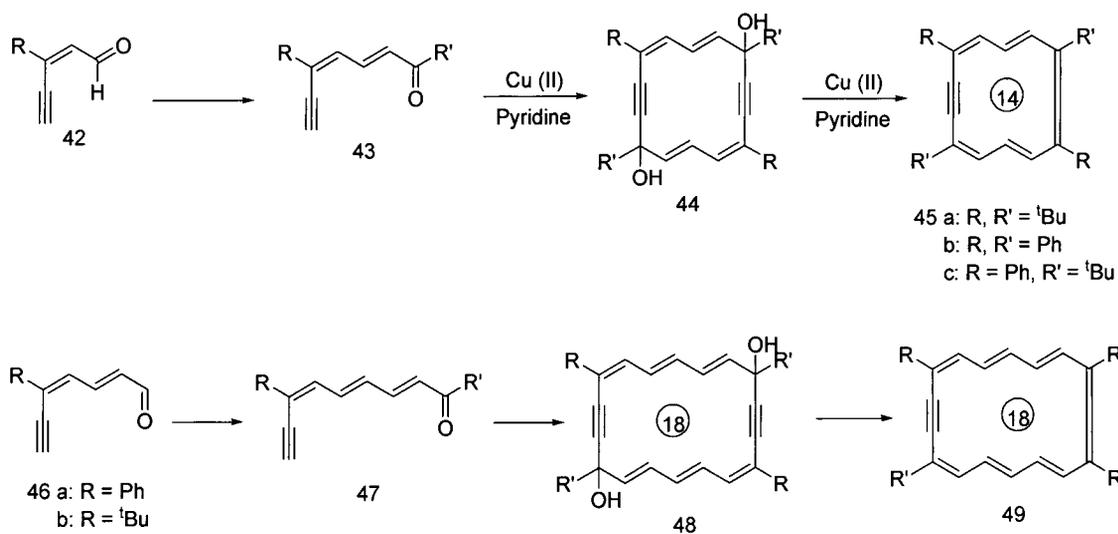
ภาพ 7 สารประกอบไตรดีไฮโดร[18]แอนนูลินและเตตระดีไฮโดร[18]แอนนูลิน

ต่อมาปี 1973 Nakagawa (1971, p. 3121) ได้คิดค้นวิธีในการสังเคราะห์ดีไฮโดร [18]แอนนูลิน ซึ่งให้ผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์สูง โดยการสังเคราะห์เป็นการทำปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการควบแน่นแบบ Favorsky ระหว่าง Lithium acetylide และ Conjugated cis-enones หรือ Aldehydes หรือ Acetal อื่นๆ ทำให้ได้สารประกอบ 35 และ 37 ตามลำดับ จากนั้นทำให้เกิดปฏิกิริยา Eglinton oxidative coupling และ dehydrogenation ของ diols แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาร่วมกับ Stannous chloride และกรดไฮโดรคลอริก ปฏิกิริยาแสดงในภาพ 8 ซึ่งในปฏิกิริยาจะมีหมู่ R และ R' เป็นหมู่ Methyl และ Phenyl ตามลำดับ แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสภาพการละลายไม่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ด้วย NMR spectroscopy แต่หากเปลี่ยนหมู่แทนที่ให้อยู่ในกลุ่ม butyl groups จะทำให้มีการละลายที่ดีและให้ผลิตภัณฑ์สูง ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึกใสและมีความเสถียรกับ electronic perturbation แต่อย่างน้อยกว่าหมู่แทนที่ในกลุ่ม arylgroups (ซึ่งให้เห็นได้โดย electronic absorption spectra) เมื่อสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ระหว่างหมู่แทนที่ R=Ph และ R=Bu จะได้ผลิตภัณฑ์ในลักษณะที่คล้ายกัน พิสูจน์ได้โดยการ Delocalization โดยสมบรูณ์จะได้ Polyacetylene ที่เท่ากัน



