

รายงานการวิจัย

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สารอินทรีย์ในกลุ่มสารทราเนซซีนเอกซะดี
ไฮโดรแอนนูลิน

คณะผู้วิจัย

ดร. อัครพันธ์ วงศ์กังแห

ดร. อนุสรณ์ วรสิงห์

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สิงหาคม 2554

ลิขสิทธิ์ในการวิจัยนี้เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่องการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใช้สารอินทรีย์ในกลุ่มสารทราแซนซีนเฮกซะดีไฮโดรแอนนูลินได้รับเงินอุดหนุนการวิจัยจากเงินทุนวิจัย วช ทำการวิจัยที่คณะวิศวกรรมศาสตร์ และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร เป็นเงินทุนงบประมาณประจำปีงบประมาณ 2553 จึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ดร. อัครพันธ์ วงศ์กังแห

ดร. อนุสรณ์ วรสิงห์

บทคัดย่อ

การวิจัยครั้งนี้ได้มีการศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์สารอัญรูปแอนนูลินโดยปฏิกรณ์ในท่อทองแดง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการก่อรูปของสารในกลุ่มประเภทเฮกซะดีไฮโดรแอนนูลิน โดยใช้สารตั้งต้นในกลุ่มออร์โทไอโอโดเบนซีนและทำในสภาวะต่างที่ไม่รุนแรง จากปฏิกิริยาจะเกิดไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12] แอนนูลินในผลผลิตที่ได้สูงเป็นที่น่าพอใจ ที่ผู้วิจัยได้เลือกทำปฏิกิริยามี 2 วิธี คือ วิธีที่ 1 ใช้ ออร์โทไอโอโดเบนซีนกับกำมะถะซีลีเนียมเป็นสารตั้งต้น โดยใช้ไตรเอทิลลามีนเป็นตัวทำละลาย ไตรฟีนิลฟอสฟีนเป็นลิแกนด์ คอปเปอร์(I)ไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100-140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12] แอนนูลินที่มีความเสถียรสูง และวิธีที่ 2 ใช้ ออร์โทไอโอโดเบนซีน กับไดเอธิลไดฟีนิลอะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้น ใช้ไดเมทิลฟอมามายด์เป็นตัวทำละลาย ไตรฟีนิลฟอสฟีนเป็นลิแกนด์ ใช้คอปเปอร์(I)ไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้สารผลิตภัณฑ์ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12] แอนนูลินในปริมาณที่สูง

Abstract

In this experiment, the effect of starting material and condition in this synthesis of diphenylacetylene and tribenzohexadehydro[12]annulene was studied. The condition to give highest yields of diphenylacetylene from iodobenzene and phenylacetylene were used to be the concentration of starting material, dimethylformamide was used as solvent, triphenylphosphine was used as ligand and copper(I)iodide was used as catalyst under nitrogen. This reaction was performed at 100-140⁰C for 24 hrs in good yield. For condition to give highest yield of Tribenzohexadehydro[12]annulene *o*-iodobenzene and acetylene gas were used to be starting material, dimethylformamide and triethylamine were used as solvent, triphenylphosphine was used as ligand and copper(I)iodide was used as catalyst. This reaction was operated at 80 ⁰C for 48 hours and gave Tribenzohexadehydroannulene adduct in high yields.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
ประมวลคำศัพท์ย่อ	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	8
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	8
1.4 ระยะเวลาทำการวิจัย	9
1.5 สถานที่ทำการวิจัย	10
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	10
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ความสำคัญหรือศักยภาพของสารคาร์บอนที่มีต่อโครงสร้างร่างแห	11
2.2 ที่มาและความสำคัญของสารประกอบ Annulene	12
2.3 Chemistry of dehydroannulene	16
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบ Annulene	22
2.5 ประโยชน์และความสำคัญของทองแดง	31
2.6 Mechanism of Copper-catalyzed coupling Reaction	33
2.7 เทคนิคที่ใช้ในการทดลอง	34

