

บทที่ 1

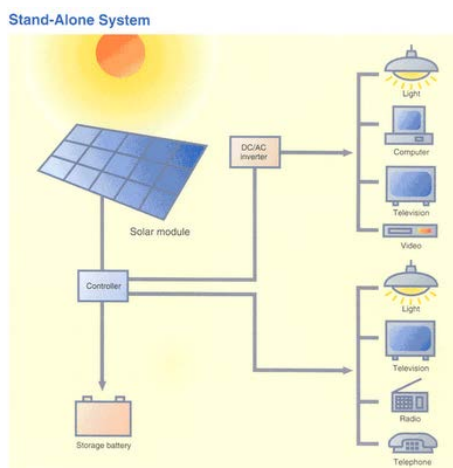
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

เนื่องจากราคาน้ำมันมีแนวโน้มว่าจะสูงขึ้นเรื่อยๆ ดังนั้น พลังงานทดแทน (Renewable energy) ที่มีราคาต่ำ เชื่อเพลิงต่ำ จึงเป็นเป้าหมายสำคัญที่ตลาดทั่วโลกกำลังจับตามอง ซึ่งการผลิตกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานที่มีอยู่ในธรรมชาติ อย่างแสงอาทิตย์จากแผง solar cell ที่สร้างขึ้นจากซิลิกอน นับว่าเป็นหนึ่งวิธีที่ใช้พลังงานทดแทน แต่ยังไม่ได้รับความนิยมมากเท่าไร นั่นอาจเป็นเพราะว่าราคาต้นทุนที่ค่อนข้างสูงของ silicon-based solar cell จึงทำให้ค่าไฟที่ผลิตจากกระบวนการนี้สูงตามไปด้วย

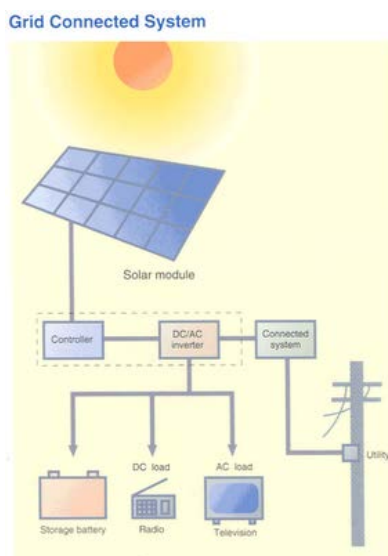
การผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์

การผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์ แบ่งออกเป็น 3 ระบบ คือ การผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบอิสระ (PV Stand alone system) เป็นระบบผลิตไฟฟ้าที่ได้รับการออกแบบสำหรับใช้งานในพื้นที่ชนบทที่ไม่มีระบบสายส่งไฟฟ้า อุปกรณ์ระบบที่สำคัญประกอบด้วยแผงเซลล์แสงอาทิตย์ อุปกรณ์ควบคุมการประจุแบตเตอรี่ แบตเตอรี่ และอุปกรณ์เปลี่ยนระบบไฟฟ้ากระแสตรงเป็นไฟฟ้ากระแสสลับแบบอิสระ



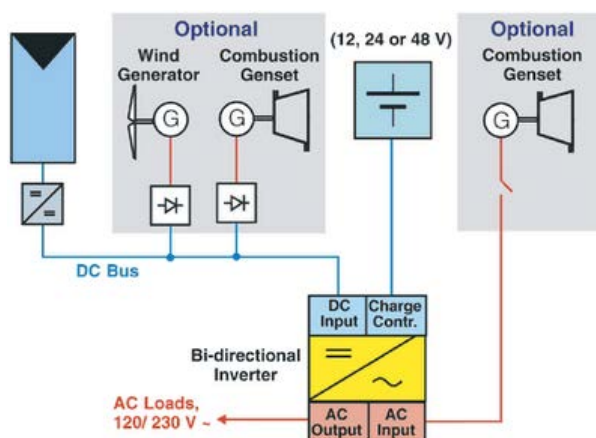
รูปที่ 1.1 แสดงการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบต่อกับระบบจำหน่าย (PV Grid connected system)

การผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบต่อกับระบบจำหน่าย เป็นระบบผลิตไฟฟ้าที่ถูกออกแบบสำหรับผลิตไฟฟ้าผ่านอุปกรณ์เปลี่ยนระบบไฟฟ้ากระแสตรงเป็นไฟฟ้ากระแสสลับ เข้าสู่ระบบสายส่งไฟฟ้าโดยตรง ใช้ผลิตไฟฟ้าในเขตเมือง หรือพื้นที่ ที่มีระบบจำหน่ายไฟฟ้าเข้าถึง อุปกรณ์ระบบที่สำคัญประกอบด้วย แผงเซลล์แสงอาทิตย์ อุปกรณ์เปลี่ยนระบบไฟฟ้ากระแสตรงเป็นไฟฟ้ากระแสสลับ ชนิดต่อกับระบบจำหน่ายไฟฟ้า



รูปที่ 1.2 แสดงการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสาน (PV Hybrid system)

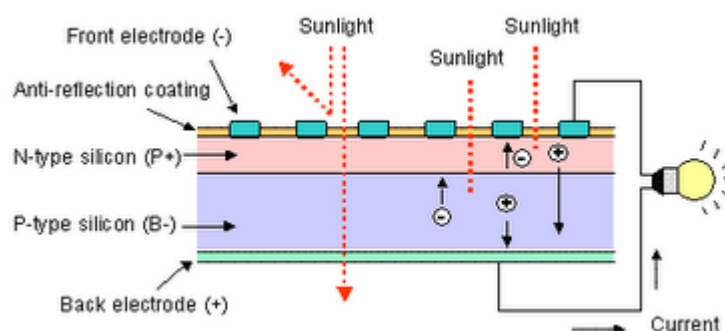
การผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสาน (PV Hybrid system) เป็นระบบผลิตไฟฟ้าที่ถูกออกแบบสำหรับทำงานร่วมกับอุปกรณ์ผลิตไฟฟ้าอื่นๆ เช่น ระบบเซลล์แสงอาทิตย์กับพลังงานลม และเครื่องยนต์ดีเซล ระบบเซลล์แสงอาทิตย์กับพลังงานลม และไฟฟ้าพลังน้ำ เป็นต้น โดยรูปแบบระบบจะขึ้นอยู่กับกรออกแบบตามวัตถุประสงค์โครงการเป็นกรณีเฉพาะ



รูปที่ 1.3 แสดงหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์

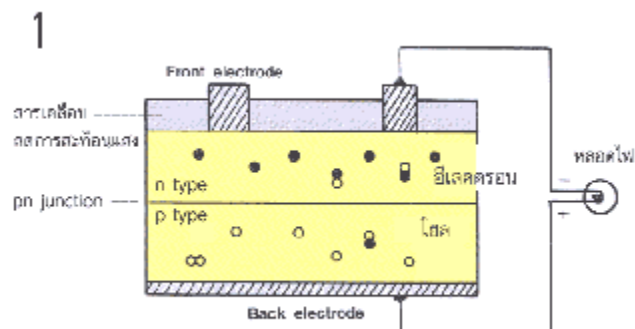
หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์

1.การทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นขบวนการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง โดยเมื่อแสงซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและมีพลังงานกระทบกับสารกึ่งตัวนำ จะเกิดการถ่ายทอดพลังงานระหว่างกัน พลังงานจากแสงจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้า (อิเล็กตรอน) ขึ้นในสารกึ่งตัวนำ จึงสามารถต่อกระแสไฟฟ้าง่ายๆไปใช้งานได้ ตามรูป



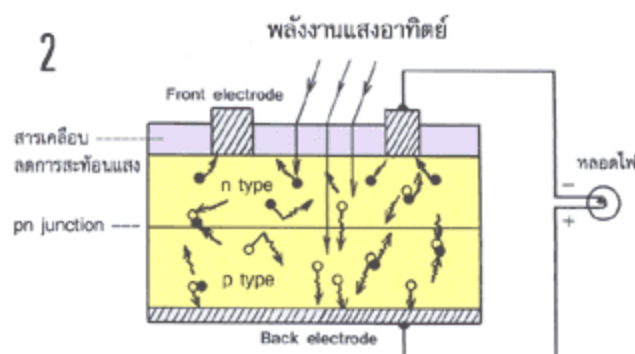
รูปที่ 1.4 แสดงส่วน n - type ซิลิคอน ของสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการโด๊ปด้วยสารฟอสฟอรัส

ส่วน n - Type ซิลิคอน ซึ่งอยู่ด้านหน้าของเซลล์ คือ สารกึ่งตัวนำที่ได้รับการโด๊ปด้วยสารฟอสฟอรัส มีคุณสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอนเมื่อรับพลังงานจากแสงอาทิตย์ p - type ซิลิคอน คือสารกึ่งตัวนำที่ได้รับการโด๊ปด้วยสารโบรอน ทำให้โครงสร้างของอะตอมสูญเสียอิเล็กตรอน (โฮล) เมื่อรับพลังงาน จากแสงอาทิตย์จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เมื่อนำซิลิคอนทั้ง 2 ชนิด มาประกบต่อกันด้วย p - n junction จึงทำให้เกิดเป็น " เซลล์แสงอาทิตย์ " ในสภาวะที่ยังไม่มีแสงแดด n - type ซิลิคอนซึ่งอยู่ด้านหน้าของเซลล์ ส่วนประกอบส่วนใหญ่พร้อมจะให้อิเล็กตรอน แต่ก็ยังมีโฮลปะปนอยู่บ้างเล็กน้อย ด้านหน้าของ n - type จะมีแถบโลหะเรียกว่า Front Electrode ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ส่วน p - type ซิลิคอนซึ่งอยู่ด้านหลังของเซลล์ โครงสร้างส่วนใหญ่เป็นโฮล แต่ยังคงมีอิเล็กตรอนปะปนบ้างเล็กน้อย ด้านหลังของ p - type ซิลิคอนจะมีแถบโลหะเรียกว่า Back Electrode ทำหน้าที่เป็นตัวรวบรวมโฮล



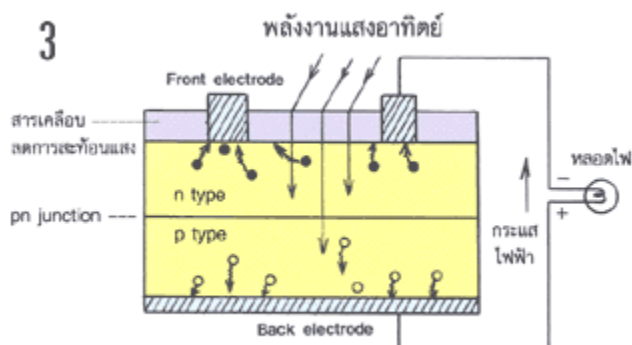
รูปที่ 1.5 แสดงการถ่ายเทพลังงานเมื่อมีแสงอาทิตย์ตกกระทบบน เซลล์แสงอาทิตย์จะถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอน

2. เมื่อมีแสงอาทิตย์ตกกระทบบน เซลล์แสงอาทิตย์จะถ่ายเทพลังงานให้กับอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้เกิดการเคลื่อนไหว เมื่อพลังงานสูงพอทั้งอิเล็กตรอนและโฮลจะวิ่งเข้าหาเพื่อจับคู่กัน อิเล็กตรอนจะวิ่งไปยังชั้น n-Type และ โฮลจะวิ่งไปยังชั้น p-Type



รูปที่ 1.6 แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนโฮลและวิ่งไปรวมกันที่ Back Electrode

โดยอิเล็กตรอนจะวิ่งไปรวมกันที่ Front Electrode และ โฮลวิ่งไปรวมกันที่ Back Electrode เมื่อมีการต่อวงจรไฟฟ้าจาก Front Electrode และ Back Electrode ให้ครบวงจร ก็จะเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น เนื่องจากทั้งอิเล็กตรอนและโฮลจะวิ่งเพื่อจับคู่กัน



รูปที่ 1.7 แสดงการจ่ายไฟของโซลาร์เซลล์

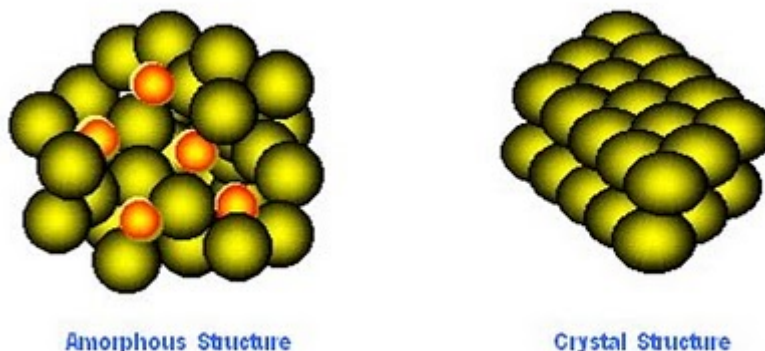
การพัฒนาโซลาร์เซลล์ชนิดที่ทำมาจากสารอินทรีย์

Organic Solar cell เป็นโซลาร์เซลล์ชนิดที่ทำมาจากสารอินทรีย์ เพื่อการเปลี่ยนพลังงานแสงมาเป็นไฟฟ้า โดยในปัจจุบันทีมนักวิจัยจาก Georgia Institute of Technology ได้ทำการคิดค้น solar cell ชนิดใหม่ขึ้นมา ซึ่งมีส่วนประกอบหลักของ pentacene หรือสารประกอบคาร์บอน โดยมีลักษณะเป็นแผ่นบาง น้ำหนักเบา ดัดงอได้ และที่สำคัญก็คือ ยังสามารถลดต้นทุนการผลิตได้อย่างมากเมื่อเทียบกับราคาการผลิตของเซลล์ในปัจจุบันที่มีส่วนประกอบหลักคือ ซิลิกอน

ลักษณะที่ทำให้สารอินทรีย์ Pentacene เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของการผลิต solar cell ชนิดที่เรียกว่าสารอินทรีย์อันใหม่นี้ก็คือ รูปทรงคริสตัล โดยโครงสร้างของอะตอมแบบคริสตัลนั้นช่วยให้กระแสไฟฟ้าเคลื่อนที่ผ่านอะตอมได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับสารอินทรีย์ชนิดอื่นที่มีโครงสร้างแบบ Amorphous (ไม่มีรูปร่างที่แน่นอน)

ในการทดลองครั้งแรก ทีมนักวิจัยได้สร้าง Solar cell ที่ทำจากโลหะผสม Pentacene ขึ้นมา แต่พบว่าเซลล์มีประสิทธิภาพในการทำงานต่ำ จึงตัดสินใจเปลี่ยนวัสดุจากโลหะผสม Pentacene มาเป็นสารอินทรีย์ผสม C-60 หรือเป็นที่รู้จักในชื่อ Buckyballs ซึ่งสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ในปริมาณที่มากกว่าอันก่อน ซึ่งในขณะนี้เซลล์ชนิดนี้กำลังอยู่ในขั้นตอนการพัฒนาารูปแบบและโครงสร้างอยู่ และเมื่อพัฒนาได้อย่างสมบูรณ์แล้ว Solar cell ชนิดนี้จะสามารถปฎิบัติการใช้ไฟในภาคอุตสาหกรรมได้อย่างมาก เพราะมันมีลักษณะที่ยืดหยุ่น ดัดโค้งงอได้ และยังมีน้ำหนักที่เบาอีก ซึ่งมันสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กับอุปกรณ์เกือบทุกอย่าง ตั้งแต่เต็นท์ เพื่อสร้างแสงสว่างให้กับที่พักภายใน ไปจนถึงเสื้อผ้าเพื่อใช้เป็นแหล่งจ่ายพลังงานสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ส่วนตัวก็ยังได้