ภาพ 8 ปฏิกริยา Eglinton oxidation coupling และ dehydrogenation ของ diols

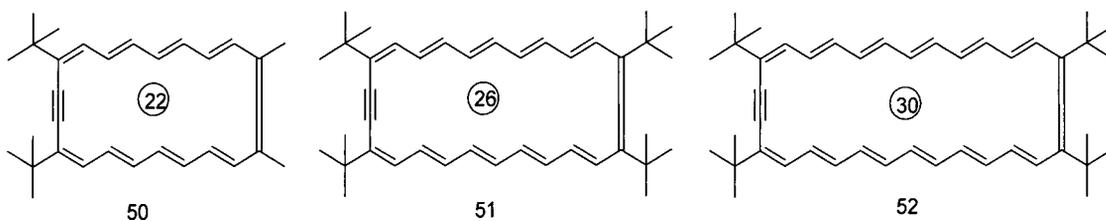
การสังเคราะห์โดยทั่วไปของสารทั้งสองจะมีความยาวและความกว้างของระบบวงแหวนแตกต่างกัน ซึ่งเป็นเพราะจำนวนของ Conjugated double bond และ Triple bond แตกต่างกัน หรือเป็นเพราะธรรมชาติของการแทนที่เพื่อให้ได้สารประกอบ [14]แอนนูลีน (45) และ[18]แอนนูลีน (49) ดังแสดงในภาพ 9



ภาพ 9 ลักษณะการแทนที่ที่แตกต่างกัน

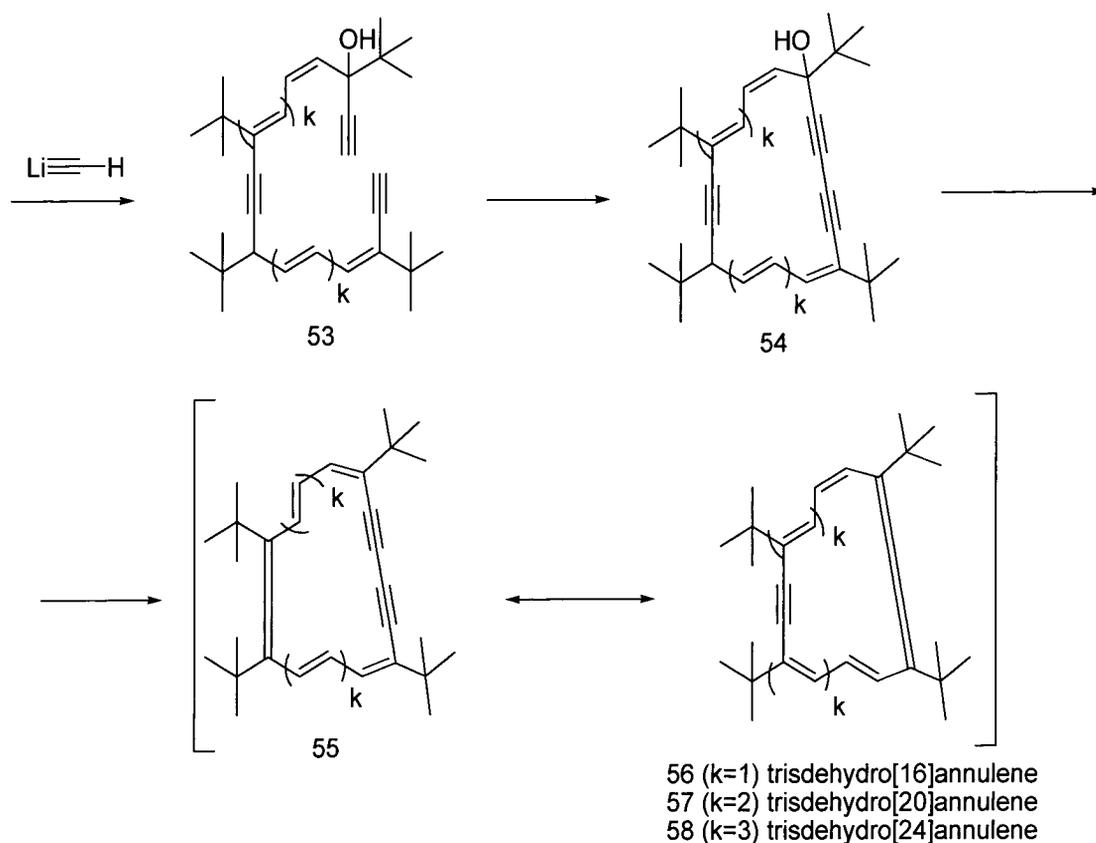
สารประกอบแอนนูลีน 50, 51 และ 52 ที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกัน ซึ่งแสดงไว้ใน

