

2. Executive summary

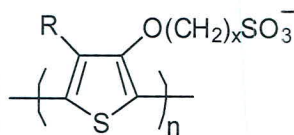
ในช่วงระยะเวลาประมาณ 20 ปีที่ผ่านมา งานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบคอมโพสิตระหว่างโพลีเมอร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube, CNT) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก¹⁻⁴ เนื่องจากสมบัติของสารประกอบคอมโพสิตที่ได้จะเป็นสมบัติรวมของทั้งคาร์บอนนาโนทิวบ์และโพลีเมอร์ จากงานวิจัยที่ผ่านมา คาดว่าสารประกอบคอมโพสิตระหว่างคาร์บอนนาโนทิวบ์กับโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา *in situ* polymerization ระหว่างมอนอเมอร์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยตรงควรมีสมบัติดีกว่าสารประกอบคอมโพสิตที่ได้จากการสังเคราะห์แบบ “post mixing”^{5,6} อย่างไรก็ตาม ในการทำปฏิกิริยา *in situ* polymerization จำเป็นต้องมีขั้นตอนการทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์เกิดเป็นสารแขวนลอย (predispersion) ในสารละลายก่อนการทำปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการทำให้เกิดการแขวนลอยมีได้หลายวิธี เช่น การพันด้วยโพลีเมอร์ (polymer wrapping)⁷ การดึงดูกันระหว่างโมเลกุลโดยไม่เกิดพันธะโควาเลนต์ (noncovalent adhesion of molecule)^{8,9} และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยกรด (acidic oxidation)¹⁰ ซึ่งวิธีเหล่านี้ล้วนแต่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่แตกต่างกัน ปัจจัยสำคัญในการพัฒนาสารประกอบนาโนคอมโพสิตให้มีสมบัติตามที่ต้องการนั้นแรงอันตรกิริยาทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic interaction) ทางเคมีพื้นผิว (interfacial surface interaction) ระหว่างโพลีเมอร์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ ด้วยเหตุนี้งานวิจัยในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นการศึกษาอิทธิพลของแรงอันตรกิริยาบนพื้นผิวต่อสมบัติเชิงกลและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบคอมโพสิต

การพัฒนาการสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้ (conducting polymer) ให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นและสามารถทำการขึ้นรูปในสภาวะที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานกำลังเป็นที่สนใจมากในงานวิจัยในปัจจุบัน โพลีไทโอเฟน (polythiophene) และอนุพันธ์ของโพลีไทโอเฟนเป็นโพลีเมอร์ที่ได้รับความสนใจมากชนิดหนึ่งเนื่องจากมีความเสถียรในสภาวะการเกิดออกซิเดชันและสภาวะที่เป็นกลาง นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมหมู่แทนที่ลงไปในวงไทโอเฟนทำให้สามารถสังเคราะห์อนุพันธ์ต่างๆ ได้มากมายทำให้มีความเสถียรที่แตกต่างกันออกไป รวมทั้งสภาพการนำไฟฟ้า สมบัติการละลายและค่า band gap อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปโพลีเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้จะมีแรงกระทำระหว่างสายโซ่ทำให้มีสมบัติการละลายต่ำ และไม่สามารถอ่อนตัวได้ด้วยความร้อน (infusible) ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการพัฒนางานวิจัยด้านโพลีเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้เนื่องจากปัญหาในด้านต่างๆ ดังต่อไปนี้ (1) การที่มีสมบัติการละลายต่ำทำให้ขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์เป็นไปได้ยากเนื่องจากต้องขั้นตอนเหล่านี้ต้องอาศัยการละลายในตัวทำละลายและทำการตกตะกอนภายหลังด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม (2) ในการทดสอบยืนยันสมบัติต่างๆ ของโพลีเมอร์มักใช้เทคนิคที่ต้องการละลายโพลีเมอร์ที่ต้องการศึกษาก่อนโดยเฉพาะเทคนิคทางสเปกโทรสโคปีต่างๆ และ (3) โพลีเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้โดยทั่วไปมักประสบปัญหาการนำไปใช้ประโยชน์ในสเกลขนาดใหญ่ ด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้การสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่สามารถละลายได้และมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการสังเคราะห์โพลีไทโอเฟนที่มีสมบัติการละลายน้ำได้ดีและสามารถเกิดการนำไฟฟ้าได้เอง (self-doped water soluble polythiophene) จากข้อมูลงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมหมู่แทนที่บนวงไทโอเฟนจะทำให้สมบัติของโพลีเมอร์เปลี่ยนไป ตัวอย่างเช่น การเติมหมู่แทนที่ชนิด alkoxy ที่มีสมบัติเป็น strong electron-donating group จะสามารถลดค่า oxidation potential ของโพลีเมอร์ลงทำให้มีความเสถียรในการเกิดปฏิกิริยา oxidation¹¹⁻¹⁹ นอกจากนี้ยังพบว่าหมู่แทนที่ชนิด alkoxy ยังช่วยลดความเกะกะ (steric hindrance) ระหว่างสายโซ่โพลีเมอร์ที่อยู่ติดกันทำให้เกิดโครงสร้างที่มีสมบัติการ conjugate สูง อย่างไรก็ตามพบว่า การที่มีหมู่แทนที่ที่มี flexibility สูงและมี counter ion ที่แตกต่างกันจะทำให้ความเสถียรที่สภาวะ dope หรือ สภาวะที่นำไฟฟ้าได้เปลี่ยนไป²⁰⁻²¹ ทั้งนี้ด้วยเหตุผลที่ว่าแรงผลัก (repulsive force) ระหว่างหมู่แทนที่มีสมบัติยืดหยุ่น (flexible

side chain) กับ counterion มีผลทำให้ความเสถียรของโพลิเมอร์ลดลงโดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง วิธีการหนึ่งที่สามารถแก้ปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการเติม side chain ที่มีหมู่ปลายเป็น sulfonate ซึ่งจะก่อให้เกิดพันธะโควาเลนต์กับ counterion เป็นผลให้โพลิเมอร์มีสมบัติการละลายน้ำได้ดีและยังเป็นโพลิเมอร์ชนิด self-doped conducting polyme อีกด้วย²²⁻²⁴

เนื่องจากโพลิเมอร์ที่สนใจในงานวิจัยนี้เป็นชนิดที่ละลายน้ำได้ และในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าความเสถียรของ self-doped polyaniline (poly(anilineboronic acid)) เพิ่มขึ้นโดยการทำปฏิกิริยา *in situ* polymerization กับ ss-DNA-wrapped single-walled carbon nanotubes (ss-DNA/SWNTs)^{25,26} ซึ่งมีผลทำให้สมบัติ redox ของ polyaniline ไม่เปลี่ยนแปลงในสารละลายที่เป็นกลาง (pH 7.4) พร้อมทั้งความไว (sensitivity) ในการตรวจจับสารชีวโมเลกุล (biomolecule) เพิ่มขึ้นด้วย การที่สมบัติต่างๆ ของโพลิเมอร์ดีขึ้น เนื่องจาก ss-DNA/SWNTs ทำหน้าที่หลายอย่างทั้งก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชัน ได้แก่ (1) ทำหน้าที่เป็นต้นแบบ (molecular templates) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชันโดยมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นและโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีคุณภาพดีขึ้น (2) ทำหน้าที่เป็น active stabilizer หลังการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้โพลิเมอร์มีความเสถียรเพิ่มขึ้น (3) ทำหน้าที่ conductive polyanionic doping agent และ (4) การที่คาร์บอนนาโนทิวบ์มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเป็นผลทำให้เพิ่มความหนาแน่นของโมเลกุลที่ต้องการตรวจจับได้ซึ่งจะมีผลต่อความไว (sensitivity) ในการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับ (sensor) ต่อไป