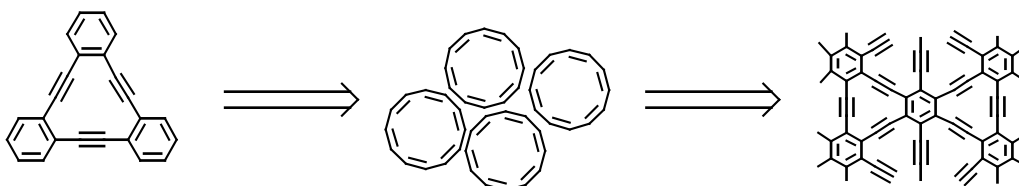
โดยนักวิทยาศาสตร์ที่ได้ทำการวิจัยคาดว่าภายใน 2 ปีข้างหน้า solar cell ชนิดสารอินทรีย์นี้จะพร้อมใช้ในอุปกรณ์สื่อสารขนาดเล็กที่ใช้ความถี่ในระยาะใกล้เคียง (Radio-Frequency Identification (RFID) ที่มักนิยมใช้กันตามโรงงานทั่วไป แต่สำหรับอุปกรณ์ในภาคครัวเรือนอาจยังต้องรอการพัฒนาเซลล์ต่อไป



รูปที่ 1.8 แสดงโครงสร้างของสารอัญรูปของคาร์บอน

ปัจจุบันมีการตื่นตัวในการศึกษาสารอัญรูปของคาร์บอนกันมากขึ้น โดยจะเห็นได้จากการพัฒนาสารในกลุ่มนาโน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง คาร์บอนนาโนทิว ดังนั้น การศึกษาสารเริ่มต้นที่จะนำมาใช้ก่อตัวสารในกลุ่มนี้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการพัฒนาอย่างเร่งรีบ เพื่อรองรับเทคโนโลยีในด้านนี้ ซึ่งนับวันจะยิ่งมีความซับซ้อนมากขึ้น

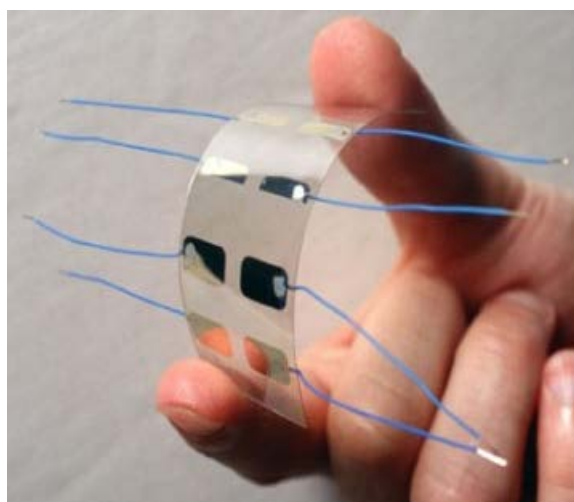
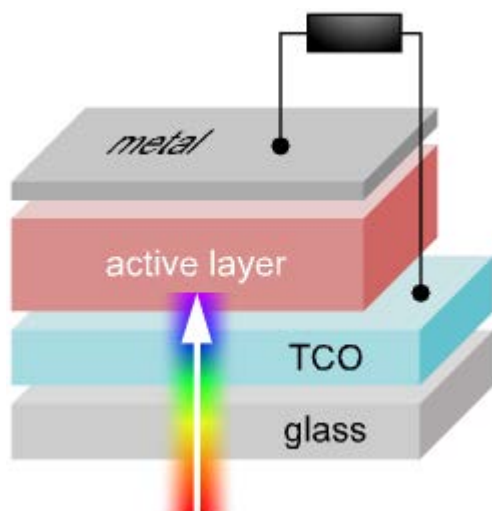
ดังนั้น การศึกษาค้นคว้าองค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติที่สามารถนำไฟฟ้าได้ของอัญรูปคาร์บอนในกลุ่มของกราฟไฟต์ จึงได้มีการทำอย่างต่อเนื่อง แต่ก็ยังมีข้อจำกัดในการนำมาประยุกต์ใช้ ทำอุปกรณ์ โดยเฉพาะในการผลิตขั้วไฟฟ้าของอิเล็กโตรไลซิสเซลล์ ซึ่งข้อด้อยของกราฟไฟต์อันนี้เป็นผลอันสืบเนื่องมาจากการที่มีระยะของอะตอมของคาร์บอนในแต่ละระนาบซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (ดังรูปที่ 1.9) โดยในแต่ละชั้นอะตอมของคาร์บอนจะอยู่ใกล้กันประมาณ 141 พิโกเมตร ซึ่งมากกว่าระยะห่างในแต่ละระนาบ (ประมาณ 335 พิโกเมตร) และในแต่ละระนาบของคาร์บอนไม่ได้ยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ แต่จะยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งมีค่าน้อย ดังนั้นในแต่ละชั้นของระนาบจึงหลุดออกจากกันได้ง่าย จึงทำให้ Electrodes แบบที่ใช้กราฟไฟต์มีอายุไม่คงทน โดยเฉพาะในการประยุกต์ใช้กับ Carbon Electrodes



รูปที่ 1.9 แสดงโครงสร้างของ Carbon Allotrope Network

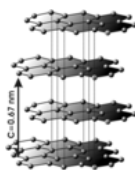
ดังนั้น รูปแบบของคาร์บอนอัญรูปใหม่แบบ Carbon Allotrope Network นี้จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำมาประยุกต์และพัฒนาสารตัวนำและสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า และจากคุณสมบัติที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Carbon Allotrope Network กับธาตุในหมู่ของโลหะ ทรานซิชันตลอดจนการมี

คุณสมบัติที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดี จึงคาดว่าจะสามารถนำคาร์บอนอัญรูปนี้มาพัฒนาเป็นสารตัวนำสำหรับใช้ประยุกต์ในการผลิตโซลาร์เซลล์แบบสารอินทรีย์ (รูปที่ 1.10) ได้ในอนาคต



รูปที่ 1.10 แสดงโซลาร์เซลล์ชนิดสารอินทรีย์

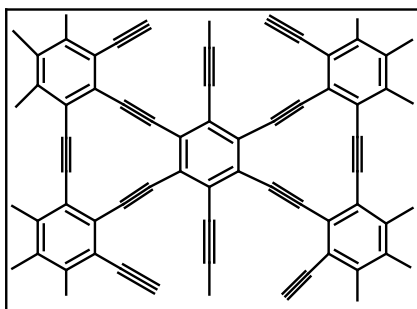
ซึ่งจะพบว่าปัจจุบันมีการตื่นตัวในการศึกษาสารอัญรูปของคาร์บอนกันมากขึ้น โดยจะเห็นได้จากการพัฒนาสารในกลุ่มนาโนคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของคาร์บอนนาโนทิว ดังนั้น การศึกษาสารเริ่มต้นที่จะนำมาใช้ก่อตัวสารในกลุ่มนี้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการพัฒนาวิธีการอย่างเร่งรีบ เพื่อรองรับเทคโนโลยีในด้านนี้ ซึ่งนับวันจะยังมีความซับซ้อนมากขึ้น ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าองค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติที่สามารถนำไฟฟ้าได้ของอัญรูปคาร์บอนในกลุ่มของสารคาร์บอนอัลโลโทป จึงได้มีการทำอย่างต่อเนื่องแต่ก็ยังมีข้อจำกัดในการนำมาประยุกต์ใช้ทำอุปกรณ์ โดยเฉพาะในการผลิตขั้วไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์เซลล์หรือนำไปประยุกต์ในการทำเซลล์เชื้อเพลิง โดยปกติซึ่งได้มีการทดลองกับสารคาร์บอนประเภทกราฟไฟต์ ซึ่งข้อด้อยของกราฟไฟต์ที่ได้อันนี้เป็นผลอันสืบเนื่องมาจากการที่มีระนาบของอะตอมของคาร์บอนในแต่ละระนาบซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (ดังรูปที่ 1.11)



รูปที่ 1.11 ลักษณะการจัดเรียงตัวของกราฟไฟต์

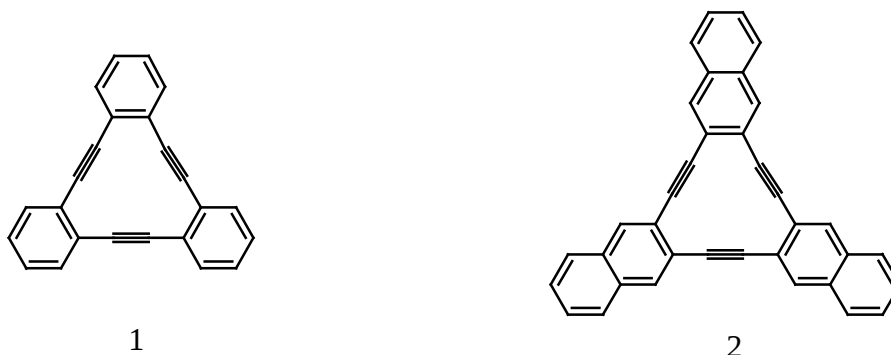
โดยในแต่ละชั้นอะตอมของคาร์บอนจะอยู่ใกล้กันประมาณ 141 พิโกเมตร ซึ่งมากกว่าระยะห่างในแต่ละระนาบ (ประมาณ 335 พิโกเมตร) และในแต่ละระนาบของคาร์บอนไม่ได้ยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ แต่จะยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งมีค่าน้อย ดังนั้นในแต่ละชั้นของระนาบจึงหลุดออกจากกันได้ง่ายจึงทำให้ Electrodes แบบที่ใช้กราฟต์มีอายุไม่คงทนโดยเฉพาะในการประยุกต์ใช้เป็น Electrodes ดังนั้นรูปแบบของคาร์บอนอัญรูปใหม่แบบ Carbon Allotrope Network นี้จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำมาประยุกต์และพัฒนา Glassy Carbon Electrodes

การสังเคราะห์สารคาร์บอนที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นร่างแห (Carbon Network) รูปที่ 1.12 ซึ่งเป็นสารอัญรูปหนึ่งของคาร์บอนที่มีลักษณะคล้ายกราฟต์ (Graphite Unit) ได้กลับมาอยู่ในความสนใจของนักเคมีอีกครั้งหลังจากได้มีผู้ค้นพบคุณสมบัติของการนำไฟฟ้าและความเป็นไปได้ของการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตสารกึ่งตัวนำยิ่งยวด หรือ Superconductor ในรูปแบบโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะในกลุ่มทรานซิชันและกลุ่มแลนทาไนด์กับ Carbon network อัญรูปนี้



รูปที่ 1.12 คาร์บอนที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นร่างแห (Carbon Network)

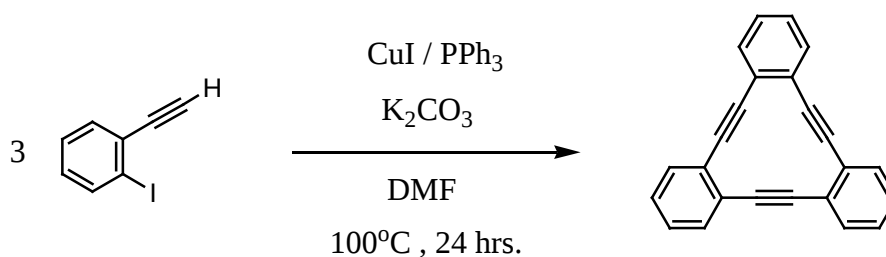
ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์ Tribenzohexadehydro[12]annulene **1** และสาร Trinaphthalenehexadehydro[12]annulene **2** ซึ่งเป็น substructure ตัวหนึ่งของอัญรูปนี้ได้มีการสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดยการใช้วิธีของปฏิกิริยาคลาโตร Youngs และ Ferrara พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์จากวิธีนี้เป็นเปอร์เซ็นต์ไม่มากนักและในช่วงเวลาไม่นานนี้ Iyoda และ Kuwatai³ ได้พัฒนาการสังเคราะห์สาร Tribenzohexadehydro[12]annulene **2** โดยใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาพวก Palladium และ Copper



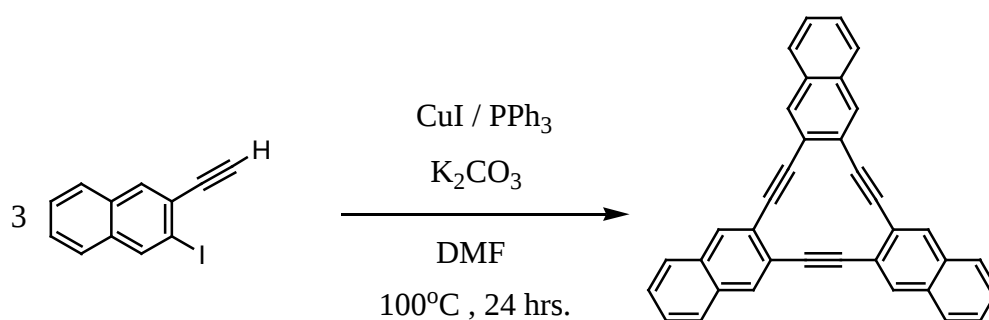
รูปที่ 1.13 ลักษณะสาร Tribenzohexadehydro[12]annulene 1 และสาร

Trinaphthalenehexadehydro[12]annulene 2

ปัจจุบันก็ยังไม่สามารถพบสภาวะแวดล้อมทางเคมีที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการ ผลิตสารนี้และสารอนุพันธ์ของมัน แต่มีรายงานที่น่าสนใจมากเกี่ยวกับการใช้สภาวะทางเคมีที่ไม่รุนแรงมากนัก โดยได้มีการนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกันกับกระบวนการผลิตชนิด Copper Tube Reactor โดยใช้ร่วมกับสารตัวเร่งประเภทโลหะทรานซิชันในสภาวะเบส ซึ่งจะสามารถให้สารผลิตภัณฑ์พวก Coupling Product ในเปอร์เซ็นต์ที่สูงมากซึ่งอาจนำเอากระบวนการนี้มาประยุกต์กับการสังเคราะห์สารพวกนี้ได้ดังรูปที่ 1.14 ส่วนสารอนุพันธ์ของสารดังกล่าวก็สามารถที่จะสังเคราะห์ได้ดังรูปที่ 1.15



รูปที่ 1.14 การสังเคราะห์ Tribenzohexadehydro[12]annulene



รูปที่ 1.15 การสังเคราะห์ สาร Trinaphthalenehexadehydro[12]annulene

จากคุณสมบัติที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Carbon Allotrope Network กับธาตุในหมู่ของโลหะทรานซิชันตลอดจนการมีคุณสมบัติที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดี จึงคาดว่าจะสามารถนำคาร์บอนอัญรูปนี้มาพัฒนาเป็นสารกึ่งตัวนำและสารตัวนำยิ่งยวดได้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1) เพื่อศึกษาเทคนิคในการทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ไม่รุนแรงมากนักโดยการควบคุมส่วนผสมให้พอเหมาะกับความดันและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะเป็นการสร้างเทคโนโลยีเพื่อเป็นการประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตขนาดใหญ่ได้โดยใช้เทคนิค Copper Tube Reactor

2) เพื่อศึกษาเทคนิคในการนำสารที่ได้จากปฏิกิริยาในสภาวะที่ไม่รุนแรงนี้ มาทดลองศึกษาหาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์สารเฮกซะดีไฮโดรแอนนูลีน โดยการควบคุมส่วนผสมให้พอเหมาะกับความดันและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นเทคโนโลยีใหม่เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 หาสภาวะที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์สารโดยการนำสารที่สังเคราะห์มาทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคโครมาโตกราฟี จากนั้นนำมาวิเคราะห์หาข้อมูลทางสเปกโตรสโกปี

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยในขั้นตอนต่อไป
- 2) เพื่อเป็นข้อมูลในงานวิจัยของนิสิตบัณฑิตศึกษาในระดับปริญญาโทและเอก
- 3) เพื่อเผยแพร่ข้อมูลงานวิจัยนี้สู่สาธารณะชน โดยการตีพิมพ์ผลงานเผยแพร่ในวารสารที่เป็นที่ยอมรับในสาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภายในประเทศไทยหรือต่างประเทศอย่างใดอย่างหนึ่ง