ภาพ 10



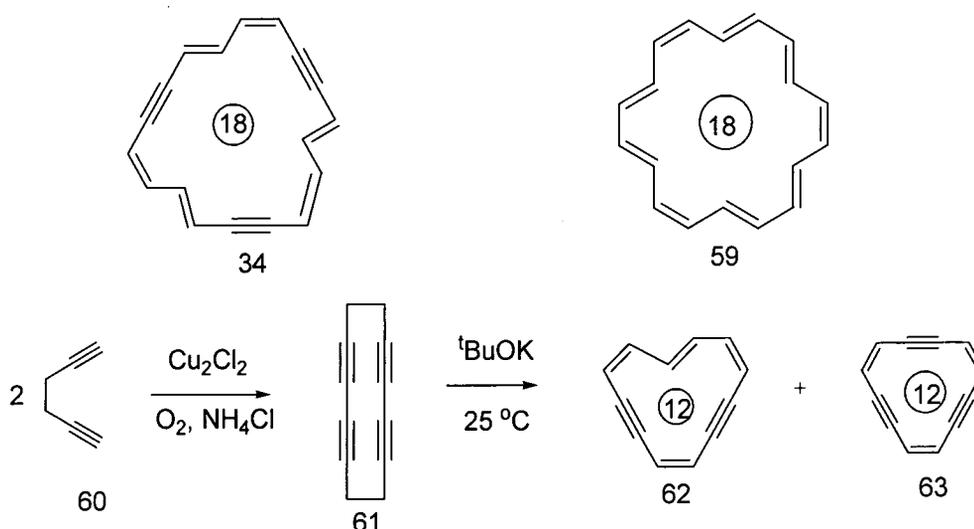
ภาพ 10 สารประกอบแอนนูลีนที่มีลักษณะคล้ายกัน

ข้อเปรียบเทียบระหว่าง $[4m+2]$ และ $[4m]$ -membered โดยการแทนที่สารประกอบไตรดีไฮโดร[16]แอนนูลีน, ไตรดีไฮโดร[20]แอนนูลีนและไตรดีไฮโดร[24]แอนนูลีน ซึ่งสังเคราะห์โดย Nakagawa, et al. (1971, p. 3121) ดังแสดงในภาพ 11



ภาพ 11 การเปรียบเทียบระหว่าง $[4m+2]$ และ $[4m]$ -membered

Sondheimer, et al. (1962, pp. 274 - 284) ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ [12]แอนนูลีน จากปฏิกิริยา Oxidative coupling ของ 1,5-hexadiyne (ถ้าเป็นปฏิกิริยา trimerization ภายใต้สภาวะ Eglinton จะได้สารประกอบที่ 34 และ 59 ซึ่งเป็น 18-Membered rings) โดยใช้ Cuprous chloride (Cu_2Cl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการจัดเรียงตัวใหม่ของ สารประกอบ cyclic dimer กับ potassium t-butoxide ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น ไบฟิโนลีน (7% Yield) และมีผลิตภัณฑ์รวมเป็น 1,2,5,6-เตตระดีไฮโดร[12]แอนนูลีน (0.6% yield) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง โดยปฏิกิริยาแสดงดังภาพ 12



ภาพ 12 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบคู่ควบของ 1,5-hexadiyne

ปฏิกิริยาของ 2-Haloethylbenzene ที่นำมาแสดงเป็นปฏิกิริยาแบบคู่ควบของ Palladium-Catalyzed กับ Copper (I) iodide ใน Triethylamine ที่อุณหภูมิห้องจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลีน ที่มีร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง ซึ่งปฏิกิริยาของ Mono ethynylarene และ Diethynylarene ที่แสดงจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Palladium(0) และ Copper (I) iodide ใน Triethylamine ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะได้ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร [12]แอนนูลีนที่มีร้อยละผลิตภัณฑ์เป็น 6 - 15 %