ในงานวิจัยนี้สนใจในการสังเคราะห์ self-doped water-soluble polythiophene โดยมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1 และทำการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบคอมโพสิตระหว่าง ss-DNA และ multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) และสมบัติการแขวนลอยของ ss-DNA/MWNTs ในน้ำ นอกจากนี้ยังนำเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัม (chemical quantum calculation) มาช่วยในการทำนายโครงสร้างของโพลิเมอร์ที่มีหมู่แทนที่ที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป



รูปที่ 1 โครงสร้างของ self-doped polythiophene ที่สนใจในงานวิจัยนี้

3. วัตถุประสงค์

- 3.1 ศึกษาการเติมหมู่ฟังก์ชันบนคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยอาศัยโพลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้
- 3.2 ศึกษาปัจจัยของโครงสร้างโพลิเมอร์ที่มีอิทธิพลต่อสมบัติต่างๆ ของสารประกอบคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้
- 3.3 ออกแบบและทำนายโครงสร้าง อันตรกิริยาของสารประกอบคอมโพสิตระหว่างคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดีเอ็นเอสายเดี่ยว และโพลิเมอร์ชนิดนำไฟฟ้า ด้วยระเบียบวิธีทาง density functional theory (DFT)

4. วิธีการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองซื้อจากบริษัท Sigma-Aldrich นำมาใช้ในการทดลองโดยไม่ต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์ สำหรับ ^1H NMR สเปกตรัมและ ^{13}C NMR สเปกตรัมวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Varian 400 MHz NMR spectrometer โดยใช้ตัวทำละลาย CDCl_3 ที่อุณหภูมิ 300 K โดยมีตำแหน่งอ้างอิงของตัวทำละลายที่ $\delta = 7.26$ สำหรับ ^1H NMR และ $\delta = 77.0$ สำหรับ ^{13}C NMR

4.1 การทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์แขวนลอยในน้ำ

นำ multi-walled carbon nanotubes (MWNT) ปริมาณ 1 mg มาทำการแขวนลอยในสารละลายของดีเอ็นเอสายเดี่ยวชนิด (single stranded DNA, ss-DNA) ที่ประกอบด้วย thymine จำนวน 30 หน่วย (dT_{30}) (1 mg mL^{-1} ใน 0.1 M NaCl) สารผสมที่เตรียมได้จะถูกนำไป sonicate ที่อุณหภูมิ 0°C เป็นเวลา 90 นาที หลังจากนั้นสารตัวอย่างจะนำไปทำการปั่นแยกสารที่ไม่ละลายน้ำได้ออกมาด้วยเครื่องปั่นแยก (centrifuge) ที่มีความเร็วรอบ 16000g เป็นเวลา 90 นาที ซึ่งจะได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สามารถแขวนลอยในน้ำได้

4.2 การสังเคราะห์หมอนอเมอร์

4.2.1 การสังเคราะห์ 2,3,5-tribromothiophene

นำ thiophene (70 g, 830 mmol) ละลายในคลอโรฟอร์ม (200 mL) แล้วทำการเติมโบรมีน (127.5 mL , 2490 mmol) อย่างช้าๆ ซึ่งในขั้นตอนนี้จะมีก๊าซไฮโดรเจนโบรไมด์เกิดขึ้นมา หลังจากนั้นให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ล้างด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 2 โมลาร์ หลังจากนั้นทำการเติมสารละลาย KOH (133 g) ในเอทานอล 250 mL ทำการ reflux เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วจึงเทสารละลายลงในน้ำกลั่น ทำการแยกชั้นที่เป็นสารอินทรีย์ออกจากชั้นน้ำแล้วทำการล้างด้วยน้ำ ทำให้แห้งโดยใช้แคลเซียมคลอไรด์ หลังจากนั้นทำการแยกสารผลิตภัณฑ์ด้วยการกลั่นภายใต้สุญญากาศ จะได้ 2,3,5-tribromothiophene ในรูปของแข็งสีเหลืองหนัก 178 g คิดเป็น 67 เปอร์เซ็นต์

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 6.91 (1H, s, ArH)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 132.8 (ArCH), 124.1 (ArC), 122.2 (ArC), 120.6 (ArC)

4.2.2 การสังเคราะห์ 3-bromothiophene

ทำการเติมกรดอะซิติก (57.20 mL , 1000 mmol) ลงในสารแขวนลอยของ zinc dust (65.41 g , 1000 mmol) ในน้ำ (112 mL) หลังจากนั้นให้ความร้อนสารละลายจนถึงอุณหภูมิ reflux แล้วจึงหยุดให้ความร้อน นำ 2,3,5-tribromothiophene (80.00 g , 250 mmol) เติมลงอย่างช้าๆ ในสารละลายเป็นเวลา 30 นาทีแล้วให้ความร้อนสารละลายผสมอีกครั้งหนึ่งที่อุณหภูมิ reflux เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำการแยกสารอินทรีย์ออกจากสารละลายโดยการกลั่น หรือโดยสังเกตจากการที่ปริมาตรของสารละลายลดลงประมาณครึ่งหนึ่ง ทำการแยกสารอินทรีย์ออกจากชั้นน้ำ ล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วยสารละลาย 10% Na_2CO_3 (30 mL) และน้ำ (50 mL) ตามด้วยการทำให้แห้งด้วย CaCl_2 ทำการแยก 3-bromophenol ออกจากชั้นสารอินทรีย์โดยการกลั่น สารผลิตภัณฑ์จะกลั่นได้ที่อุณหภูมิ $159\text{-}160^\circ\text{C}$ ในลักษณะของเหลวใสไม่มีสี (17.5 g)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 7.22-7.18 (2H, s, ArH), 6.99-6.97 (1H, m, ArH)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 129.95 (ArCH), 126.7 (ArCH), 122.8 (ArCH), 110.1 (ArC)

4.2.3 การสังเคราะห์ 3-methoxythiophene

นำ 3-bromothiophene (15.00 g, 92.0 mmol) ใส่ลงในสารละลายผสมระหว่าง N-methylpyrrolidone (NMP) (21.69 mL, 225.4 mmol) 50.00 mL of sodium methoxide (25 %wt in methanol) และ CuBr (7.92 g, 55.2 mmol) หลังจากทำการ reflux สารละลายผสมเป็นเวลา 3 วัน หลังทำให้เย็นลง ล้างสารละลายผสมด้วยน้ำแล้วสกัดด้วย diethyl ether แยกชั้นสารอินทรีย์ออกแล้วทำให้แห้งด้วย $MgSO_4$ ทำการระเหยจะได้สารผลิตภัณฑ์ในรูปของของเหลวหนืดใสไม่มีสี ปริมาณ 6.45 g คิดเป็น 61 เปอร์เซ็นต์

1H NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ 7.02-6.97 (m, 1H, ArH), 6.57-6.54 (m, 1H, ArH), 6.10-6.06 (m, 1H, ArH), 3.64 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ 158.43 (ArC), 124.4 (ArCH), 118.9 (ArCH), 96.3 (ArCH), 57.0 (OCH_3)