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความสำคัญหรือศักยภาพของสารคาร์บอนที่มีต่อโครงสร้างร่างแห

จากปรากฏการณ์ของธาตุที่เกิดขึ้นได้มากกว่า 1 รูปแบบของสารคาร์บอน ซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์อัญรูป (Allotropism) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลในของแข็งที่แตกต่างกัน โดยถ้าพิจารณาจากธาตุคาร์บอนซึ่งเป็นธาตุในคาบที่สองของตารางธาตุจะเห็นว่าคาร์บอนต้องใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 4 คู่ จึงจะครบตามกฎออกเตต แต่ในความเป็นจริงคาร์บอนไม่มีทางที่จะใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ถึง 4 คู่ และจะไม่พบว่ามีการเกิด C_2 เกิดขึ้นในสภาวะปกติ อย่างไรก็ตามคาร์บอนก็อาจมีอิเล็กตรอนครบออกเตตได้ 2 ทางด้วยกันและทำให้เกิดอัญรูปของคาร์บอนได้ 2 อัญรูป คือ อัญรูปเพชรและอัญรูปกราไฟต์

อัญรูปของคาร์บอนที่น่าสนใจคือกราไฟต์เพราะว่าอะตอมของคาร์บอนจะจัดเรียงตัวเป็นวงกลมรูปหกเหลี่ยมเรียงต่อกันไปในระนาบเดียวกัน (รูปที่ 1.1) โดยคาร์บอนแต่ละอะตอม จะล้อมรอบด้วยคาร์บอน 3 อะตอม ทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน ซึ่งอะตอมของคาร์บอนเหล่านี้จะสร้างพันธะซิกมาซึ่งกันและกัน จากการซ้อนเหลื่อมของ sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัล แล้วแต่ละอะตอม ของคาร์บอนซึ่งยังคงมี p-ออร์บิทัล ที่ไม่เกิดการไฮบริไดเซชันและอยู่ในทิศทางที่จะทำให้เกิดการซ้อนทับเหลื่อมของคาร์บอนได้ จึงทำให้มีหมอกอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ตลอดบนแผ่นกราไฟต์ทั้งข้างบนและข้างล่างระนาบอะตอมของคาร์บอน ซึ่งการที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อิสระในหมอกของอิเล็กตรอนนี้เอง จึงทำให้คาร์บอนอัญรูปนี้มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาถึงความเป็นไปได้ที่จะสร้างอัญรูปใหม่ของคาร์บอนกันอย่างจริงจังมากขึ้น โดยงานวิจัยส่วนมากจะมุ่งเน้นไปที่อัญรูปของคาร์บอนที่มีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าสารกราไฟต์ซึ่งพบว่าอัญรูปของคาร์บอนที่เป็นไปได้มากที่สุดได้แก่ Carbon Allotrope Network ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดง โครงสร้างของ Carbon Allotrope Network

ถ้าพิจารณาโครงสร้างของ Carbon Allotrope Network ในรูปที่ 2.1 จะพบว่าประกอบไปด้วย ส่วนย่อย ๆ ของ Tribenzohexadehydro [12] annulene Unit โดยคาร์บอนแต่ละอะตอมจะล้อมรอบด้วย คาร์บอน 3 อะตอมทำมุม 120° เช่นเดียวกับกราฟไฟต์ โดยอะตอมของคาร์บอนเหล่านี้ จะสร้างพันธะซิกมาและพันธะไพซึ่งกันและกันจากการซ้อนเหลื่อมของ sp^2 และ sp -ไฮบริดออร์บิทัล แล้วจะพบว่าแต่ละ อะตอมของคาร์บอนก็ยังคงมี p -ออร์บิทัลที่ไม่เกิดไฮบริไดเซชันและอยู่ในทิศทางที่จะทำให้เกิดการ ซ้อนเหลื่อมของคาร์บอนได้ จึงทำให้มีหมอกของอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ตลอดบนแผ่น Carbon Allotrope Network ทั้งข้างบนและข้างล่างระนาบอะตอมของคาร์บอน ซึ่งการที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อย่างอิสระใน หมอกของอิเล็กตรอนนี้เอง จะมีผลทำให้คาร์บอนอัญรูปนี้น่าจะมีคุณสมบัติของการนำไฟฟ้าได้ เหมือนกับกราฟไฟต์หรืออาจจะดีกว่า เนื่องมาจากการที่มี sp -ไฮบริดออร์บิทัล ในโครงสร้างของคาร์บอน อัญรูปนี้

Carbon Allotrope Network เป็นสารที่มีความเสถียรมากสามารถสังเคราะห์ได้จากสาร Cyclo[n]carbon ซึ่งเป็นสารตัวกลางตัวใหม่ที่ไม่เสถียรและคาดว่าจะสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นจำพวก Tribenzohexadehydro [12] annulene 1 และ Trinaphthalenohexadehydro [12] annulene 2 ซึ่งขั้นตอนและ ขบวนการสังเคราะห์นี้ยังอยู่ในระหว่างค้นคว้าและวิจัย

2.2 ที่มาและความสำคัญของสารประกอบ Annulene

ข้อมูลพื้นฐานทางเคมีของสารประกอบ Annulene ได้ถูกค้นพบในปี ค.ศ.1960 โดย F.Sondheimer ตั้งชื่อ Macrocyclic hydrocarbon⁷ ในปี 1962 สำหรับ Cyclopolyolefin ปัจจุบันเปลี่ยนเป็นชื่อ Annulene การสังเคราะห์จำนวนของรูปร่าง Macrocyclic Hydrocarbons ประกอบ ด้วยการสลับกัน ระหว่างพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ เช่นเดียวกับของ Acetylenic derivatives (The dehydro-annulene) สารประกอบนี้ถูกพิจารณาความสำคัญในการศึกษาการกระจายของ π -electron สามารถอ้างอิงความรู้ที่ สำคัญของทฤษฎี Aromaticity ทฤษฎีนี้ต้องทำตามกฎของ Huckel $[(4n+2) \pi\text{-electron}]$

ในปีค.ศ. 1962 Sondheimer และ Woioovsky แนะนำ Term[n] annulenes สำหรับแสดงถึง Monocyclic conjugated systems $(CH)_n$ เป็นเลขคี่ พวกเขาควรจะนึกถึงลักษณะของทฤษฎีว่า Cubic graphs (ตรงกับ annulenes และ valence isomer) ต้องมีเลขคู่ของ vertices (ตรงกับ CH groups) ดังนั้น Cyclobutadiene, Benzene และ Cyclooctatetraene เป็น [4],[6] และ [8] annulene ตามลำดับตามความเป็นจริง Thiele รับผิดชอบพื้นฐานของความเสถียรของ Aromatic ในเทอมของ Conjugation และหลักการพื้นฐาน ของ Partial valence hypothesis อธิบาย 1,4 addition ของ conjugation dienes และอธิบายถึงนิสัยของ benzene

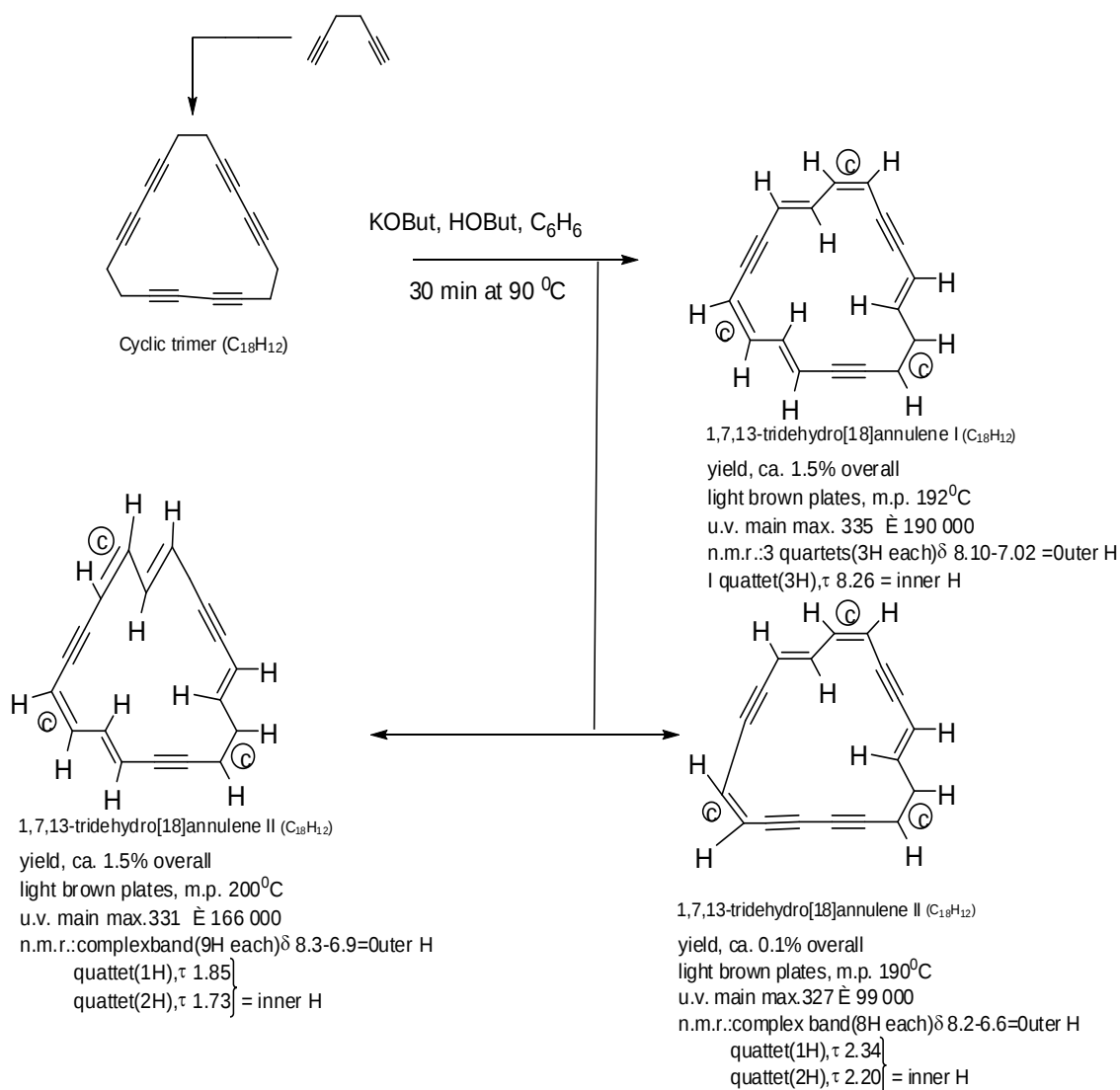
ตาม Huckel's π -electron rule Annulene แบ่งเป็น 2 ประเภท

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

2. Anti -Huckel[n]annulenes, $n=4m$ เป็นเลขคู่ของพันธะคู่ค่า Dewar Resonance Energy (DREs) มีค่าลบ ทำ planar delocalized system antiaromatic ดังนั้น ความสัมพันธ์ที่ระบบไม่ทำปฏิกิริยากับ π -electron มีความเชื่อว่าเป็นไปได้ เช่น ระบบหลีกเลี่ยงการจัดรูปร่าง planar เช่น [8] annulene สันนิษฐานว่าจัดรูปร่างแบบ tub-shape fluxional

ตั้งแต่มุมพันธะของ C-C=C สำหรับ sp^2 - hybridized เป็น 120° การจัดรูปร่างของ annulene มีแรงดึงดูดน้อย ซึ่ง(1) graphite lattice และ(2) มีแรง van der waals น้อย ระหว่างภายในไฮโดรเจนโดยความหมายของ dualist graphs สำหรับ peri-condensed polyhexenes เส้นรอบวงของระบบ ดังนั้นการจัดรูปร่างที่เป็นไปได้ของ [18]annulene ด้วยมุมเท่าๆ กันคือ 120° อยู่ในสูตรโครงสร้าง 1,2 และรูปร่างที่เป็นไปได้ของ[16] annulene

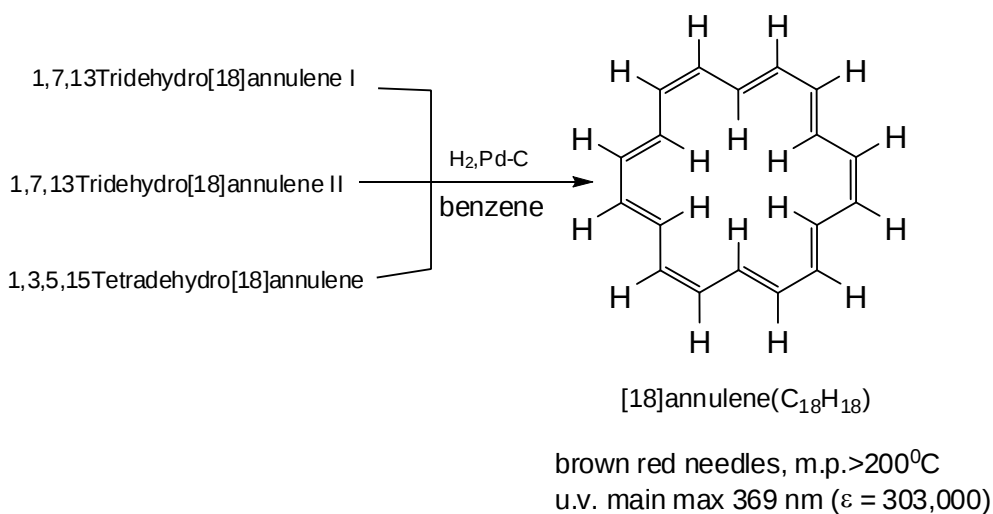
การศึกษาเริ่มแรกของ Annulenes ซึ่งเป็น eight – membered one Starting material เป็น 1,5 – hexadihyne เกิดปฏิกิริยา oxidation ร่วมกับ cupric acetate ใน pyridine ให้ cyclice trimer ในรูปที่ 2 ซึ่งได้เท่ากับ cyclic tetramer, pentamer , hexamer และheptamer ปฏิกิริยาของ cyclice trimer กับ potassium-1-butoxide ใน t-butyl alcohol และ benzene ที่ 90°C จะได้สารที่มีลักษณะเหมือนกัน 1,7,13-tridehydro[18]annulene I (ca. 1.5% yield ทั้งหมด) ซึ่งแต่ละ 1,5-diyne เปลี่ยนเป็น 1-(trans)-ene-3-(cis)-ene-5-yne ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาของ cyclic trimer กับ potassium t-butoxide⁶