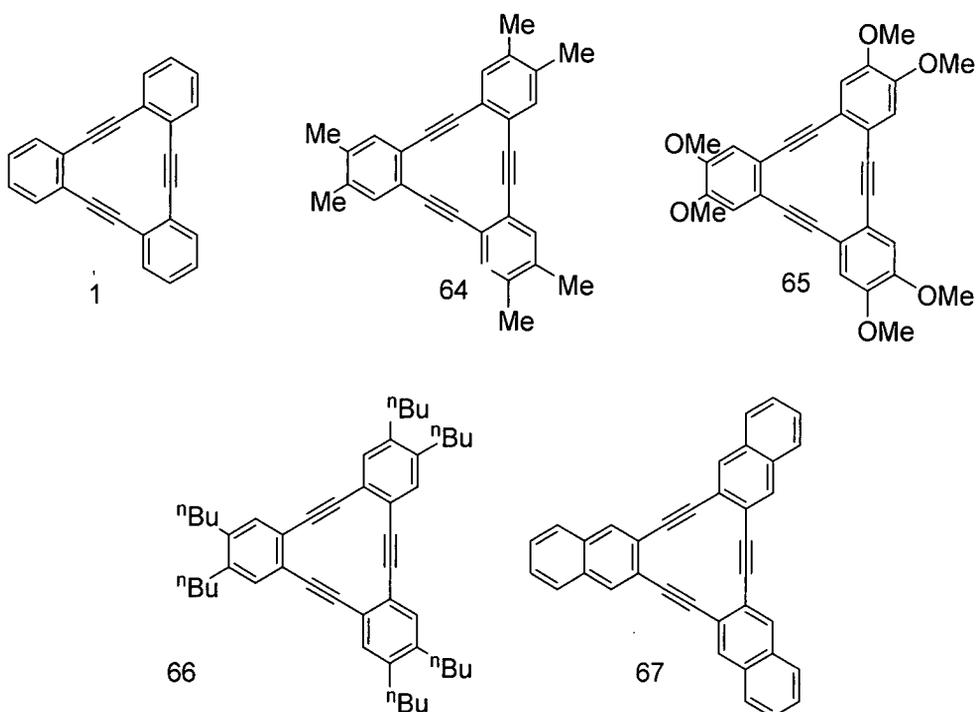
จากการศึกษาค้นคว้ายังไม่มีคณะวิจัยกลุ่มใดได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์สารในกลุ่มดีไฮโดร[12]แอนนูลีนและอนุพันธ์ โดยใช้เกลือทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาเทคนิคในการเตรียมสารในกลุ่มเฮกซะดีไฮโดรแอนนูลิน โดยใช้ชุดทดลองปฏิกิริยาในท่อทองแดง โดยการควบคุมส่วนผสมให้เหมาะสมกับเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง
2. เพื่อศึกษาสมบัติของสารกลุ่มเฮกซะดีไฮโดรแอนนูลิน โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี

ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารเฮกซะดีไฮโดรแอนนูลินและสารอนุพันธ์โดยใช้ปฏิกิริยาควบแบบซุกุคิครอสคอปปลิง (suzuki cross - coupling reaction) เพื่อหาสภาวะทางเคมีที่สามารถผลิตสารผลิตภัณฑ์ได้มากที่สุด ในการทดลองครั้งเดียวและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยที่สุด โดยทำการสังเคราะห์สารในกลุ่มดีไฮโดร[12]แอนนูลินและอนุพันธ์ชนิดต่างๆ ดังภาพ 13 จากสารตั้งต้นออร์โธ-ฮาโลเอทโรนิลเบนซีนโดยใช้ปฏิกิริยาควบแบบ Copper-catalyzed coupling



ภาพ 13 โครงสร้างของสารในกลุ่มดีไฮโดร[12]แอนนูลินและอนุพันธ์