4.2.4 การสังเคราะห์ 3-(2-bromo)ethoxythiophene

นำ 3-methoxythiophene (5.00 g, 43.79 mmol) เติมนลงในสารละลาย 2-bromo-1-ethanol (11.00g, 88.03 mmol) ในโทลูอีน (20 mL) แล้วทำการเติม $NaHSO_4$ (2.00g, 16.66 mmol) หลังจากนั้นให้ความร้อนกับสารละลายผสมในขณะเดียวกันจะได้เมธานอลกลั่นออกมา หยุดให้ความร้อนแล้วปล่อยให้สารละลายเย็นลง ล้างสารละลายด้วยน้ำแล้วสกัดสารผลิตภัณฑ์ด้วย diethyl ether แยกชั้นสารอินทรีย์ออกจากชั้นน้ำแล้วทำให้แห้งด้วย $MgSO_4$ ทำการระเหยตัวทำละลายออกจะได้ของเหลวหนืดสีน้ำตาลเข้ม

4.2.3 การสังเคราะห์ 3-methoxy-4-methylthiophene

นำ 3-bromo-4-methylthiophene (4.50 g, 25.41 mmol) ใส่ลงในสารละลายผสมระหว่าง NMP (6.00 mL, 62.34 mmol) 14.00 mL of sodium methoxide (25 %wt in methanol) และ CuBr (2.19 g, 15.25 mmol) หลังจากทำการ reflux สารละลายผสมเป็นเวลา 3 วัน หลังทำให้เย็นลง ล้างสารละลายผสมด้วยน้ำแล้วสกัดด้วย diethyl ether แยกชั้นสารอินทรีย์ออกแล้วทำให้แห้งด้วย $MgSO_4$ ทำการระเหยจะได้สารผลิตภัณฑ์ในรูปของของเหลวหนืดใสสีเหลืองอ่อน ปริมาณ 2.25 g คิดเป็น 69 เปอร์เซ็นต์

1H NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ 6.76-6.73 (m, 1H, ArH), 6.08 (d, $J_{HH} = 3.3$, 1H, ArH), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 2.01 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, 25 °C, $CDCl_3$): δ 156.7 (ArC), 128.6 (ArC), 119.8 (ArCH), 95.4 (ArCH), 57.0 (OCH_3), 12.3 (CH_3)

4.3 การศึกษาโครงสร้างของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

จากการที่โครงสร้างของพอลิเมอร์มีผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีการนำวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์มาช่วยในการศึกษาเพื่อเป็นแนวทางในการหาพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีมาทำการสังเคราะห์ โดยทำการศึกษาผลของหมู่แทนที่ตำแหน่งที่ 3 และ 4 บนวง thiophene ที่มีผลต่อค่า band gap energy โดยในค่า band gap energy นั้นสามารถคำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian 03 โดยใช้ระเบียบวิธี density functional theory (DFT) และมี basic set แบบ B3LYP/6-31G(d,p)

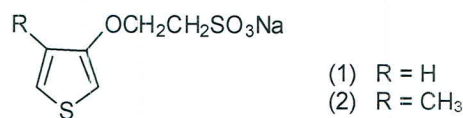
5. ผลการทดลอง

5.1 การทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ละลายในน้ำ

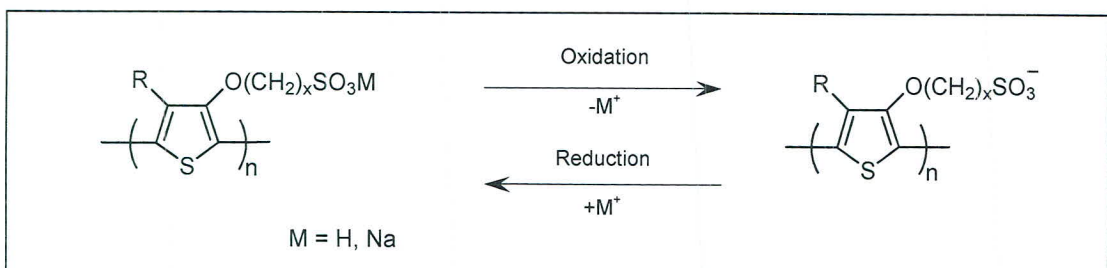
เนื่องจากในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาการเติมหมู่ฟังก์ชันบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยโพลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าที่สามารถละลายได้ในน้ำ ดังนั้นในขั้นตอนแรกจึงเป็นการศึกษาการทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ซึ่งโดยปกติแล้วไม่สามารถละลายได้ในน้ำสามารถแขวนลอย (disperse) ได้ในน้ำโดยใช้ดีเอ็นเอสายเดี่ยวชนิด (single stranded DNA, ss-DNA) ที่ประกอบด้วย thymine จำนวน 30 หน่วย (dT₃₀) โดยอาศัยวิธีตามวิธีของ Zheng และคณะ^{27,28} โดยเริ่มจากการนำ multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) ปริมาณ 1 mg มาทำการแขวนลอยในสารละลายของดีเอ็นเอสายเดี่ยว (1 mg mL⁻¹ ใน 0.1 M NaCl) สารผสมที่เตรียมได้จะถูกนำไป sonicate ที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 90 นาที หลังจากนั้นสารตัวอย่างจะนำไปทำการปั่นแยกสารที่ไม่ละลายน้ำได้ออกมาด้วยเครื่องปั่นแยก (centrifuge) ที่มีความเร็วรอบ 16000g เป็นเวลา 90 นาที จากผลการวิจัยที่ได้จะเห็นได้ว่า MWNT สามารถแขวนลอยได้ในน้ำเมื่อมีดีเอ็นเอสายเดี่ยวกลายเป็น ss-DNA-wrapped multiwalled carbon nanotubes (ss-DNA/MWNT) โดยไม่มีการแยกชั้นเกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า MWNT สามารถแขวนลอยได้ในน้ำโดยไม่มีการแยกชั้นถึงแม้ว่าจะทำการเก็บไว้ในอุณหภูมิประมาณ 4 °C เป็นเวลานานกว่า 3 เดือน

5.2 การสังเคราะห์ self-doped water soluble polythiophene

สำหรับงานวิจัยนี้ขั้นแรกเริ่มต้นจากการสังเคราะห์โมโนเมอร์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ self-doped water soluble polythiophene ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยโมโนเมอร์ที่สนใจจะมีหมู่ sulfonate ติดอยู่กับ side chain เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันจะเกิดเป็น self-doped conducting polymer ที่มีสมบัติการละลายน้ำได้ ซึ่งข้อดีของโพลิเมอร์ชนิดคือไม่ต้องการเติม counterion ในระหว่าง doping process เหมือนโพลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าโดยทั่วไป โดยรูปที่ 3 แสดงขั้นตอนการเกิด electrochemical oxidation ของโพลิเมอร์โดยการหลุดออกของ cations (โดยทั่วไปได้แก่ Na และ H) โดยไม่จำเป็นต้องมีการเติม anions เข้ามา ซึ่งในกรณีนี้ polymer-bound sulfonate anion ทำหน้าที่เป็น counterion และไม่สามารถหลุดออกจากสายโซ่โพลิเมอร์ได้ซึ่งเป็นที่มาของ self-doping process นั้นเอง

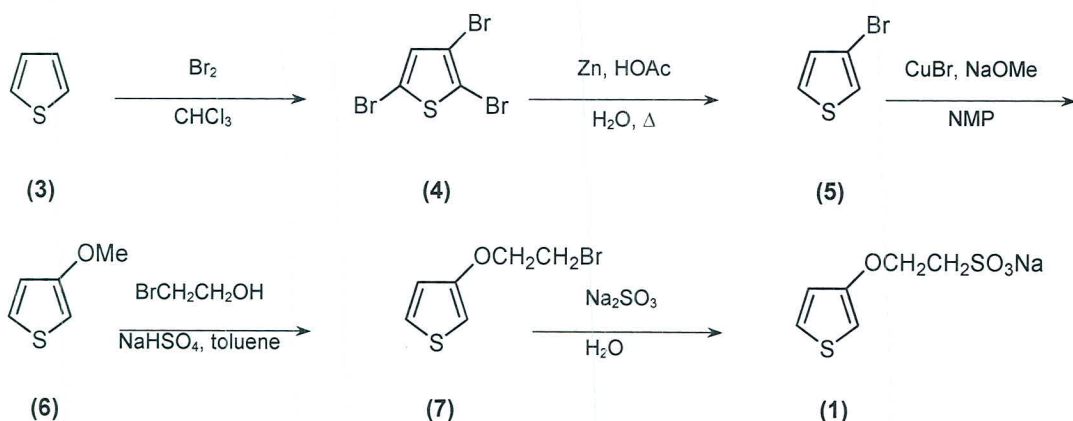


รูปที่ 2 โครงสร้างของโมโนเมอร์ที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้