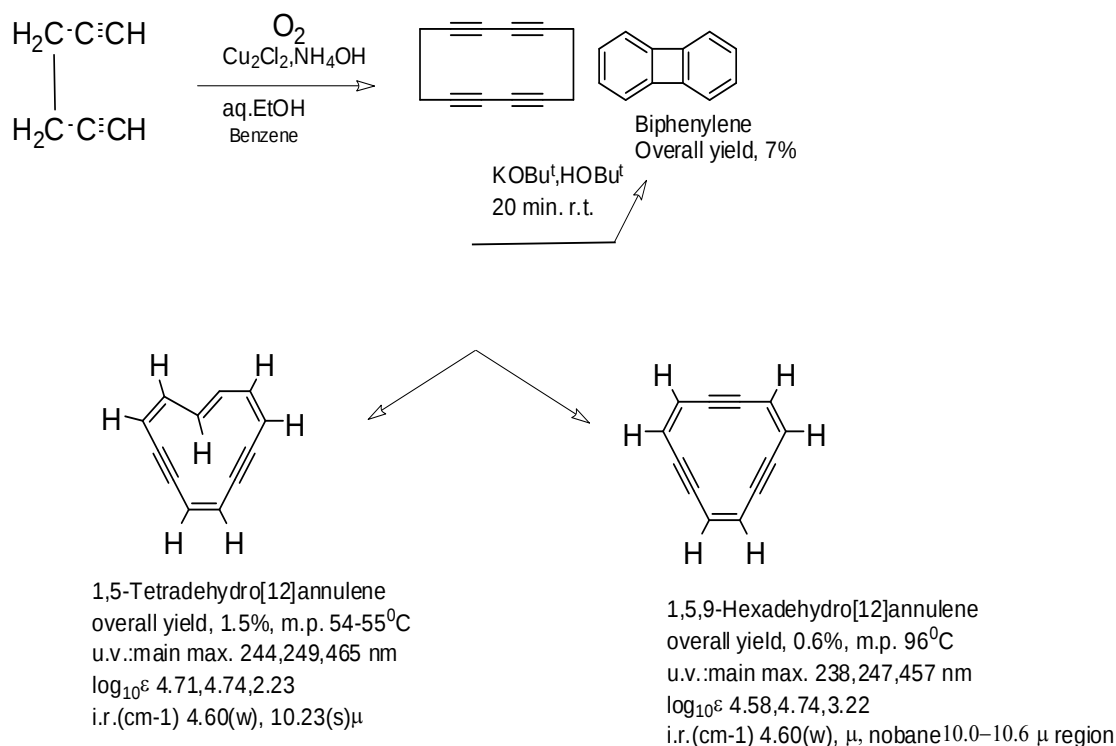
Trihydro[18]annulene I พบว่ามี conjugated. ในระบบ eighteen – membering เท่านั้นในการจัดตัว อย่างไรก็ตาม เมื่อเรารู้นี้ได้พบปฏิกิริยา ในการเพิ่มผลผลิตของ 1,7,13-tridehydro[18]annulene II. ในพันธะคู่ของ 3 cis และ 3 trans ที่เหมือนกันซึ่งก็คือ 1,3,9,15 Trihydro[18]annulene ที่ได้จาก Trihydro[18]annulene I ที่เหมือนกัน โดยเปลี่ยนพันธะคู่ 1 tran เป็นพันธะสามระหว่าง C-C โดยปฏิกิริยา dehydrogenation การเปรียบเทียบ dehydrogenation ใน sixteen-, fourteen- และ twelve-membering ring series พิจารณาต่อมา ผลกระทบของปฏิกิริยาได้น้อยตั้งแต่ไม่ทำการแยกจาก Trihydro[18]annulene โดย chromatography แบบธรรมดา หรือ Kiesel gel อีกทางหนึ่ง การแยกจะทำได้โดยใช้ alumina หรือ Kiesel gel เคลือบด้วย silver nitrite และเป็นชนิดของตัวดูดซับ

บางส่วนของปฏิกิริยา dehydrogenation ของ 3 ตัวของ dehydro[18]annulene ซึ่งมี palladium charcoal เป็นคะตะลิสต์ ในสารละลาย benzene ได้% yield ของ[18]annulene จาก Trihydro[18]annulene I เป็น 30% (รูปที่ 2.12) ในความจริงที่ว่ามี [18]annulene จัดรูปร่างจาก dehydro-compounds ที่น่าสนใจและอธิบายเกี่ยวกับ stereochemistry ของพันธะคู่ใน annulene จากอนุพันธ์ของมัน ปฏิกิริยาที่ตรงกันข้ามของพันธะคู่ของ stereochemistry ระหว่างปฏิกิริยา dehydro genation ซึ่งสนับสนุนรูปร่างของ annulene โดยให้ thermodynamic มาก



รูปที่ 2.3 แสดงปฏิกิริยา dehydrogenation ของ 3 ตัวของ dehydro[18]annulene

สารประกอบของ conjugate twelve-membered ring เตรียมโดยผลิตผลในรูปที่ 2.4 ดังนั้น oxidation coupling ของ 1,5 – hexadiyne ภายใต้สภาวะ Glaser ในการเข้าร่วมของ benzene จะให้ของผสมของ cyclic dimer จากนั้น potassium t-butoxide ใน t-butyl alcohol ที่อุณหภูมิห้องจาก dehydro[12] annulene จะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็น biphynylene แต่มีอีก 2 ชนิดที่แตกต่างกันของ dehydro[12] annulenes จะได้เป็นจำนวนน้อย



รูปที่ 2.4 แสดงปฏิกิริยาประกอบ conjugated twelve – membered ring⁶

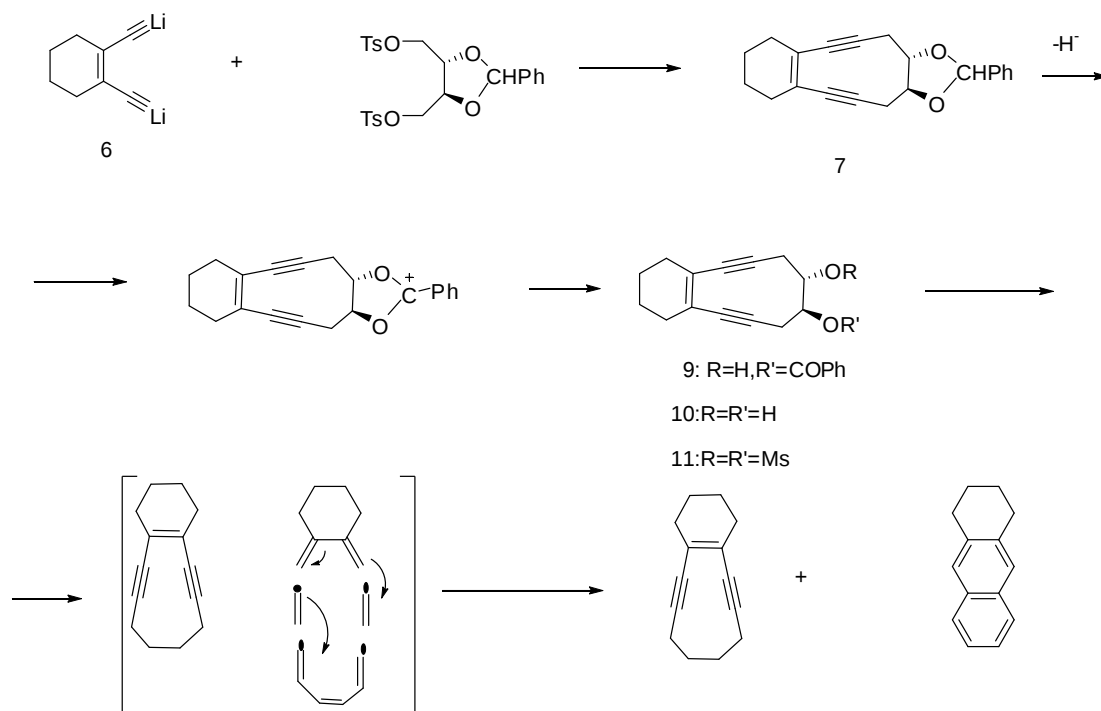
2.3 Chemistry of dehydroannulene⁸

Dehydroannulene เป็นวงที่มีระบบ conjugated ต่อเนื่องกันมีพันธะคู่และพันธะสาม (ในบางครั้งพันธะคู่เพิ่มขึ้นด้วย) delocalized molecular orbitals ของ planar dehydroannulene ที่เกี่ยวข้องจะเป็น carbon อะตอม , π atomic orbitals ของ sp^3 -hybridized olefinic carbons และขึ้นอยู่กับ π atomic orbitals ของ sp^3 -hybridized acetylenic หรือ cumulenic carbons

ความเสถียรแรกของ dehydroannulene เหมือน macrocyclic annulenes เริ่มแรกเตรียมโดย Sondheimer's group ซึ่งมีรูปแบบ intermediate ที่แท้จริงในการสังเคราะห์จำนวนคู่ของ Hydrogen จะถูกขจัดออกจาก annulene มี dehydroannulene เป็นอุปสรรค(di,tetra เป็นต้น) บางครั้ง di จะถูกคัดออก แต่จะไม่แสดงในที่นี้ ตำแหน่งของการขจัด hydrogens ขึ้นกับจำนวนเมื่อจำเป็น อีกทางหนึ่ง การกำหนดที่ตั้งและตำแหน่งของพันธะสามจะให้ผลโดยขจัด hydrogens 2 ตัวจะกำหนดจำนวน k (อาจเป็นคู่หรือคี่ก็ได้ ตัวอย่างเช่น 1,8-bisdehydro[14] หรือ 1,7,13 Tridehydro[18]annulene

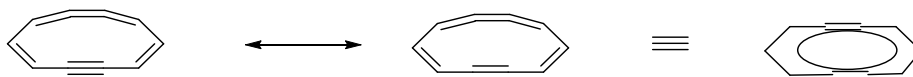
Masamune และ co-workers ได้ทำการสังเคราะห์ dehydro[10] annulene โดยเริ่มจาก Lithium salt ของ 1,2-diethylcyclohexane แสดงในรูป 2.14 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวง 7 จะให้ผล 10 % yield จะเปลี่ยนแปลง trityl และ fluoroborate เข้าไปข้างใน cation 8 จากนั้นจะเปลี่ยนเป็น dihydroxybenzoate

เปลี่ยนเป็น 10 และ 11 ตามลำดับ ตามด้วยการให้ sodium methoxide ร่วมกับของผสมของ 2 isomeric hydrocarbons: 1,2,3,4-tetrahydroanthracene และ 13 สำหรับข้อมูลของสารประกอบจะพิสูจน์โดย X-ray crystallography จัดการโครงสร้าง resonance ให้เหมาะสม 12B ดังนั้น 1,2,5,6 Tetrahydro[10]annulene จะมีความเสถียรทาง thermodynamic ของวงเบนซินมาก



รูปที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์ dehydro[10] annulenes

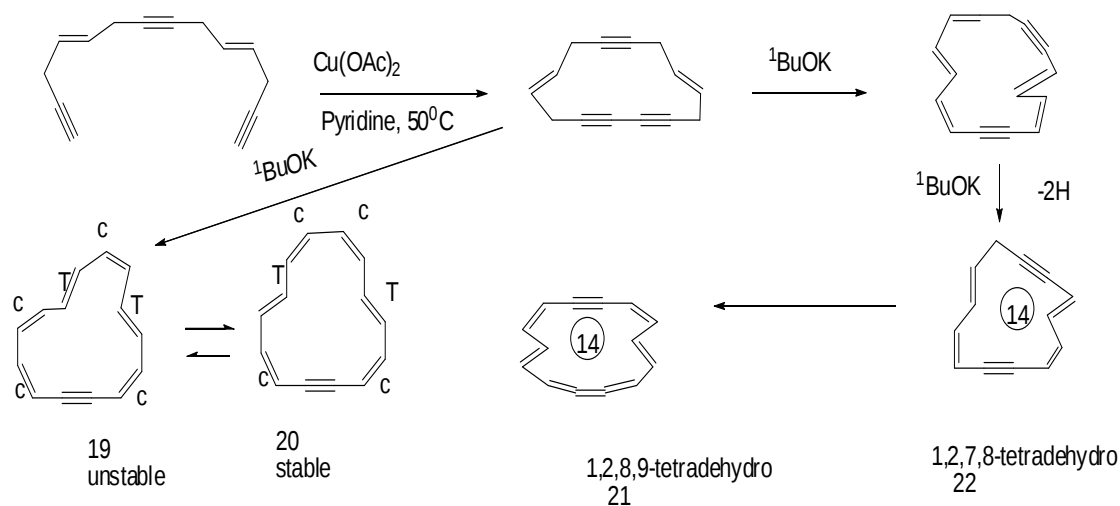
ระบบที่น่าสนใจควรจะเป็น 1,2,6,7 Tetrahydro[10]annulene^{15C} (รูปที่ 2.6) เพราะมีความเหมือนกัน 2 อย่างของโครงสร้าง Kekule (15A และ B) ภายหลัง Sondheimer et.al³ ได้พยายามสังเคราะห์แต่ไม่สำเร็จ



รูปที่ 2.6 แสดง 1,2,6,7 Tetrahydro[10]annulene

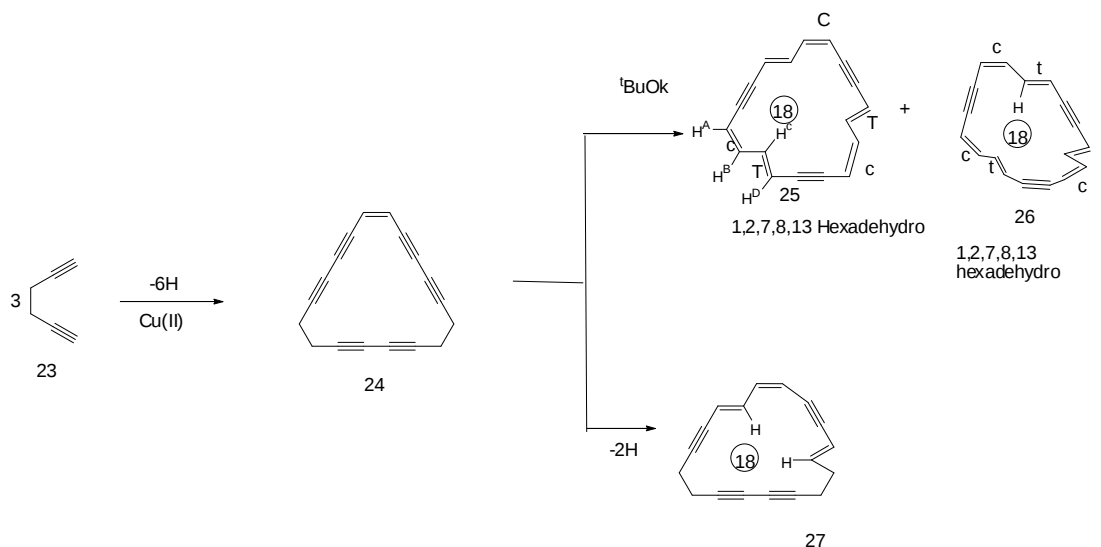
Oxidative coupling (Glaser หรือ Eglinton Conditions) ของ acetylenes หรือ polyacetylenes ร่วมกับ two terminal methymic groups นำข้อมูลของ polymers ในระหว่าง cyclic polymers (วิธีการของ Sondheimer) ความเป็นไปได้ทั้ง 2 กลุ่มของ acetylenic และ methylenic เกี่ยวเนื่องกับอะตอม copper ซึ่งใช้อธิบายข้อมูลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นวง ผลิตภัณฑ์จะถูกแยกและเปลี่ยนแปลงใน dehydroannulene โดย base-catalyzed prototropic isomerization (potassium t-butoxide ใน benzene/t-butanol)

ดังนั้น dehydro[14] annulene (19,20) 1,2,7,8 Tetradehydro[14]annulene และ 1,2,8,9 Tetradehydro[14]annulene เตรียมโดย intramolecular oxidation coupling ของ $C_{14}H_{14}$ 16 แสดงไว้ในรูปที่ 2.7



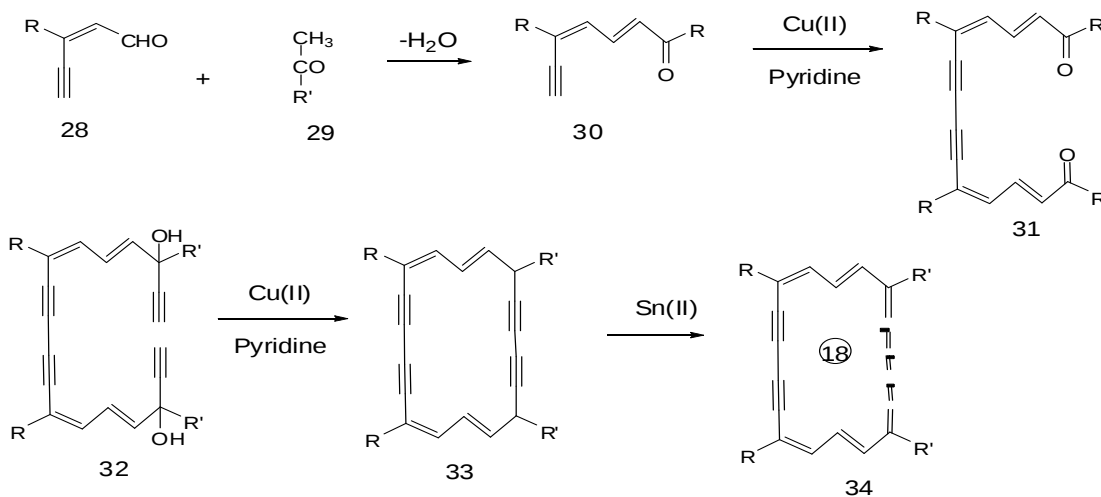
รูปที่ 2.7 แสดง intramolecular oxidation coupling ของ $C_{14}H_{14}$