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 3 วิธีดำเนินการทดลอง	
3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี	51
3.2 วิธีการทดลอง	53
3.3 การสังเคราะห์ Tribenzohexadehydro[12]annulene และสารอนุพันธ์	54
บทที่ 4 ผลการทดลอง	
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	68
ข้อเสนอแนะ	69
บรรณานุกรม	70
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ข้อมูลพื้นฐานของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	72
ภาคผนวก ข ข้อมูลทางสเปกโตรสโกปี	77
ภาคผนวก ค รูปภาพการทดลอง	80
ภาคผนวก ง ประวัติผู้ทำการวิจัย	85

สารบัญตาราง

เรื่อง		หน้า
ตารางที่ 2.1	palladium – catalyzed cyclo – cooligomerization ของ diiodoarene 7-12 กับ acetylene	21
ตารางที่ 2.2	แสดงชนิดของตัวทำละลายและของแข็งที่ใช้ในการทำ คอลัมน์โครมาโตกราฟี	39
ตารางที่ 4.1	ผลการทดลองสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้เกิด ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลิน โดยวิธี oligomerlization ^A ซึ่งทำการทดลองในขวดทดลอง	50
ตารางที่ 4.2	ผลการทดลองสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้เกิด ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลิน โดยวิธีการ Coupling ^B ซึ่งทำการทดลองในขวดทดลอง	50
ตารางที่ 4.3	ผลการทดลองการสังเคราะห์ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลิน ด้วยเทคนิค Copper tube reactor ^B	51

สารบัญรูปภาพ

เรื่อง	หน้า
รูปที่ 1 แสดงการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบต่อกับระบบจำหน่าย	1
รูปที่ 2 แสดงการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสาน	2
รูปที่ 3 แสดงหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์	2
รูปที่ 4 แสดงส่วน n - Type ซิลิคอน ของสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการ โด๊ปปิ้งด้วยสารฟอสฟอรัส	3
รูปที่ 5 แสดงการถ่ายเทพลังงานเมื่อมีแสงอาทิตย์ตกกระทบ แสงอาทิตย์จะถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอน	3
รูปที่ 6 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบน โขลและวิ่งไปรวมกันที่ Back Electrode	4
รูปที่ 7 แสดงการจ่ายไฟของโซล่าเซลล์	5
รูปที่ 8 แสดงโครงสร้างของสารอัญรูปของคาร์บอน	6
รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างของ Carbon Allotrope Network	7
รูปที่ 10 แสดงโซลาร์เซลล์ชนิดสารอินทรีย์	7
รูปที่ 11 แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวของกราฟไฟต์	7
รูปที่ 12 แสดงคาร์บอนที่มีลักษณะ โครงสร้างเป็นร่างแห (Carbon NetWork)	8
รูปที่ 13 แสดงลักษณะสาร Tribenzohexadehydro[12]annulene 1 และแสดงสาร Trinaphthalenehexadehydro[12]annulene 2	9
รูปที่ 14 แสดงการสังเคราะห์ Tribenzohexadehydro[12]annulene	9
รูปที่ 1.5 แสดงการสังเคราะห์ สาร Trinaphthalenehexadehydro[12]annulene	9
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ Carbon Allotrope Network	11
รูปที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาของ cyclic trimer กับ potassium t-butoxide	14
รูปที่ 2.3 แสดงปฏิกิริยา dehydrogenation ของ 3 ตัวของ dehydro[18]annulene	15
รูปที่ 2.4 แสดงปฏิกิริยาประกอบ conjugated twelve – membered ring	16
รูปที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์ dehydro[10] annulenes	17
รูปที่ 2.6 แสดง 1,2,6,7 Tetrahydro[10]annulene	17
รูปที่ 2.7 แสดง intramolecular oxidation coupling ของ C ₁₄ H ₁₄	18
รูปที่ 2.8 แสดง Tridehydro[18]annulene และ Tetradehydro[18]annulene	19
รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยา Eglinton oxidation coupling และ dehydrogenation ของ diols	19