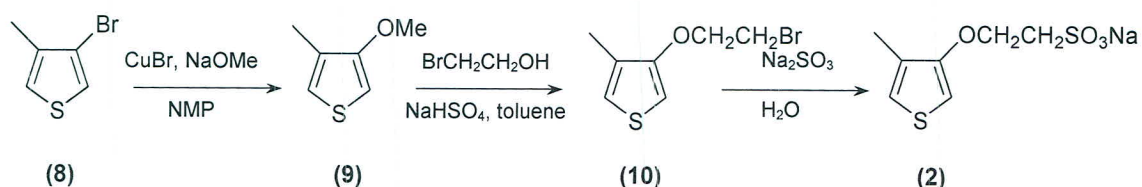
รูปที่ 3 Oxidation of poly(2-(3-thienyloxy)alkanesulfonates) illustrating the mechanism of self-doping.

สำหรับโมโนเมอร์หมายเลข 1 มีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังรูปที่ 4 โดยเริ่มต้นจากการทำปฏิกิริยาการเติมหมู่โบรมีนบน thiophene (3) ได้เป็น 2,3,5-tribromothiophene (4) และทำปฏิกิริยาขั้นต่อไปกับ zinc และ acetic acid กลายเป็น 3-bromothiophene (5) หลังจากนั้นจะทำการเปลี่ยนหมู่โบรมีนให้กลายเป็นหมู่ methoxy (6) ตามด้วยการเปลี่ยนหมู่ methoxy ให้เป็นหมู่ bromoethoxy (7) โดยการทำปฏิกิริยากับ 2-bromoethanol เมื่อได้สารหมายเลข 7 แล้วจะนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับ sodium sulfonate ได้เป็นโมโนเมอร์ หมายเลข 1



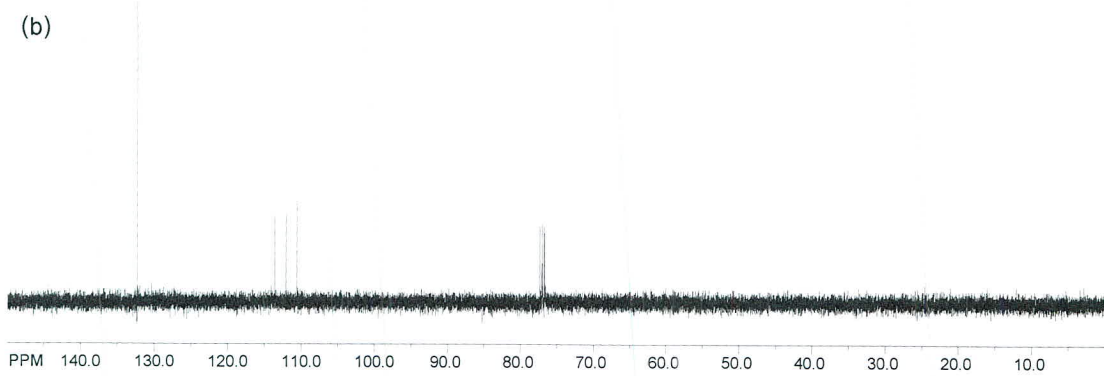
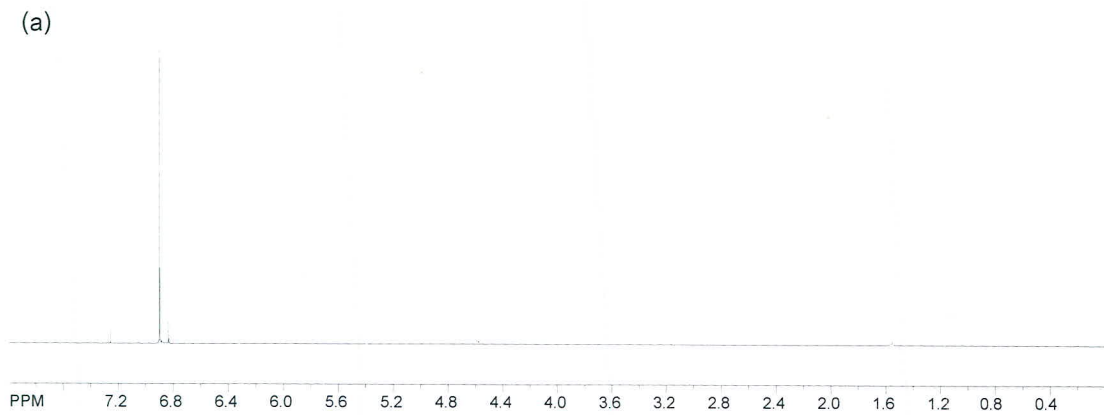
รูปที่ 4 ขั้นตอนการสังเคราะห์โมโนเมอร์ 1

จากการทดลองพบว่า สารหมายเลข 3-6 สามารถสังเคราะห์ได้ โดยมีเปอร์เซ็นต์ของสารผลิตภัณฑ์ที่สูง แต่เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับ 2-bromoethanol พบว่ามีปัญหาในด้านการแยกสารที่ต้องการออกจากผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการและสิ่งเจือปนต่างๆ ไม่ว่าจะทดลองทำการแยกด้วยวิธีโครมาโทกราฟี หรือการตกผลึกแล้วก็ตาม

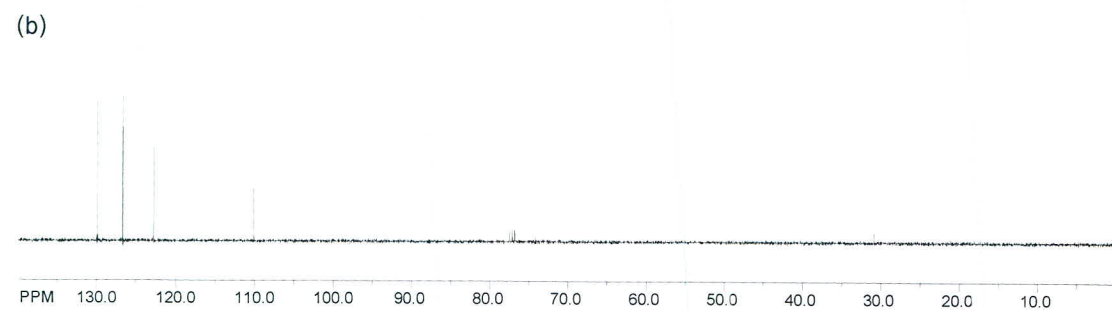
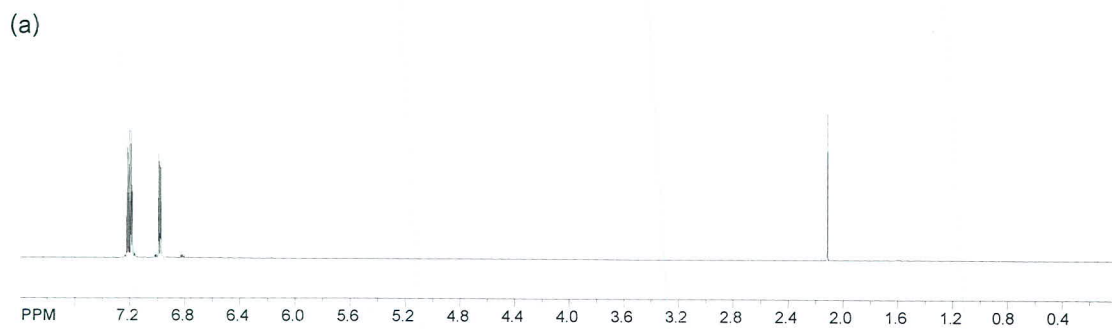