Tridehydro[18]annulene และ Tetradehydro[18]annulene (รูปที่ 2.8) เตรียมโดย intermolecule coupling ของ 1,5-hexadiyne ($23, C_6H_6$) จากปฏิกิริยาจะให้ cyclic trimer 24 ใน 6 % yield ร่วมกับ cyclic dimer



รูปที่ 2.8 แสดง Tridehydro[18]annulene และ Tetradecahydro[18]annulene

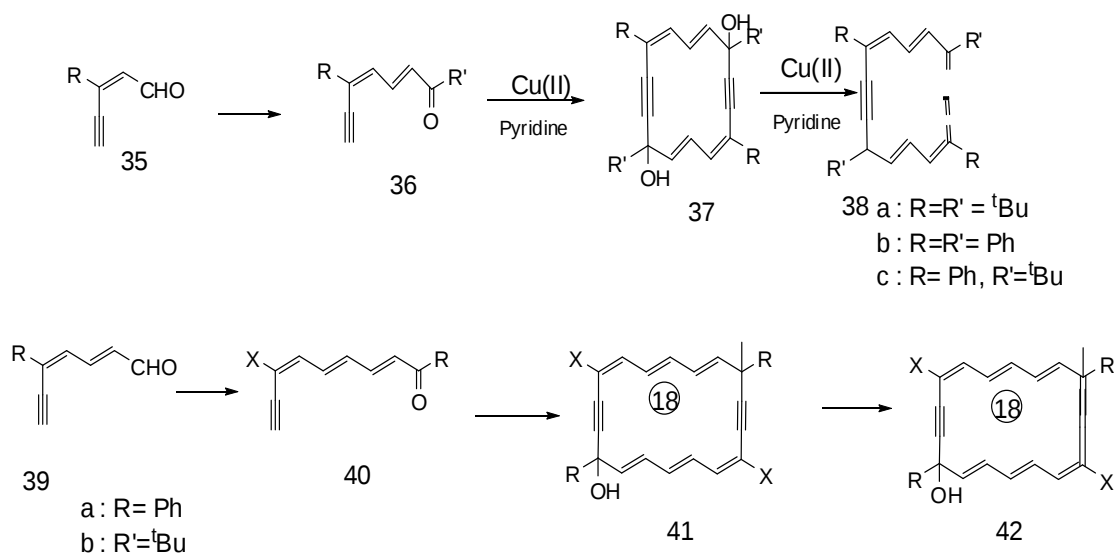
Nakagawa คิดวิธีขึ้นสำหรับแทนที่ dehydroannulene ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์ที่สูง ปฏิริยาที่เกี่ยวข้องกับการควบแน่นแบบ Favorsky ระหว่าง Litium acetylid และ conjugated cis-enones หรือ aldehydes หรือ acetal อื่นๆ 31 ดำเนินตามโดย Eglinton oxidation coupling และ dehydro genation ของ diols ในการเข้าร่วมของ stannous chloride และกรด ไฮโดรริกถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยา Eglinton oxidation coupling และ dehydrogenation ของ diols

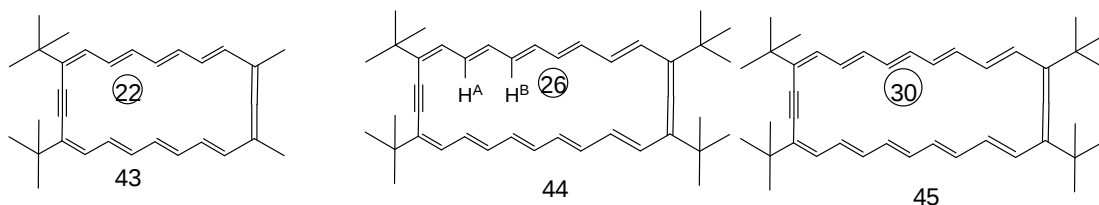
R และ R' เป็น Me และ Ph groups ตามลำดับ , ผลิตภัณฑ์ที่มีสภาพการละลายไม่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ด้วย NMR spectroscopy ; แต่ทว่า butyl groups ให้มีการละลายที่ดีและให้ผลิตภัณฑ์สูง ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึกใสและมีความเสถียรกับ electronic perturbation น้อยกว่าการแทนที่กับ aryl (ชี้ให้เห็นโดย electronic absorption spectra) เมื่อสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ระหว่าง R=Ph และ R=Bu ถูกนำมาทำใหม่โดยการนำไปแทนที่ (R=Ph และ R= Bu)จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมือนกัน พิสูจน์ได้โดยการทำ delocalization โดยสมบรูณ์จะได้ polyacetylene ที่เท่ากันและ cumulene moieties

การสังเคราะห์โดยทั่วไปของสารทั้งสองจะมีความยาวและความกว้างของระบบวงแหวนแตกต่างกัน ซึ่งเป็นเพราะจำนวนของ conjugated double bond และ triple bond แตกต่างกันหรือเป็นเพราะธรรมชาติของการแทนที่เพื่อให้ได้ 38 และ 42 ดังแสดงในรูปที่ 2.10



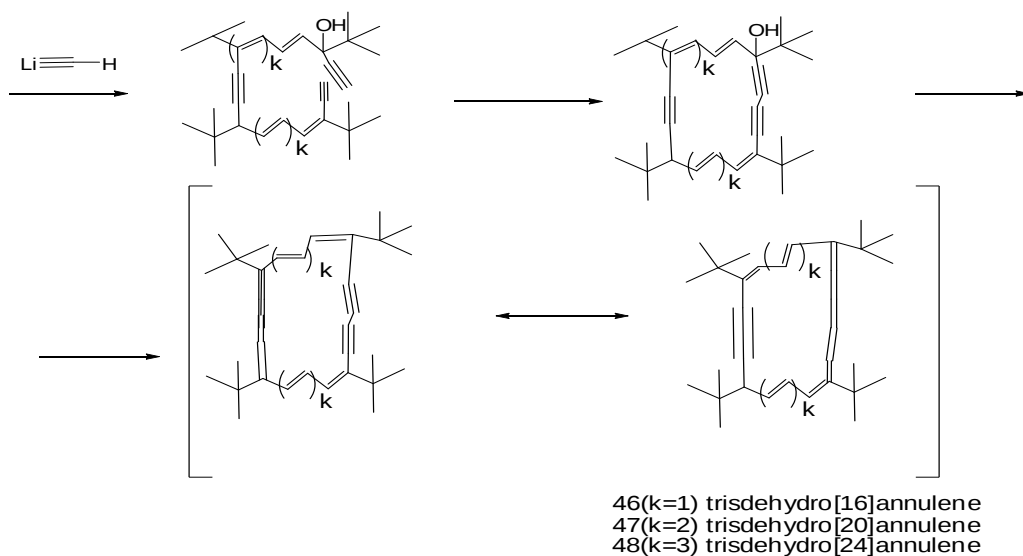
รูปที่ 2.10 แสดงธรรมชาติของการแทนที่ ที่แตกต่างกัน

สารประกอบ annulene 43,44 และ 45 ที่ได้คล้ายกันและแสดงไว้ในรูปที่ 2.11



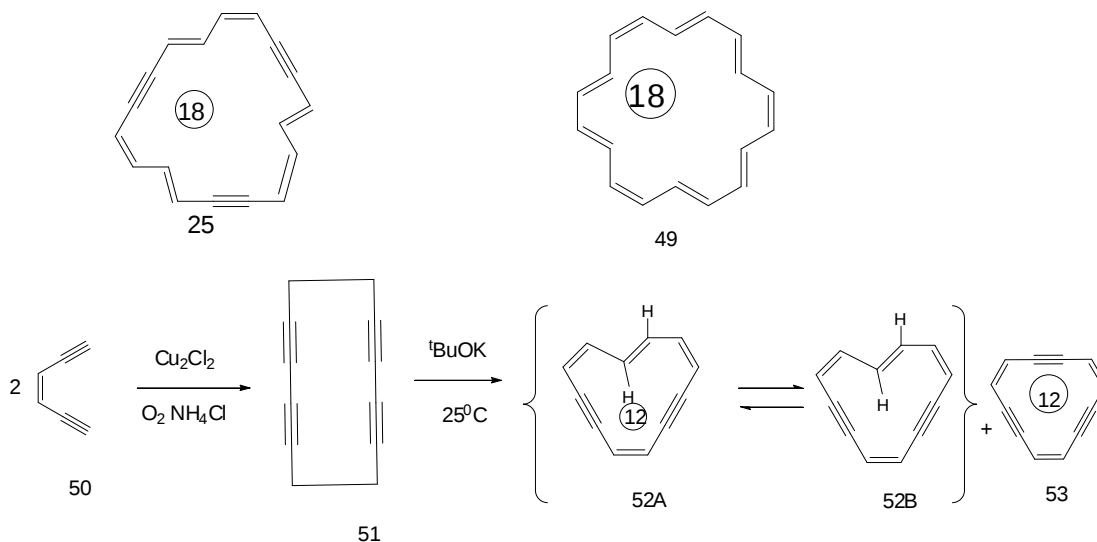
รูปที่ 2.11 แสดงสารประกอบ annulene ที่คล้ายกัน

ข้อเปรียบเทียบระหว่าง $[4m + 2]$ และ $[4m]$ -membered การแทนที่สารประกอบ tridehydro $[16]$ annulene, tridehydro $[20]$ annulene และ tridehydro $[24]$ annulene ซึ่งสังเคราะห์โดย Nakagawa และกลุ่มของเขา ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงการเปรียบเทียบระหว่าง $[4m+2]$ และ $[4m]$ -membered

ใน oxidative coupling ของ 1,5-hexadiyne ภายใต้สภาวะแก๊ส(trimerization ภายใต้สภาวะ Eglinton นำไปสู่ 25 และ 49 กับ 18-membered rings) ตามด้วยการจัดตัวใหม่ของ cyclic dimer กับ potassium t-butoxide, Sondheimer et al. ได้ biphenylene เป็นผลิตภัณฑ์หลัก (7% yield)ร่วมกับ 1,2,5,6-tetrahydro $[12]$ annulene (0.6% yield) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มี %yield สูง โดยแสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงปฏิกิริยา oxidative coupling ของ 1,5-hexadiyne

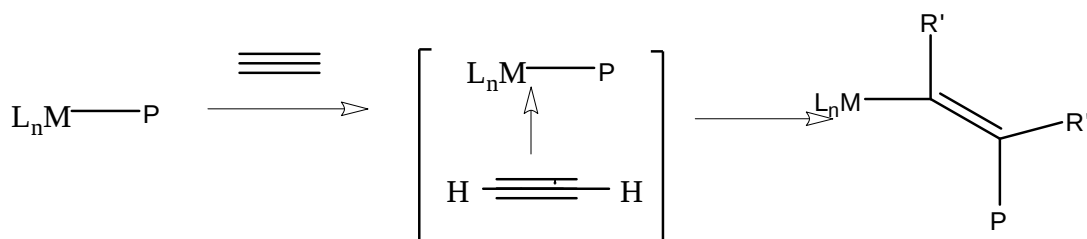
จาก 2 ระบบสุดท้ายมี $^1\text{H-NMR}$ spectra ที่อธิบาย paratropicity โปรตอนภายในรูปร่างของสารประกอบ 52 และ transoid proton ของมันปรากฏรอบ $T_M = 11 \text{ ppm}$ เป็น quartet ขณะที่โปรตอนภายนอกปรากฏที่ $T_M = 4-5 \text{ ppm}$ การคำนวณค่าของโปรตอนภายในมีค่าเท่ากับ $T_M = 17.9 \text{ ppm}$ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ที่ปรากฏแสดงถึงค่าเฉลี่ยซึ่งยังคงไม่เปลี่ยนแปลงถึง -130°C เป็นเพราะ 9-bromo-1,5-bis dehydro[12]annulene ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของ trans double bond มีโปรตอนภายในที่ $T_M = 16.4 \text{ ppm}$ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารประกอบตัวหลัง 53 แสดงที่ $T_M = 4.42 \text{ ppm}$ (ใน CCl_4) ; ซึ่งเป็นโครงสร้างที่น่าสนใจเพราะมีสมมาตรแบบ D_3 กับโครงสร้างของ 2 nonequivalent Kekule ที่ 1 กับ 3 ระบบ cumulenec, อื่นๆ กับ 3 triple และ 3 พันธะคู่เหล่านี้ไม่มีไฮโดรเจนภายใน สารประกอบนี้คาดว่าจะเป็ isomer ของ bisdehydro[12]annulene

ปฏิกิริยาของ 2-haloethylbenzene ที่นำมาแสดงเป็นปฏิกิริยาการ coupling ของ Palladium-catalyzed กับ copper(I)iodide ใน triethylamine ที่อุณหภูมิห้องจะให้ tribenzohexadehydro[12] annulene ที่มี % yield สูง ปฏิกิริยาของ monoethynylarene และ diethynylarene ที่แสดงใช้ palladium(0) และ copper(I)iodide ใน triethylamine ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะได้ tribenzohexadehydro[12]annulene ใน 6-15 %yield

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบ Annulene

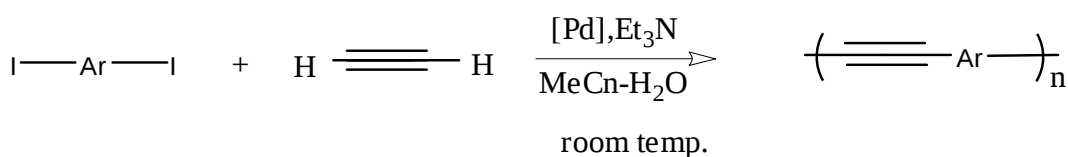
2.4.1 การสังเคราะห์ Hexadehydro[12]annulenes โดยใช้ Palladium – Copper เป็นคะตะลิสต์โดยผ่านปฏิกิริยา Cyclooligomerisation ของ *o* – Diiodoarenes กับ acetylene gas¹⁰

Polyacetylene ถูกค้นพบครั้งแรกในรูปของ by-product ในการทำ trimerize หรือ tetramerize acetylene โดยใช้โลหะทรานซิชันที่เป็นคะตะลิสต์ การสังเคราะห์เริ่มแรกของ freestanding, polyacetylene ที่เป็นแผ่นฟิล์มถูกศึกษาโดยกลุ่มของ Shirakawa โดยใช้ optimized interfacial Ziegler-Natta $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ polymerization ของ acetylene gas ที่ผิวของตัวทำละลาย การแพร่กระจายของ Ziegler-Natta catalysis เกิดการแทรกเข้าไปในพันธะเดี่ยวระหว่างโลหะคาร์บอน(C-C) ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 การแพร่กระจายของ Ziegler-Natta catalysis