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
รูปที่ 2.10 แสดงธรรมชาติของการแทนที่ ที่แตกต่างกัน	20
รูปที่ 2.11 แสดงสารประกอบ annulene ที่คล้ายกัน	20
รูปที่ 2.12 แสดงการเปรียบเทียบระหว่าง $[4m+2]$ และ $[4m]$ -membered	21
รูปที่ 2.13 แสดงปฏิกิริยา oxidative coupling ของ 1,5-hexadiyne	22
รูปที่ 2.14 การแพร่กระจายของ Ziegler-Natta catalysis	23
รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเตรียม areneethynylene polymer	23
รูปที่ 2.16 การสังเคราะห์ Vitamin A acetate	24
รูปที่ 2.17 การสังเคราะห์ Diphenylacetylene	24
รูปที่ 2.18 การสังเคราะห์ Diphenylacetylene	25
รูปที่ 2.19 การสังเคราะห์ Diphenylacetylene	25
รูปที่ 2.20 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ δ -alkynyl metal	25
รูปที่ 2.21 แสดงรูป desired dehydro[12]annulene	26
รูปที่ 2.22 การสังเคราะห์สาร dehydroannulene ใน 1-6	27
รูปที่ 2.23 แสดงปฏิกิริยา castro coupling ในการสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene	29
รูปที่ 2.24 แสดงการสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene	30
รูปที่ 2.25 แสดงปฏิกิริยา McMurry coupling Cyclicdiol	30
รูปที่ 2.26 แสดงสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปร่างคล้าย sandwich, $(C_{24}H_{12})_2 AgSO_3CF_3$	31
รูปที่ 2.27 ตัวอย่างกลไก catalytic reaction	34
รูปที่ 2.28 เครื่องมือสำหรับสกัดสารแบบ soxhlet extractor	36
รูปที่ 2.29 วิธีจับและเขย่ากรวยที่ถูกต้องในขณะสกัดสาร	39
รูปที่ 2.30 การเตรียมคอลัมน์โครมาโตกราฟฟีแบบบิวเรตและไมโคร	46
รูปที่ 2.31 แสดงการจุดสารตัวอย่าง	48
รูปที่ 2.32 แสดงการวัดค่า R_f	49
รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาใน Reaction Glassware	53
รูปที่ 3.2 แสดงลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาใน Copper Tube Reactor และลักษณะของ glass composite และ polystyrene ใน Column	54
รูปที่ 1ค ชุุดการทดลองตอนที่ 1 โดยวิธี oligomerlization	70

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

เรื่อง		หน้า
รูปที่ 2ค	การสังเคราะห์ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลิน	70
รูปที่ 3ค	Copper tube ที่ใช้ในการทดลอง	71
รูปที่ 4ค	ภาชนะดักก๊าซบรรจุ Paraffin oil	71
รูปที่ 5ค	ชุดการทดลองตอนที่ 2 โดยเทคนิค Copper tube reactor	72
รูปที่ 5ค	Crude ที่ได้จากการสังเคราะห์	72
รูปที่ 6ค	ขั้นตอนการทำสารให้บริสุทธิ์	73
รูปที่ 7ค	ผลึกสารประกอบไตรเบนโซเฮกซะ[12]แอนนูลิน	73

ประมวลคำศัพท์ย่อ

CuI	Copper(I)iodide
DMF	Dimethylformamide
DRE	Dewar Resonance Energy
K ₂ CO ₃	Potassium carbonate
NEt ₃	Triethylamine
PPh ₃	Triphenylphosphine
Pd	Palladium
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Dichlorobis(triphenylphosphene)palladium(II)
Sat.aqNH ₄ Cl	Ammonium chloride
TMSCl	Trimethylsilylchloride
g	กรัม
hrs.	ชั่วโมง
ml	มิลลิลิตร
mmol	มิลลิโมล
mm	มิลลิเมตร
°C	องศาเซลเซียส