รูปที่ 5 ขั้นตอนการสังเคราะห์โมโนเมอร์ 2

รูปที่ 5 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์โมโนเมอร์ชนิดที่ 2 เริ่มต้นจาก 3-bromo-4-methylthiophene (8) โดยนำไปทำปฏิกิริยากับ sodium methoxide และ copper bromide เพื่อเปลี่ยนหมู่ bromine เป็นหมู่ methoxy (สารหมายเลข 9) ในขั้นตอนนี้การสังเคราะห์ไม่มีปัญหาแต่อย่างใด แต่เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไปนั้น พบว่ามีปัญหาเกิดขึ้นเช่นเดียวกับในกรณีการสังเคราะห์โมโนเมอร์ชนิดที่ 1 นั่นคือ ไม่สามารถแยกสารที่ต้องการออกมาจากสิ่งเจือปนได้ จากปัญหาในการสังเคราะห์โมโนเมอร์ดังที่กล่าวมาจึงทำไม่สามารถทำการสังเคราะห์โพลิเมอร์ที่สนใจได้

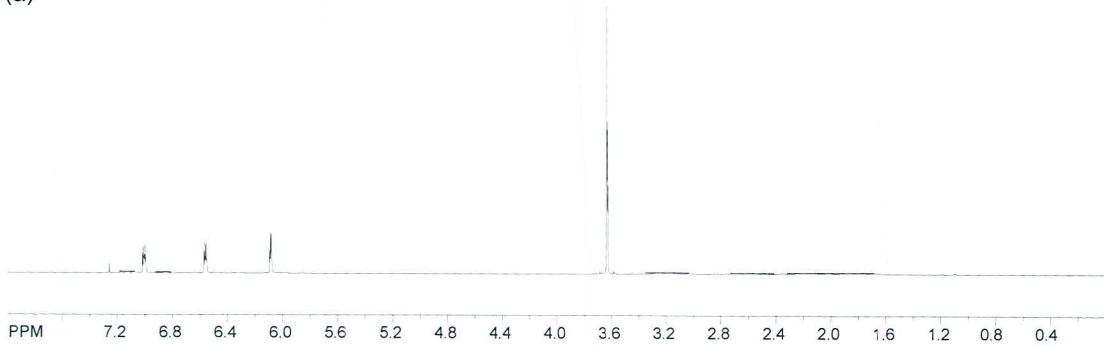


รูปที่ 6 (a) ^1H NMR สเปกตรัม และ (b) ^{13}C NMR สเปกตรัมของ 2,3,5-tribromothiophene (4)

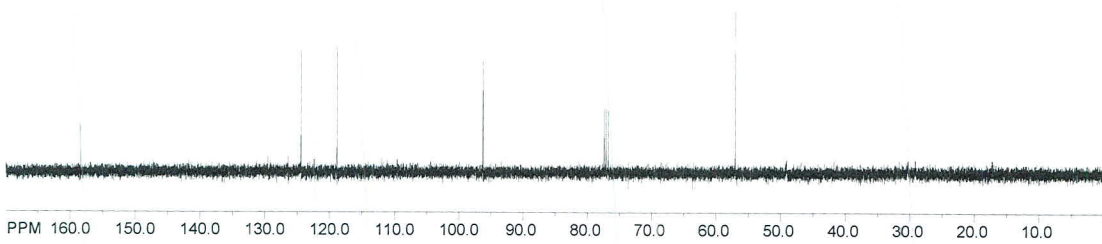


รูปที่ 7 (a) ^1H NMR สเปกตรัม และ (b) ^{13}C NMR สเปกตรัมของ 3-bromothiophene (5)

(a)



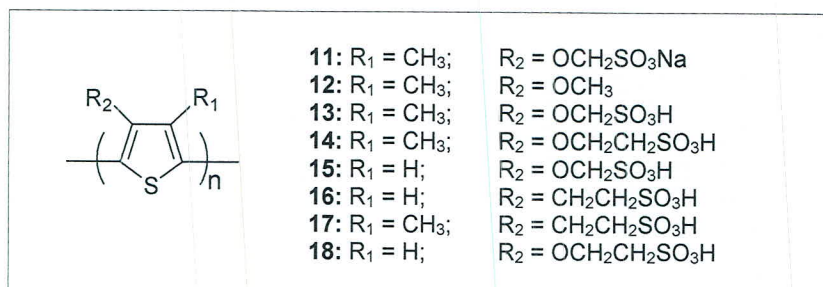
(b)



รูปที่ 8 (a) ^1H NMR สเปกตรัม และ (b) ^{13}C NMR สเปกตรัมของ 3-methoxythiophene (6)

2.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของ self-doped water soluble polythiophene density functional theory (DFT)

จากการที่โครงสร้างของโพลิเมอร์มีผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีการนำวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์มาช่วยในการศึกษาเพื่อเป็นแนวทางในการหาโพลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีมาทำการสังเคราะห์ โดยทำการศึกษาลักษณะของหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งที่ 3 และ 4 ที่มีต่อค่า band gap energy โดยในค่า band gap energy นั้นสามารถคำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian 03 โดยใช้ระเบียบวิธี density functional theory (DFT) และมี basic set แบบ B3LYP/6-31G(d,p)



รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างของโพลิเมอร์ที่นำมาศึกษาทางทฤษฎี

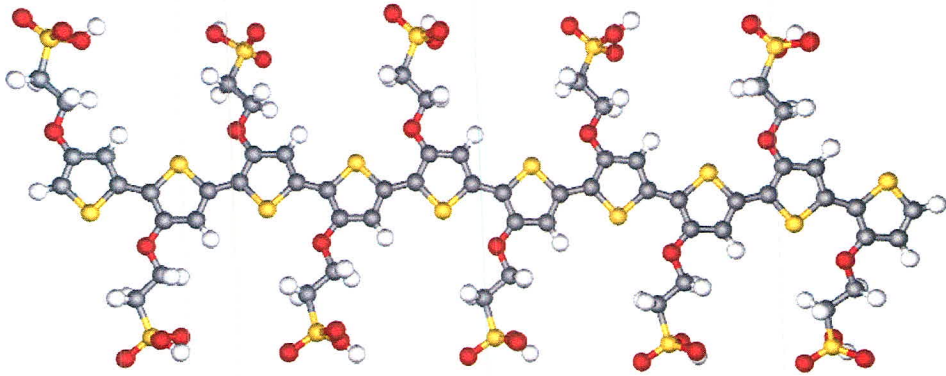
โครงสร้างของโพลิเมอร์ที่นำมาศึกษาทางทฤษฎีนั้นแสดงไว้ดังรูปที่ 9 และค่า band gap energy ของโพลิเมอร์หมายเลข 11-18 แสดงไว้ในตารางที่ 1 ค่า band gap energy ของโพลิเมอร์แต่ละชนิดนั้นสามารถหาได้จากค่าของความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่าง highest occupied molecular orbital (HOMO) และ lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) เมื่อ n มีค่าเท่ากับ ∞ ²⁹⁻³¹ ค่า band gap energy ของสายโซ่โพลิเมอร์ที่มีความยาวเป็น ∞ นั้นสามารถหาได้โดยการพล็อตกราฟระหว่างค่า band gap energy ของโพลิเมอร์กับค่าส่วนกลับของความยาวโพลิเมอร์ (1/n) หลังจากนั้นทำการประมาณค่าไปยังค่าที่ ∞ (จุดตัดแกน Y)