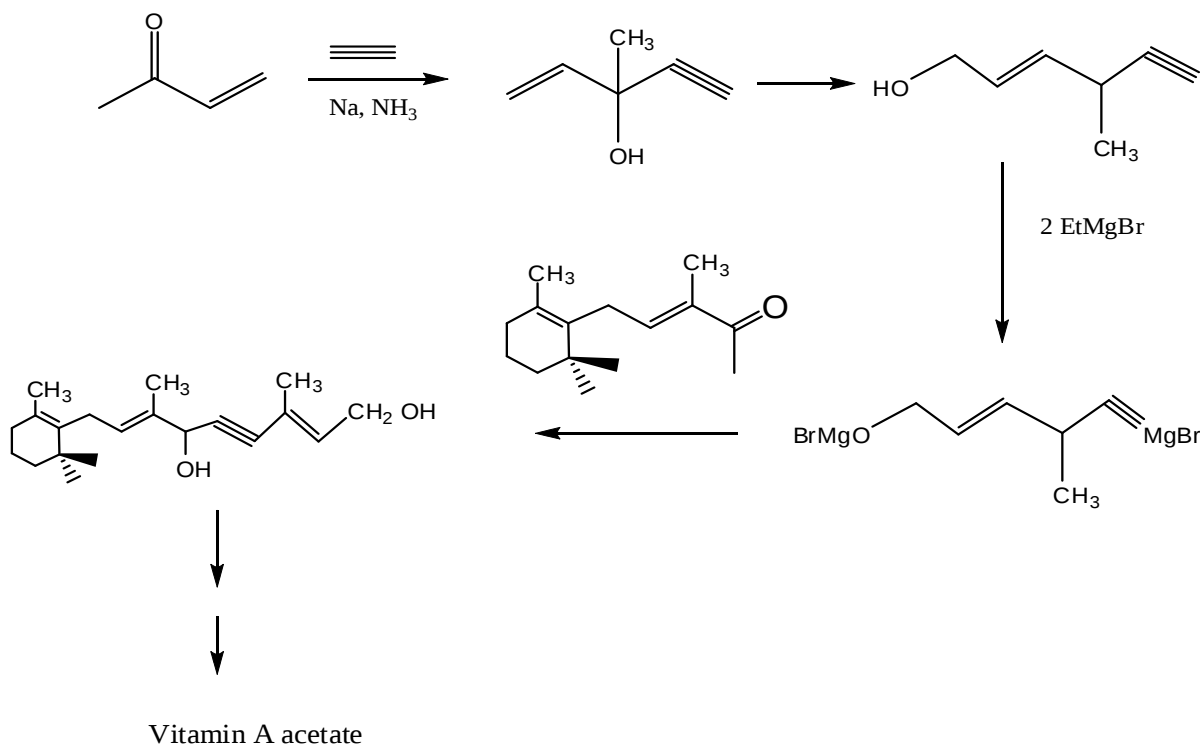
Staven และ Vijay ได้อธิบายความแตกต่างของการใช้ Pdเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา Copolymerization ของ aryl iodine กับ acetylene gas ใน aqueous medium ที่เตรียม areneethynylene polymer¹¹ และ oligomer ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเตรียม areneethynylene polymer

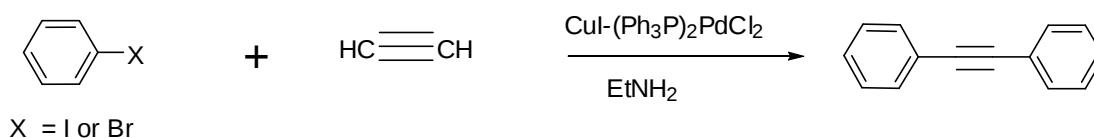
ประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ Pd ที่ใช้ในการวิเคราะห์ การเตรียมของ areneethynylene polymer และ oligomers โดยวิธีที่เหมาะสม

โดยวิธีนี้ Isler และ Kofler ใช้ acetylene gas สำหรับการสังเคราะห์วิตามิน A การเติม acetylene ลงใน Methyl Vinyl Ketone (MVK) เป็นขั้นตอนสำคัญ ในเทคนิคของ Isler ที่แสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 การสังเคราะห์ Vitamin A acetate

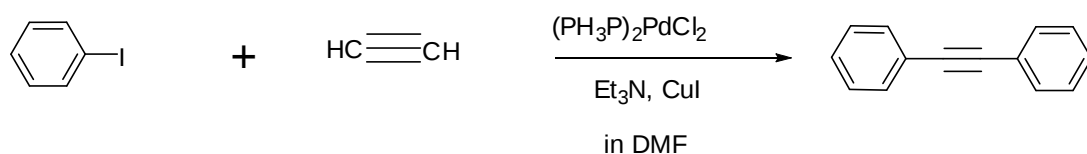
Acetylenic hydrogen สามารถถูกแทนที่ได้ง่ายโดย iodobenzene หรือ bromobenzene โดยมี dichlorobis(triphenylphosphene)palladium(II) และ copper(I)iodine ใน diethylamine เป็นตัวกระตุ้น ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง Brandsma และ Cassar ได้รายงานปฏิกิริยาการแทนที่ catalyst โดยใช้ catalysts เหมือนกันซึ่งในวิธีนี้ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง catalysts ที่ใช้ร่วมกันคือ copper(I)iodide และ ให้ผลเป็นที่น่าพอใจสำหรับการสังเคราะห์โดยตรงของ symmetrically disubstituted acetylenes จาก acetylene gas ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 การสังเคราะห์ Diphenylacetylene

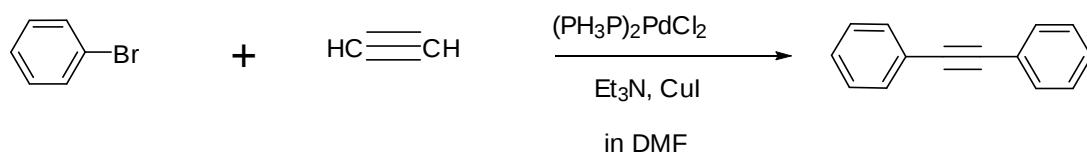
ระหว่างการทำปฏิกิริยาโดยใช้ Pd เป็นตัวเร่งของ acetylenic substrates Pal และ Kundu ได้อธิบายประเภทต่างๆของการสังเคราะห์ aryl และ heteroaryl substituted acetylenes โดยใช้วิธีการของ

Hegihara ซึ่งใช้ dimethylformamide (DMF) เป็นตัวทำละลายภายใต้แก๊ส acetylene ผลิตภัณฑ์ที่ได้ควรจะต้องปรับปรุง yield วิธีการที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์ disubstituted acetylene⁵ จะใช้ iodobenzene ภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนของ acetylene (เก็บไว้ในถุงโพลีเมอร์) ในการเข้าร่วมของ dichlorobis(triphenylphosphene) palladium(II) , copper(I)iodine ใน triethylamine และ dimethylformamide (DMF) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น diphenylacetylene ใน % yield ที่สูง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.18



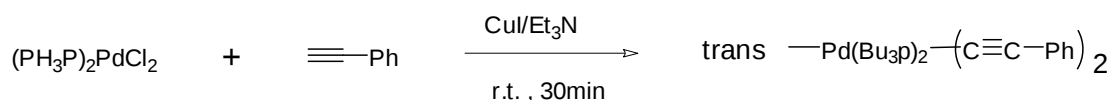
รูปที่ 2.18 การสังเคราะห์ Diphenylacetylene

แต่เมื่อใช้ bromide ในปฏิกิริยานี้ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มี yield ต่ำ ดังรูปที่ 2.19



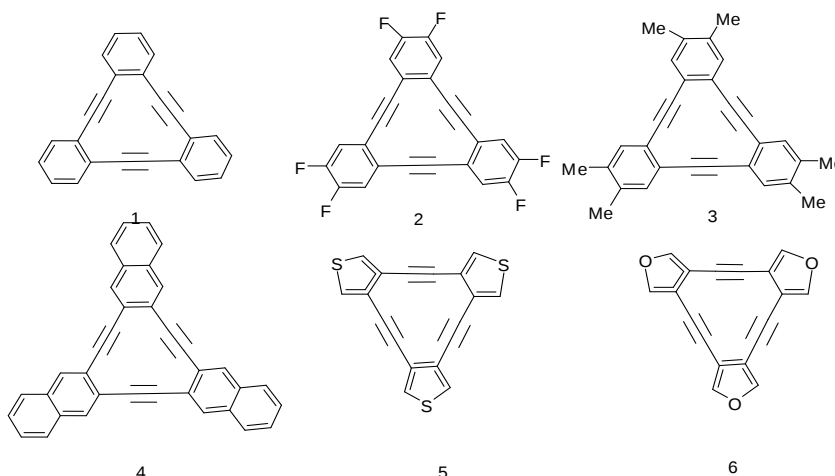
รูปที่ 2.19 การสังเคราะห์ Diphenylacetylene

สารประกอบเชิงซ้อนของ δ -alkynyl metal เตรียมได้ง่ายๆโดยปฏิกิริยาของโลหะ halide ที่เหมาะสม และ terminal acetylene ในจำนวนที่เท่ากันของ triethylamine และ จำนวนของ copper (I) halide ซึ่งเป็นคะตะลิสต์ แสดงไว้ในรูปที่ 2.20



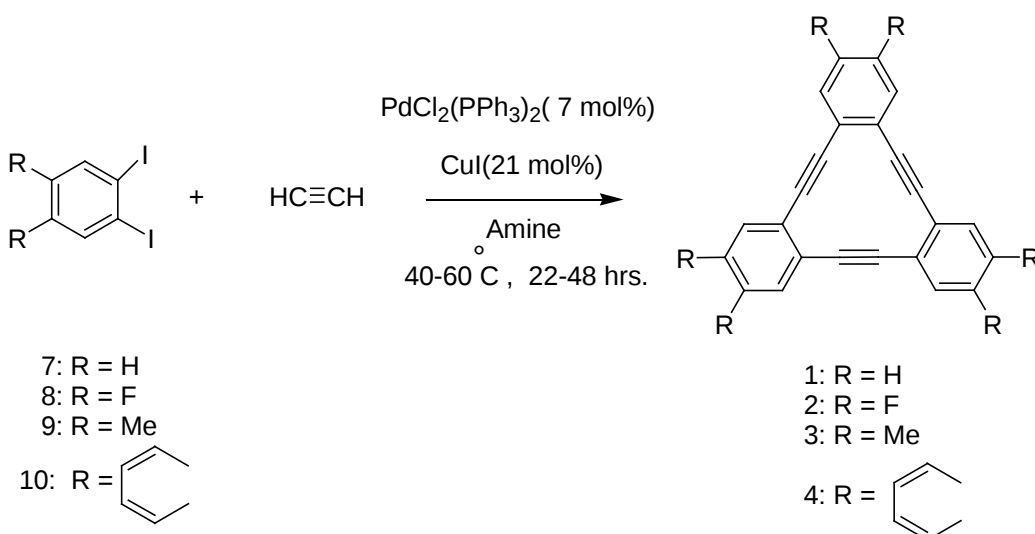
รูปที่ 2.20 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ δ -alkynyl metal

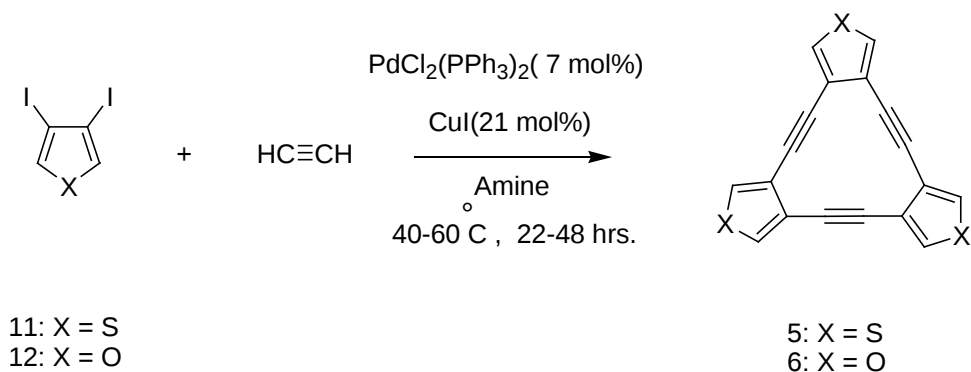
การสังเคราะห์ hexadehydro[12]annulenes โดยใช้ palladium – Copper เป็นคะตะลิสต์โดยผ่านปฏิกิริยา Cyclocooligomerisation ของ *o* - Diiodoarenes กับ acetylene Gas ปฏิกิริยาที่มี palladium เป็นคะตะลิสต์ของ aryl halides กับ acetylene เป็นที่รู้จักกันดีว่าก่อให้เกิด arylacetylenes ที่เหมาะสมใน yield โดย palladium catalyzed cross coupling ของ diiodobenzene กับสารบางตัวที่มีความคล้ายคลึงกับ acetylene ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปอย่างเรียบโดยให้ desired dehydro[12]annulene 1- 6 ที่แสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 แสดงรูป desired dehydro[12]annulene

และได้มีรายงานการสังเคราะห์และคุณสมบัติต่างๆของสาร dehydroannulene ใน 1-6 โดยใช้ palladium-catalyzed cyclo – cooligomerization ของ *o* – diiodoarenes 7-12 และ acetylene gas ดังแสดงในรูปที่ 2.22





รูปที่ 2.22 การสังเคราะห์สาร dehydroannulene ใน 1-6

ตารางที่ 2.1 palladium-catalyzed cyclo-oligomerization ของ diiodoarene 7-12 กับ acetylene³

Entry	Compound	Method ^b	Temp.(°C)	Time(hrs.)	Product	Yield(%) ^c
1	7	A	60	22	1	38
2	7	A	40	22	1	36
3	7	B	60	22	1	37
4	7	B	40	22	1	38
5	7	C	60	48	1	39
6	8	A	60	22	2	32
7	8	B	60	48	2	24
8	9	B	60	22	3	11
9	10	A	60	48	4	7
10	11	B	60	48	5	37
11	12	B	60	48	6	8

Diiodide(7-12) , PdCl₂(PPh₃)₂ และ CuI ใน morpholine หรือ ใน DMF ที่บรรจุ NEt₃ หรือ piperidine ที่ถูกทำให้ร้อนภายใต้บรรยากาศของ acetylene ในสภาวะ

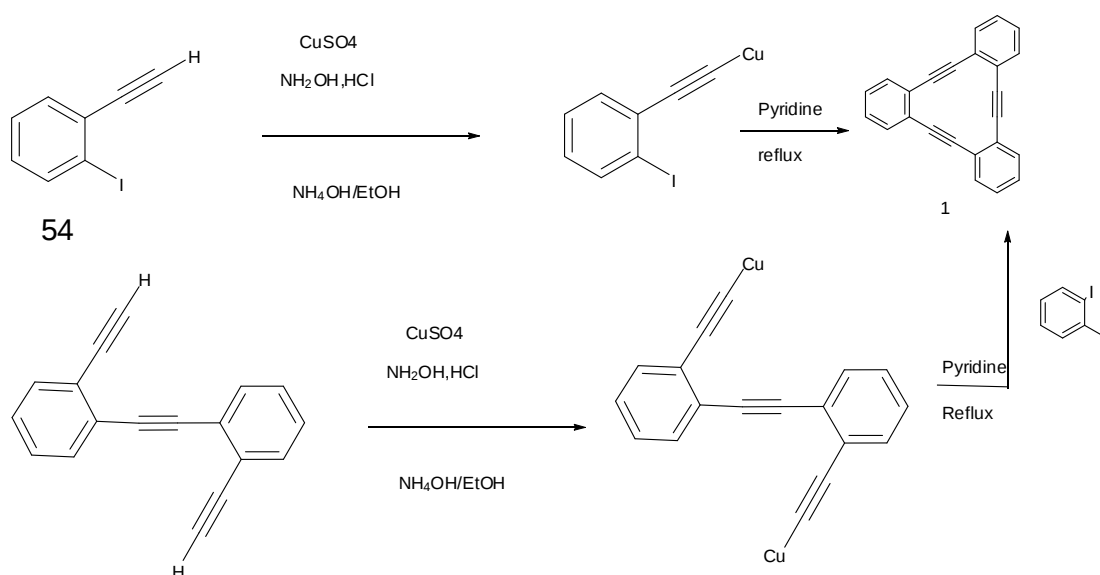
A = Diiodoarenes(3mmol) , PdCl₂(PPh₃)₂ (0.21 mmol) , CuI(0.69 mmol)ใน morpholine(15ml)