ตารางที่ 1 แสดงค่า HOMO-LUMO band gap ที่คำนวณได้ของโพลิโธเฟนหมายเลข 11-18

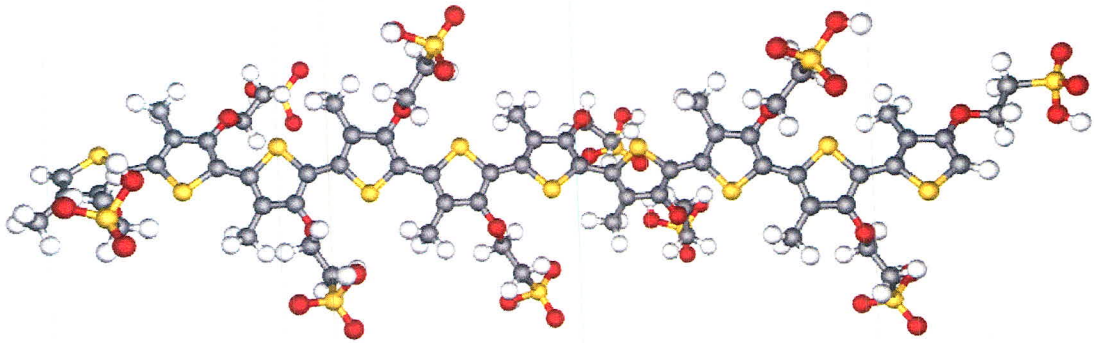
No. of monomer	Band gap (eV)								
	11	12	13	14	15	16	17	18	thiophene
2	4.05	4.22	4.19	4.24	4.24	4.73	-	-	4.22
3	3.48	3.54	3.51	3.51	3.35	3.94	-	-	-
4	3.13	3.13	3.13	3.26	2.86	3.46	-	-	-
5	-	2.89	-	2.83	2.48	3.13	-	-	-
6	-	2.77	-	2.64	-	-	-	-	2.61
8	-	-	-	-	-	-	-	-	2.45
10	-	-	2.23	2.66	1.68	2.56	4.10	1.85	-
∞	2.24	2.03	1.82	1.91	1.17	2.06	-	-	1.86

ตารางที่ 1 แสดงค่า band gap energy ของ polythiophene ($n = \infty$) ที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีพบว่ามีความใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองที่มีค่าอยู่ในช่วง 2.0-2.3 eV^{32,33} จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าระเบียบวิธีที่ใช้ในการคำนวณนั้นมีความน่าเชื่อถือในการนำมาเป็นแนวทางในการออกแบบสังเคราะห์โพลิเมอร์ชนิดใหม่ได้ ค่าความแตกต่างของผลที่ได้นี้น่าจะเนื่องมาจากค่าที่ได้จากการคำนวณนั้นคำนวณในสภาวะก๊าซ ขณะที่ค่าที่ได้จากการทดลองนั้นได้มาจากสภาวะที่เป็นสารละลายหรือเป็นแผ่นฟิล์ม เมื่อทำการเปรียบเทียบค่า band gap energy ของโพลิเมอร์หมายเลข 11-14 ที่มีตำแหน่ง R₁ เป็นหมู่ methyl และมีหมู่ R₂ ต่างๆ กัน พบว่าค่า band gap energy มีค่าใกล้เคียงกัน แต่เมื่อทำการเปลี่ยนหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง R₁ เป็น H (โพลิเมอร์หมายเลข 15) พบว่าค่า band gap energy มีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับโพลิเมอร์หมายเลข 13 ที่มีหมู่แทนที่ R₂ ชนิดเดียวกัน (ลดลงจาก 1.82 eV เป็น 1.17 eV) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า steric effect จากหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง R₁ มีผลต่อการจัดเรียงตัวเป็นระนาบของสายโซ่โพลิเมอร์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของโพลิเมอร์ เมื่อพิจารณาโพลิเมอร์หมายเลข 16 ที่มีหมู่ R₂ เป็น alkylsulfonic acid แทนที่จะเป็น alkoxysulfonic acid เหมือนกับโพลิเมอร์ชนิดอื่น พบว่าค่า band gap energy มีค่าสูงกว่าค่าที่คำนวณได้ของโพลิเมอร์หมายเลข 13-15 ทั้งนี้สามารถอธิบายได้การเบี่ยงเบนทางโครงสร้างของสายโซ่โพลิเมอร์จากสายโซ่ตรงเมื่อมีหมู่แทนที่เป็น alkyl group มากกว่าในกรณีที่มีหมู่แทนที่เป็น alkoxy group

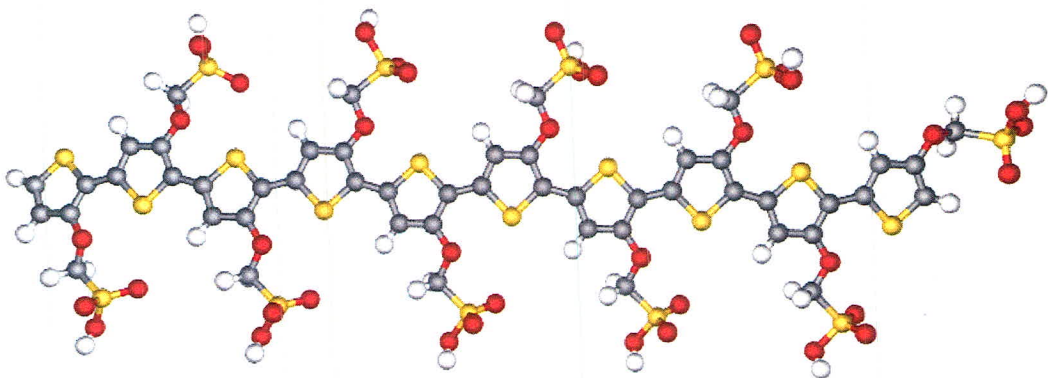
รูปที่ 10-15 แสดงการโครงสร้างของโพลิเมอร์หมายเลข 18, 14, 15, 13, 16 และ 17 ตามลำดับ โดยจากรูปจะแสดงให้เห็นได้ว่าการเบี่ยงเบนจากระนาบสายโซ่ตรงมีผลโดยตรงกับการเพิ่มขึ้นของค่า band gap energy ดังที่กล่าวมาแล้ว โดยพบว่าโพลิเมอร์หมายเลข 15 มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นเส้นตรงมากที่สุดและมีค่า band gap energy ต่ำสุด



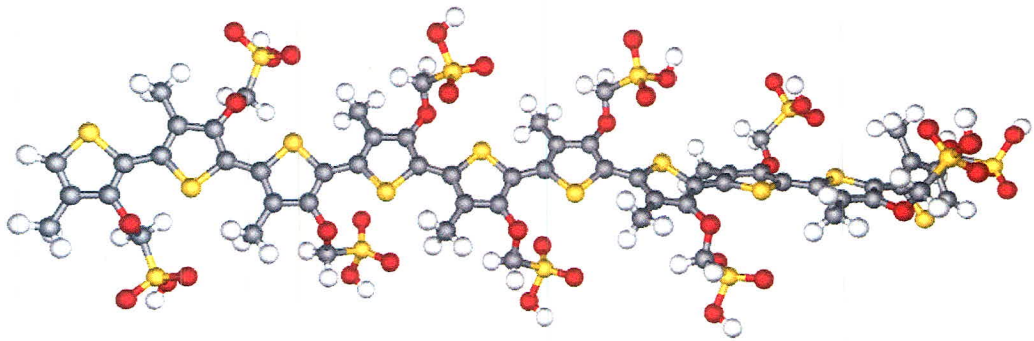
รูปที่ 10 แสดงโครงสร้างของโพลิเมอร์หมายเลข 18 ($n=10$)



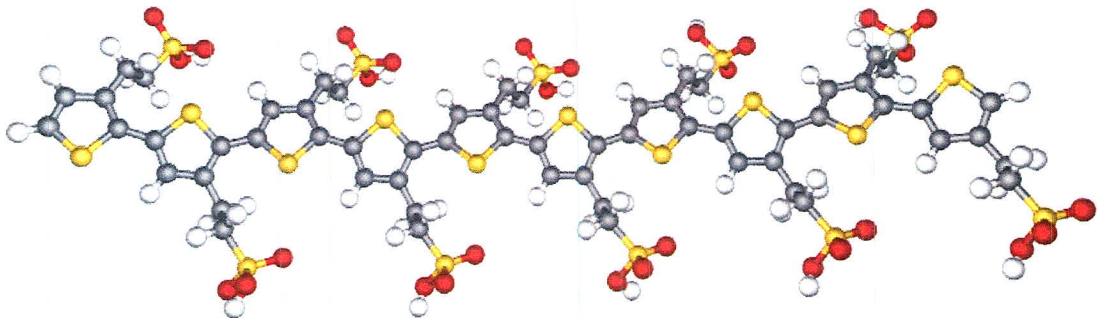
รูปที่ 11 แสดงโครงสร้างของโพลิเมอร์หมายเลข 14 ($n=10$)



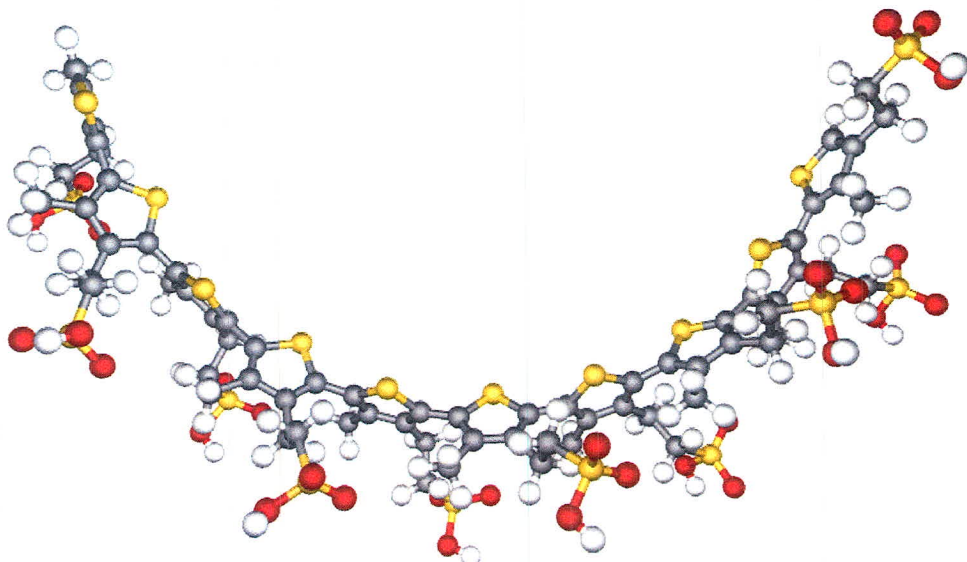
รูปที่ 12 แสดงโครงสร้างของโพลิเมอร์หมายเลข 15 ($n=10$)



รูปที่ 13 แสดงโครงสร้างของโพลิเมอร์หมายเลข 13 ($n=10$)



รูปที่ 14 แสดงโครงสร้างของโพลิเมอร์หมายเลข 16 ($n=10$)



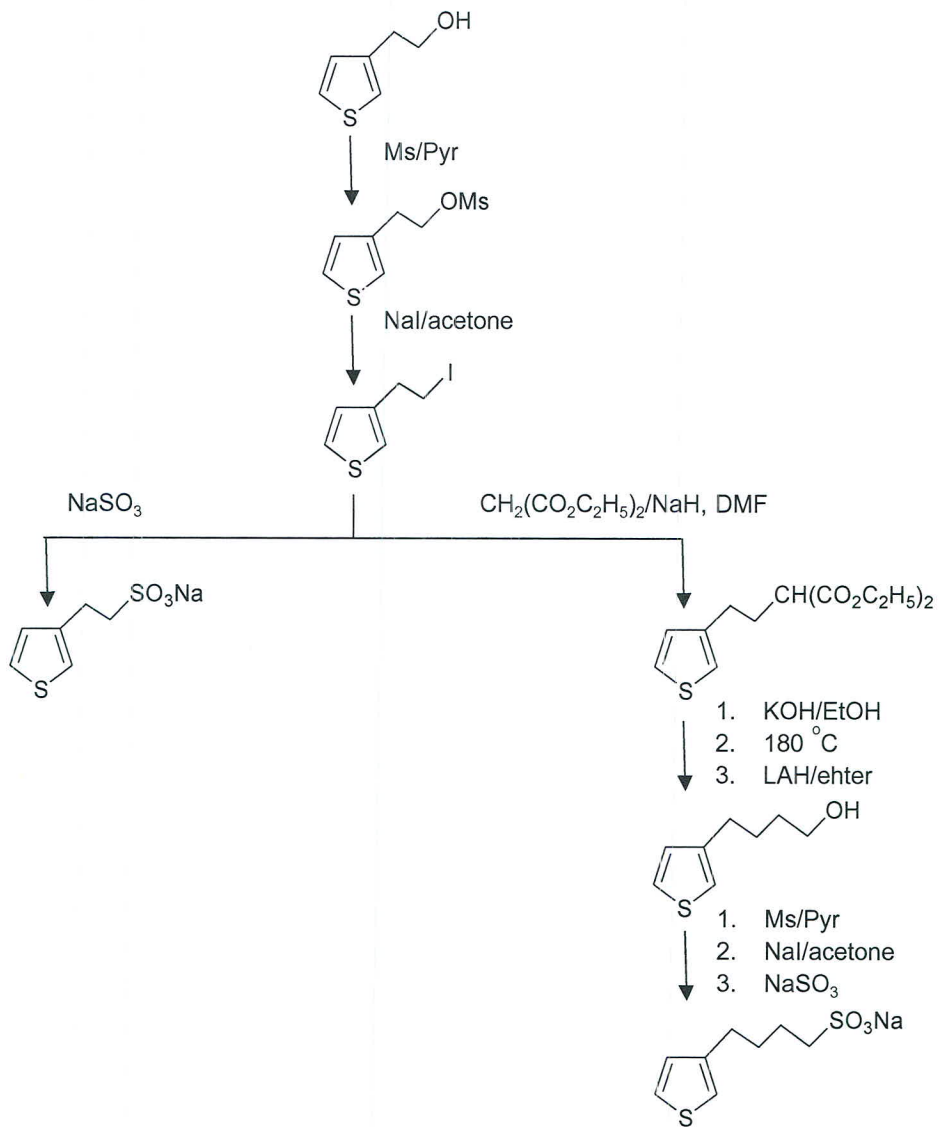
รูปที่ 15 แสดงโครงสร้างของโพลิเมอร์หมายเลข 17 ($n=10$)

6. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

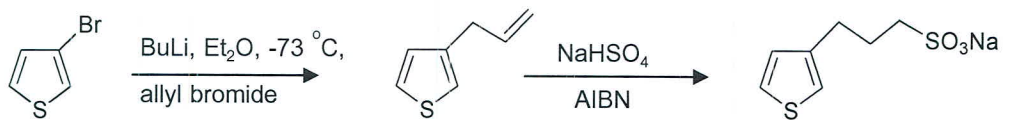
จากงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบคอมโพสิทระหว่างคาร์บอนนาโนทิวส์และ ss-DNA (ss-DNA/MWNTs composite) ได้เป็นผลสำเร็จ และพบว่ามีความสามารถแขวนลอยในน้ำได้เป็นอย่างดี ซึ่งสารประกอบคอมโพสิทนี้ต้องการนำไปใช้ในการเพิ่มสมบัติของโพลิเมอร์ชนิด self-doped water soluble polythiophene ให้มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น เนื่องจากโพลิเมอร์ที่สนใจนี้มีความเสถียรสูงและสามารถขึ้นรูปโดยกระบวนการที่ใช้น้ำได้ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ใน antistatic coating อย่างไรก็ตามในขั้นตอนการสังเคราะห์โพลิเมอร์พบว่าไม่สามารถแยกสารที่ต้องการได้ให้บริสุทธิ์ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในงานวิจัยนี้

สำหรับการศึกษาอิทธิพลทางโครงสร้างของโพลิเมอร์ที่มีผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าโดยเปรียบเทียบจากค่า band gap energy สามารถศึกษาได้จากการคำนวณทางเคมีควอนตัมโดยระเบียบวิธี density functional theory (DFT) พบว่าหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 4 มีผลต่อค่า band gap energy เป็นอย่างมาก นั่นคือหมู่แทนที่ที่เป็น CH_3 จะทำให้ค่า band gap energy เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ H ตัวอย่างเช่น โพลิเมอร์หมายเลข 13 (1.82 eV) มีค่า band gap energy สูงกว่าโพลิเมอร์หมายเลข 15 (1.17 eV) นอกจากนี้ยังพบว่าความยาวของหมู่ alkoxy sulfonate ในตำแหน่งที่ 3 มีผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าอีกด้วย ตัวอย่างเช่น ค่า band gap energy ของโพลิเมอร์ หมายเลข 15 ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่เป็น $-\text{OCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (1.68 eV, $n=10$) ต่ำกว่าค่า band gap energy ของโพลิเมอร์ หมายเลข 18 ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่เป็น $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (1.85 eV, $n=10$) เมื่อเปรียบเทียบชนิดของหมู่แทนที่ในตำแหน่งที่ 3 ระหว่าง alkylsulfonic acid กับ alkoxysulfonic acid พบว่าสมบัติการนำไฟฟ้าของโพลิเมอร์จะลดเมื่อมีหมู่แทนที่ที่เป็น alkylsulfonic acid ซึ่งสามารถอธิบายได้จากผลของ steric effect ทำให้สายโซ่โพลิเมอร์เกิดการจัดเรียงตัวเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรงเป็นผลทำให้สมบัติการนำไฟฟ้าลดลงนั่นเอง

สำหรับข้อเสนอแนะงานวิจัยในอนาคตนั้น จากการค้นข้อมูลในเอกสารทางวิชาการยังไม่พบงานวิจัยที่เสนอในโครงการนี้ ทั้งนี้เนื่องจากความยากในขั้นตอนการสังเคราะห์ self-doped water-soluble polythiophene เมื่อเปรียบเทียบกับสารสังเคราะห์ self-doped water-soluble polyaniline ซึ่งมีงานวิจัยมากมายในวารสารวิชาการ สำหรับปัญหาที่เกิดขึ้นในงานวิจัยนี้คือขั้นตอนการสังเคราะห์โพลิเมอร์ ดังนั้นจึงต้องหาแนวทางการสังเคราะห์โพลิเมอร์วิธีอื่นต่อไปในอนาคต ดังแสดงในรูปที่ 16 และ 17



รูปที่ 16 การสังเคราะห์ ω-(3-thienyl)alkanesulfonates



รูปที่ 17 การสังเคราะห์ ω-(3-thienyl)alkanesulfonates

7. ภาคผนวก

- [1] Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- [2] Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. *Science* **1994**, 265, 1212.
- [3] Dai, L.; Mau, A. W. H. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 899-913.
- [4] Zengin, H.; Zhou, W.; Jin, J.; Czerw, R.; Smith, J. D. W.; Echegoyen, L.; Carroll, D. L.; Foulger, S. H.; Ballato, J. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1480.
- [5] Cochet, M.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Callejas, M.A.; Martinez, M. T.; Benoit, J. -M.; Schreiber, J.; Chauvet, O. *Chem. Comm.* **2001**, 1450.
- [6] Sainz, R.; Benito, A. M.; Martinez, M. T.; Galindon, J.F.; Sotres, J.; Baró, A. M.; Corraze, B.; Chaubet, O.; Maser, W. L. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 278-281.
- [7] Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. *Nat. Mater.* **2003**, 2, 338-342.
- [8] Chen, R. J.; Zhang, Y. G.; Wang, D. W.; Dai, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3838-3839.
- [9] Chen, J.; Lui, H. Y.; Weimer, W. A.; Halls, M. D.; Wa;Ideck, D. H.; Walker, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9034-9035.
- [10] Wang, Y.; Iqbal, Z.; Mitra, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 95-99.
- [11] Fedhues, M.; Mechkelenburg, T.; Wegener, P.; Kampf, G. *Synth. Met.* **1989**, 28, C487.
- [12] Lecker, M.; Daoust, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 273.
- [13] Daoust, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1991**, 21, 455.
- [14] Cloutier, R.; Leclerc, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1194.
- [15] Heywang, G.; Jonas, F. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 116.
- [16] Hong, Y.; Miller, L.L. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1999.
- [17] Zotti, G.; Gallazi, M. C.; Zerbi, G.; Meille, S. V. *Synth. Met.* **1995**, 73, 217.
- [18] Havinga, E. E.; Mutsaers, C. M. J.; Jenneskens, L. W. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 769.
- [19] Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 882.
- [20] Inganäs, O. *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 189.
- [21] Hanna, R.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1512.
- [22] Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1858.
- [23] Nguyen, M. T.; Leclerc, M.; Diaz, A. F. *Trends Polym. Sci.* **1995**, 3, 186.
- [24] Chayer, M.; Faïd, K.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2902.
- [25] Ma, Y.; Ali, S. R.; Doodoo, A. S.; He, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16359.
- [26] Ma, Y.; Ali, S. R.; Wang, L.; Chui, P. L.; Mendelsohn, R.; He, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12064.

- [27] Zheng, M.; Jagota, A.; Strano, M.S.; Santos, A. P.; Barone, P.; Chou, S. G.; Diner, B. A.; Dresselhaus, M. S.; Mclean, R. S.; Onoa, G. B.; Samsonidze, G. G.; Semke, E. D.; Usrey, M.; Walls, D. J. *Science* **2003**, *302*, 1545.
- [28] Chaudhurt, M. K.; Owen, M. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5722.
- [29] Kwon, O.; McKee, M.L. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7106.
- [30] Zhu, Z.; Wang, Y.; Lu, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9585.
- [31] Li, Y.L.; Feng, J.K.; Ren, A.M.; Sun, J.Z. *Polymer* **2006**, *47*, 1397.
- [32] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- [33] Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J.T.; Marcos, J.L. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 789.