B = Diiodoarenes(3mmol) , PdCl₂(PPh₃)₂ (0.21 mmol) , CuI (0.69 mmol) , Et₃N(30 mmol) ใน DMF (15 ml)

C = Diiodoarenes(3mmol) , PdCl₂(PPh₃)₂ (0.21 mmol) , CuI (0.69 mmol) piperidine (30 mmol) ใน DMF(15ml) Isolate yield

สำหรับ palladium-catalyzed cyclotrimerization ของ *O*-iodophenyl acetylene ใช้ในการผลิต tribenzohexadehydro[12] annulene เท่านั้น ใน%yield ที่ต่ำสิ่งที่เราสนใจคือปฏิกิริยาโดยตรงของ *O*-iodoarenes กับ acetylene gas ในการเกิด PdCl₂(PPh₃)₂ และ CuI ซึ่งปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างช้าในการสร้าง tribenzohexadehydro[12]annulene ใน 36% yield ขณะที่ปฏิกิริยา ดำเนินใน morpholine ประมาณ 22 ชั่วโมง ที่ 40 °Cความเหมือนของ cyclotrimerization ที่มี palladium เป็นคะตะลิสต์ ก่อให้เกิด tribenzohexadehydro[12] annulene ใน DMF ในการนำเสนอของ triethylamine ที่ 60°C(37%) หรือ 40°C (38%)เป็นเวลา 22 ชั่วโมง หรือในการนำเสนอของ piperidine ที่ 60°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (39%)(รายการ 3-5) ที่ผ่านมา cyclo – cotrimerization ของ *o*-diiodoarenes และ acetylene gas ถูกค้นพบ ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12] annulene เราได้ประยุกต์วิธีใหม่เพื่อสังเคราะห์ 7-12 ปฏิกิริยาล้ำๆกันของ diiodides(8-12) กับ acetylene เราได้ประยุกต์วิธีใหม่ขึ้นเพื่อสังเคราะห์ 7-12 morpholine ให้อนุพันธ์ของ dihydro[12]annulene(2-6) ใน % yield ปานกลาง สำหรับ palladium - catalyzed cyclo cyclo-oligomerization ของ dihalogenoarenes กับ acetylene, diiodo เท่านั้นที่สามารถใช้ได้สำเร็จและในปฏิกิริยาของ dibromoarenes ซึ่งให้ tribenzohexadehydro[12] annulene และอนุพันธ์ของมันใน yields ที่ต่ำมาก และมีจำนวนของสารตั้งต้นกลับคืนมามาก electron – withdrawing fluorine แทนที่ใน 8 มีอัตราของการเกิดปฏิกิริยาช้าลงก่อให้เกิด hexadehydro[12]annulene ใน 32-39% yield เท่านั้น ขณะที่ถ้าใช้ morpholine ring ใน 11 จะปรากฏ accelerates ขึ้นในปฏิกิริยา ในกรณีที่ใช้ 4,5-diiodo-1,2-dimethylbenzene ทำปฏิกิริยากับ Et₃N ใน DMF จะเกิด tribenzohexadehydro[12]annulene ใน11%yield หากใช้ morpholine เป็น solveniminishes ของ tribenzohexadehydro[12] annulene เป็นตัวทำลายทำให้ yield ของ 3 ลดลง สามารถสันนิษฐานได้ว่ามาจากความสามารถในการละลายของ intermediate ต่ำ trinaphthohexadehydro [12] annulene ถูกสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะได้ 7% yield เท่านั้น trithiohexadehydro [12] annulene และ trifurohexadehydro [12] annulene สังเคราะห์ได้ 37 และ 7% yield ตามลำดับ แม้ว่า starting diiodoarenes(7-12) ไม่ปรากฏว่าจะเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วในปฏิกิริยาทั้งหมดเพราะการจัดตัวของ hexadehydro [12] annulene(1-6) ดูเหมือนช้า และปฏิกิริยาทั้งหมดถูกดำเนินต่อไปเป็นเวลา 1-2 วัน

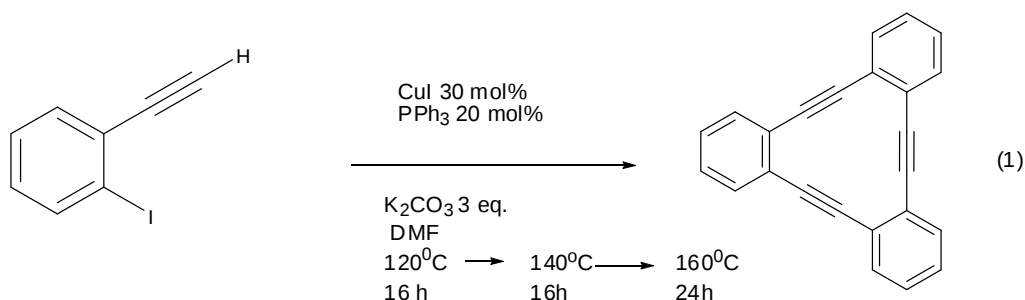
ผลการยืนยันการสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene⁹ โดยใช้ปฏิกิริยา Castro coupling ในการอธิบาย tribenzohexadehydro[12]annulene ได้จาก 2-iodo-1-ethynylbenzene โดย cyclotrimerization ของ copper salt ที่เหมาะสม ส่วน tribenzohexadehydro[12]annulene ได้จาก diethynyldiphenylacetylene ซึ่งจะได้ %yield สูง

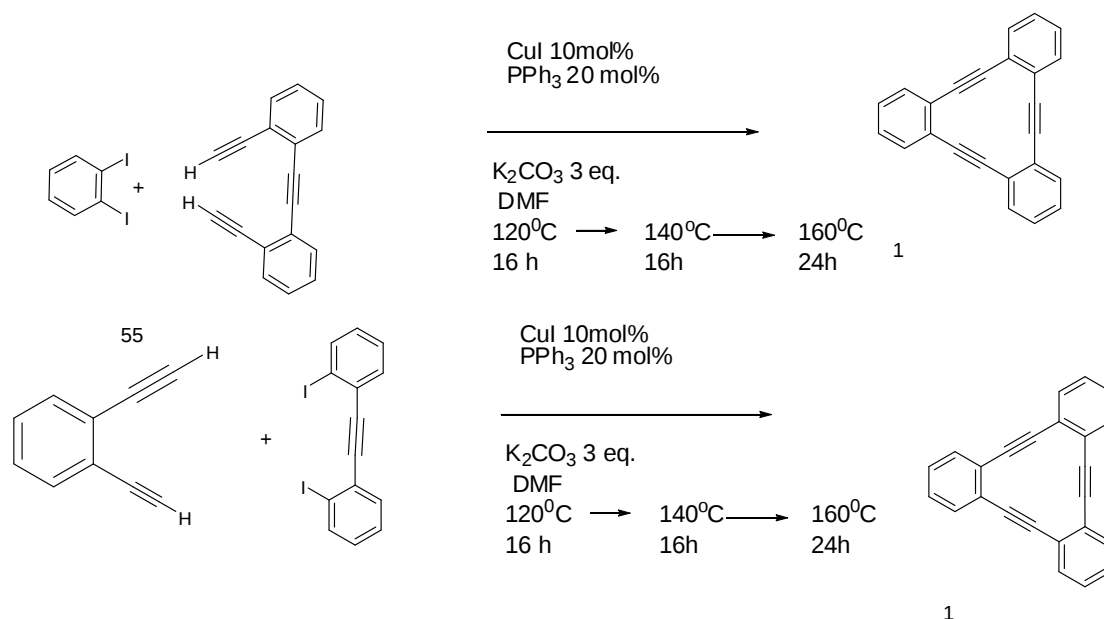


รูปที่ 2.23 แสดงปฏิกิริยา castro coupling ในการสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene

การสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวของ dehydroannulene ใช้ palladium-catalyzed cyclooligo-merization ของ *o*-diiodoarene และ acetylene gas พวกเราได้สังเคราะห์ tribenzohexadehydro [12]annulene และ derivative ของ *o*-diiodoarene ใน % yield ปานกลาง

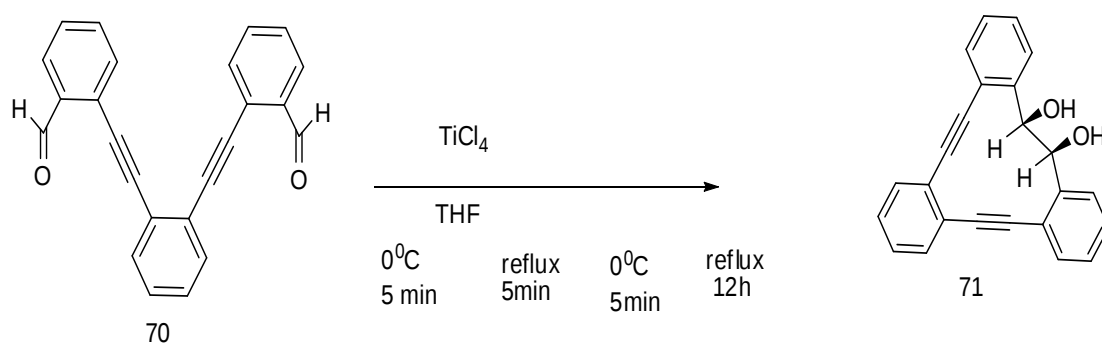
การศึกษาศูนย์กลางของปฏิกิริยาการ coupling ของ *o*-diiodoarene กับการเพิ่ม alkynes โดยใช้ระบบ catalyst ของ CuI-PPh₃ เป็นสิ่งจำเป็นมากสำหรับปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป





รูปที่ 2.24 แสดงการสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene

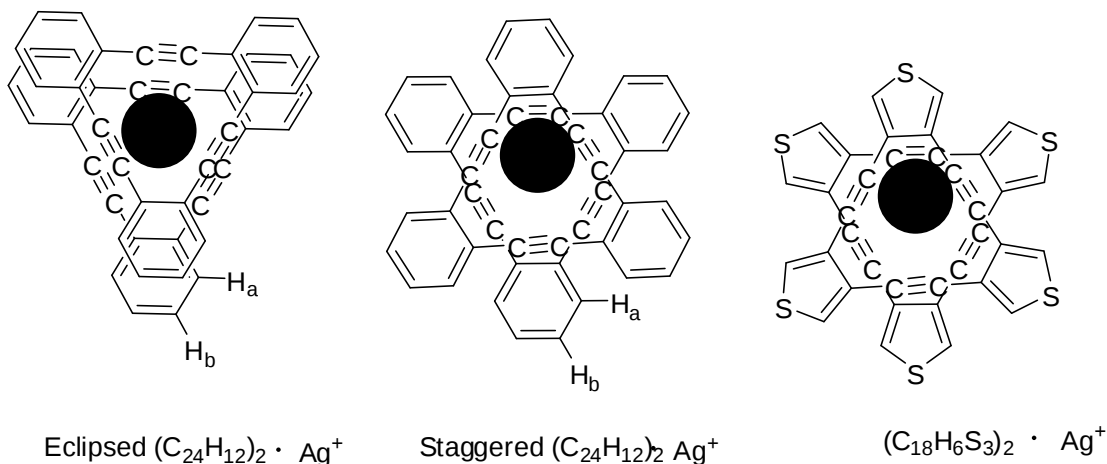
การค้นคว้าต่างๆ เกี่ยวกับการสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene โดยใช้ปฏิกิริยา McMurry coupling cyclicdiol (3,4,7,8,11,12-tribenzocyclododeca-1,2-diol) ได้จาก 1,2-bis[(2-formyl)phenylethynyl]benzene ใน % yield ที่สูงมาก ดังแสดงไว้ในรูป 2.25



รูปที่ 2.25 แสดงปฏิกิริยา McMurry coupling Cyclicdiol

การสังเคราะห์และลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนของ silver(I) ของ dehydroannulene สรุปได้ว่า tribenzohexadehydro[12]annulene เมื่อลองนำมาทำปฏิกิริยากับ AgSO_3CF_3 เพื่อประกอบเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปร่างคล้าย sandwich, $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_2\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ ซึ่งจะถูกแยกออกเป็น tribenzohexadehydro[12]annulene และ AgSO_3CF_3 ในสารละลาย อย่างไรก็ตามสารประกอบเชิงซ้อนที่

มีรูปร่างคล้าย sandwich ถูกสร้างขึ้นจาก $C_{24}H_{12}$ และ $AgBF_4$ ใน CD_2Cl_2 ถูกพบว่าจะเสถียรมากหากอยู่ที่อุณหภูมิห้อง ส่วนลักษณะวิเคราะห์โดย 1H และ ^{13}C -NMR



รูปที่ 2.26 แสดงสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปร่างคล้าย sandwich, $(C_{24}H_{12})_2 AgSO_3CF_3$ ¹²

ในระหว่างวิธีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีต่างๆของสารประกอบ annulene, ปฏิกิริยา trimerization และ cyclo-cooligomerization ซึ่งให้ให้เห็นว่าเป็นทิศทางที่ดีที่สุดที่จะสังเคราะห์ tribenzohexadehydro [12]annulene และ derivatives ของมัน

2.5 ประโยชน์และความสำคัญของทองแดง

ทองแดงเป็นโลหะชนิดแรกๆ ที่มนุษย์รู้จักและนำมาใช้งาน จากหลักฐานพบว่า มนุษย์รู้จัก การถลุงทองแดงขึ้นมา ใช้ทำเครื่องมือเครื่องใช้ต่างๆ มาตั้งแต่ยุคก่อนประวัติศาสตร์ แม้ว่าทองแดงจะมีปริมาณน้อยมาก ในเปลือกโลก (เพียง 0.0001%) เมื่อเทียบกับโลหะอื่นอย่างเหล็ก (5%) หรืออะลูมิเนียม (8%) แต่ทองแดงเป็นโลหะมีตระกูล ซึ่งสามารถพบได้ทั้งในรูปอิสระ และในรูปสารประกอบ ซึ่งสามารถถลุงออกมาเป็นโลหะได้ง่าย การถลุงทองแดงปัจจุบัน จะนำสินแร่ทองแดง เช่น แร่ชาลโคไซต์ (Chalcocite, Cu_2S) แร่ชาลโคไพไรต์ (Chalcopyrite, $CuFeS_2$) เป็นต้น มาเผาในอากาศ จะได้ทองแดงที่มีความบริสุทธิ์ประมาณ 97-99% จากนั้นจึงนำมาผ่าน กระบวนการแยกด้วยกระแสไฟฟ้าอีกครั้ง เพื่อให้ได้ทองแดงที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99%

โดยทั่วไปโลหะจะถูกเรียกว่า “ทองแดง” ก็ต่อเมื่อโลหะนั้นเป็นทองแดงเกือบบริสุทธิ์ คือ มีสิ่งแปลกปลอมอื่น ผสมอยู่ไม่เกิน 0.5% โดยน้ำหนัก แร่ทองแดงมักอยู่ในรูปของซัลไฟด์ ออกไซด์ คาร์บอนเนต ซัลเฟต ซิลิเกต โดยส่วนมากจะเป็นซัลไฟด์ ซึ่งมีอยู่ 2 ชนิด คือ แร่ทองแดงคาลไซต์ มีสีเทาดำ และแร่

กาลดีโฟไรต์ มีสีเหลือง แห้งแฉ่งทองแดงที่สำคัญในโลก อยู่ในประเทศสหรัฐอเมริกา ชิลี และแอฟริกา สำหรับประเทศไทย พบแร่ทองแดงที่ อำเภอเชียงคาน จังหวัดเลย และจังหวัดขอนแก่น แต่ปริมาณที่พบยังมีอยู่น้อย จึงไม่เพียงพอต่อการผลิตในเชิงอุตสาหกรรม

อย่างไรก็ตามจากจุดอ่อนของทองแดงที่มีความแข็งแรงต่ำ จึงทำให้การใช้งานมีขอบเขตจำกัด การปรับปรุงสมบัติในด้านความแข็งแรง ไม่นิยมใช้กรรมวิธีทางความร้อน แต่ทำโดยการขึ้นรูปเย็น หรือ การผสมธาตุอื่นลงไป ทำให้เกิดโลหะผสมทองแดงหลายกลุ่ม ได้แก่ “นาก” ซึ่งเป็นการผสมระหว่างทองแดงบริสุทธิ์กับทองคำ ในอัตราส่วน 3 : 1 “ทองเหลือง” เกิดจากการผสมระหว่างทองแดงกับสังกะสี ส่วน “ทองสำริด” (ทองบรอนซ์) เป็นการผสมกันระหว่าง ทองแดงกับโลหะอื่นนอกจากสังกะสี เช่น ทองแดงผสมดีบุก ซึ่งจัดเป็นโลหะทองแดงผสมประเภทแรก ที่มนุษย์เริ่มรู้จักวิธีการหล่อหลอมและนำมาใช้ประโยชน์ นอกจากนั้นยังมีทองแดงผสมอะลูมิเนียม ซึ่งสามารถขึ้นรูปขณะร้อนได้ และมีความต้านทานการกัดกร่อนได้เป็นอย่างดี ตัวอย่างการใช้งานที่เห็นได้ชัด ของวัสดุที่ทำมาจากโลหะผสมของทองแดง ก็คือ เหมืองกษาปณ์ ปัจจุบันเหมืองกษาปณ์ของไทยมี 2 ชนิด คือชนิดสีเหลือง ได้แก่ เหมือง 25 และ 50 สดางค์ และบริเวณส่วนกลางของเหมือง 10 บาท อีกชนิดหนึ่งคือชนิดสีเงิน ได้แก่ เหมืองบาท เหมือง 5 บาท และบริเวณขอบด้านนอกของเหมือง 10 บาท การผลิตเหมืองโดยกองกษาปณ์ ใช้วิธีนำแผ่นโลหะที่ผ่านการรีด มาทุบขึ้นรูป แผ่นโลหะที่ใช้ได้แก่ ทองแดงผสมนิกเกิลหรือเรียกว่าคิวโปรนิกเกิล ซึ่งเป็นวัตถุดิบสำคัญ ในการผลิตเหมืองชนิดสีเงิน ที่ใช้ในระดับสากล เนื่องจากมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง โดยเติมนิกเกิลเพียง 10-15% เพื่อให้โลหะผสม เปลี่ยนเป็นสีของนิกเกิลเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ ยังมีการใช้ ทองเหลืองผสมสังกะสีไม่เกิน 5 เปอร์เซ็นต์ หรือใช้เหล็กกล้าเคลือบทองแดง ในการผลิตเหมือง เพื่อหลีกเลี่ยงความเสี่ยงต่อการแพ้เหล็กของผิวหนัง

เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่สามารถนำรีไซเคิลซ้ำได้ โดยไม่ทำให้สมบัติเปลี่ยนไป อีกทั้งมีการใช้งานที่เป็นไปได้หลากหลาย ทั้งในรูปของโลหะบริสุทธิ์และโลหะผสม ทองแดงจึงกลายเป็นโลหะอีกชนิดหนึ่ง ที่มีบทบาทสำคัญไม่แพ้โลหะชนิดอื่นๆ

ประโยชน์ของทองแดง ที่เรารู้กันดีที่สุดในสมัยนี้ก็คือ การนำมาใช้ทำลวดส่งกระแสไฟฟ้า และอุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดต่างๆ เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่นำไฟฟ้าได้ดีเป็นอันดับสองรองจากเงิน ค่า

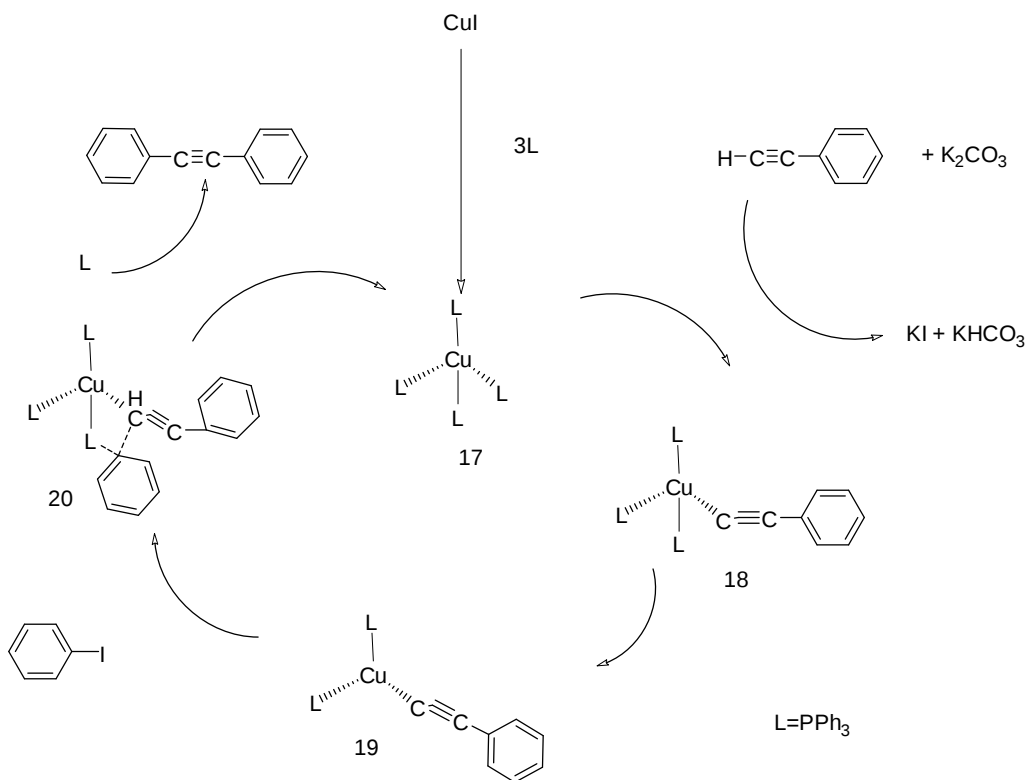
การนำไฟฟ้าของทองแดงคือ 1.67 ไมโครโอห์มเปอร์เซ็นต์¹⁵ แต่ราคาสูงกว่าเงินมาก การที่ทองแดงนำไฟฟ้าได้ดี ช่วยลดพลังงานที่สูญเสียไป ในรูปของความร้อน ขณะที่กระแสไฟฟ้าไหลผ่านสายไฟ และยังช่วยป้องกันอันตราย จากการไหม้ของสายไฟอีกด้วย นอกจากนั้น ทองแดงยังเป็นส่วนผสมสำคัญของโลหะผสมหลายชนิด เช่น ทองเหลือง (ทองแดงผสมกับสังกะสี) สำริด (ทองแดงผสมกับดีบุก) โมเนล (ทองแดง นิกเกิล เหล็ก และแมงกานีส) สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงยังเป็นองค์ประกอบในเลือดปู ปลาหมึก หอยโข่งแมงป่อง และทำให้เลือดเป็นสีน้ำเงิน ร่างกายของคนต้องการทองแดงเพื่อใช้ใน

กระบวนการทางชีวเคมี ถ้าขาดจะทำให้เกิดความบกพร่องในการสังเคราะห์ไขมันบางชนิด และทำให้เกิดโลหิตจาง

จุดเด่นอีกอย่างหนึ่งของทองแดงก็คือ ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีมาก แม้ในสภาวะกัดกร่อนอย่างรุนแรง เช่น ในน้ำทะเล จากการสำรวจซากเรือที่จมอยู่ใต้ทะเล ตั้งแต่คริสต์ศตวรรษที่ 16 ครั้งหนึ่งพบว่า รอก (pulley) ที่ทำจากทองแดง ยังสามารถใช้งานได้ดี สมบัติพิเศษอีกประการหนึ่งคือ ทองแดงเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตเล็กๆ หลายชนิด จึงถูกนำมาใช้เป็นปลอกหุ้มแผ่นไม้ ที่ใช้ต่อเรือเดินทะเลเพื่อป้องกันไม่ให้แมลงหรือเพรียงทำลายไม้ รวมทั้งทำเป็นท่อส่งน้ำดื่ม สารประกอบทองแดงบางชนิด เช่น จูนิต์ (blue vitriol) หรือ คอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ใช้เป็นยาฆ่าเชื้อโรคและเชื้อราในแหล่งน้ำ การใช้ ทองแดงในการกำจัดสิ่งมีชีวิตเล็กๆ ในแหล่งน้ำดังกล่าวนี้ ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์แต่อย่างใด หากว่า ร่างกายไม่ได้รับทองแดงเป็นปริมาณมาก จนเกินกว่าที่จะขับออกได้ทัน

2.6 Mechanism of Copper-catalyzed coupling Reaction

กลไกปฏิกิริยาของ Copper-catalyzed coupling Reaction รวมถึงการสร้างของ copper(I) acetylide ขึ้นขึ้นโดยการใช้ phenylacetylene (1.0 mmol) กับ CuI (0.5 mmol) ใน K_2CO_3 (1.5 mmol) ใน DMF ที่อุณหภูมิห้องนาน 1 ชั่วโมง จะให้ copper(I) phenylacetylide เกือบทั้งหมด(บนพื้นฐานการใช้ CuI) ปฏิกิริยาของ iodobenzene (3.0 mmol) กับ phenylacetylene (0.5 mmol) ใน DMF ที่ 120°C นาน 5 ชั่วโมงได้ diphenylacetylene ใน yield ที่ดี ด้วยเหตุนี้ coupling product เกิดจากการเข้าร่วมของ PPh_3 ที่ 120°C ภายใน 2 ชั่วโมง ในทางตรงข้าม copper acetylide ไม่เกิดการตกตะกอน สังเกตภายใต้สภาวะ catalytic ตลอดปฏิกิริยา ดังนั้น อาจจะพิจารณาได้ว่า PPh_3 coordinate กับชนิดของ copper(I) และ ปฏิกิริยาของ copper – phosphine complex กับ alkyne ให้ monomeric copper(I) iodide ซึ่งละลายได้จากเหตุผลดังกล่าวจึงยกตัวอย่างกลไกที่เป็นไปได้สำหรับ catalytic reaction ในรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 ตัวอย่างกลไก catalytic reaction

ปฏิกิริยาของ copper acetylide intermediate เกิดจาก CuI, PPh₃ และ terminal alkyne กับ aryl iodine โดยสภาวะ four-centered transition เช่นเดียวกับที่เสนอใน copper-catalyzed reaction อาจจะทำให้ coupling product เกิดใหม่เป็น copper (I) complex สมบัติการให้อิเล็กตรอนของ PPh₃ อาจะเพิ่มขึ้นใน transition state ความจริงที่ว่าลิแกนด์ของ phosphine สามารถให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่า PPh₃ ซึ่งจะไม่ส่งผลกระทบต่อการ induce ซึ่งโครงสร้างของ coordinatively ที่ไม่อิ่มตัวเป็นส่วนสำคัญของกระบวนการนี้ ซึ่งจะถูกยับยั้งโดยตัวมันเอง จะถูกบันทึกว่า Cu จะเป็นตัวต้านทานในการทำปฏิกิริยาโดยปราศจากการใช้ลิแกนด์ที่มากเกินไปของสาร Nucleophilic สำหรับ Aryl halide ซึ่งเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย

2.7 เทคนิคที่ใช้ในการทดลอง

เทคนิคในการสกัด

การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีประโยชน์มากในเคมีอินทรีย์ สำหรับแยกสารและทำสารให้บริสุทธิ์ เช่น การกักแยกสารประกอบผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ การสกัดแยกสารที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกจากของผสมในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ต่างๆ หลักการของการสกัดจะ

เป็นการใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมละลายสารที่ต้องการออกมาจากของผสม การสกัดพอจะแบ่งได้คร่าวๆ เป็น 3 วิธีดังนี้

Solid-Liquid Extraction เป็นการใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมละลายสารที่ต้องการออกมาจากของผสมซึ่งเป็นของแข็ง

Liquid-Liquid Extraction เป็นการใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมละลายสารที่ต้องการออกมาจากของผสมซึ่งเป็นของเหลว

Acid-Base Extraction เป็นการใช้ปฏิกิริยาของกรดและเบสเพื่อแยกสารอินทรีย์ที่มีสมบัติเป็นกรดแก่ เป็นกรดอ่อน เป็นกลาง และเป็นเบสออกจากกัน

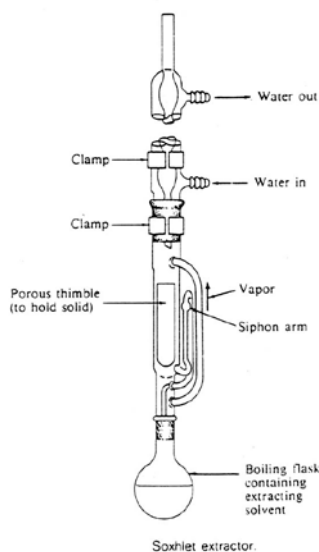
การที่จะเลือกใช้วิธีการสกัดแบบใดนั้น จะต้องพิจารณาทั้งสมบัติและปริมาณของสารที่เราต้องการสกัดรวมทั้งตัวทำละลายที่ใช้ให้เหมาะสม เพื่อให้ได้สารที่บริสุทธิ์ในปริมาณมากที่สุดโดยใช้ตัวทำละลายน้อยที่สุด

Solid-Liquid Extraction

การสกัดแบบ solid-liquid extraction เป็นการใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมละลายสารที่ต้องการออกมาจากของผสมซึ่งเป็นของแข็ง การเลือกตัวทำละลายที่ใช้สกัดโดยวิธีนี้ มีหลักการที่คล้ายคลึงกับการหาตัวทำละลายเพื่อตกผลึกสาร

วิธีปฏิบัติกันโดยทั่วไป มักทำโดยแช่ของแข็งที่ต้องการสกัดแยกสารอินทรีย์ที่ต้องการในตัวทำละลายที่ใช้สกัดเป็นเวลานานๆ ในภาชนะที่เหมาะสม หรือใช้เครื่องมือสกัดแบบซ็อกเล็ก (soxhlet extractor) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ออกแบบเพื่อสำหรับสกัดสารให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดและสามารถสกัดได้อย่างต่อเนื่อง (continuous extraction) มักนิยมใช้ในกรณีที่สารที่ต้องการจะสกัดละลายได้น้อยในตัวทำละลายอินทรีย์ที่นิยมใช้สกัด หรือสำหรับสกัดสารประกอบผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่มีอยู่จำนวนน้อย และจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายสำหรับสกัดเป็นจำนวนมาก

หลักการของเครื่อง soxhlet extractor คล้ายกับเครื่องมือที่ใช้ในการสกัดแบบ continuous liquid – liquid extraction กล่าวคือ การทำให้ตัวทำละลายระเหยเป็นไอ แล้วกลั่นตัวเป็นของเหลวหยดลงผ่านสารที่สกัด (ซึ่งเป็นของแข็งที่บรรจุอยู่ใน thimble) เมื่อตัวทำละลายใน extracting chamber มีปริมาณสูงถึงระดับ ก็จะเกิดกลั่นน้ำแล้วไหลลงสู่ขวดรองรับ(หรือขวดกลั่น) ตัวทำละลายที่พาสารลงมาในขวดรองรับนี้จะถูกระเหยกลับกลายเป็นไ้อีกขึ้นไปที่อีก ส่วนที่สกัดได้จะยังคงอยู่ในขวดรองรับ แล้วไอก็จะกลั่นตัวเป็นของเหลวหยดลงบนสารที่ต้องการสกัดซ้ำอีก เป็นดังนี้ไปเรื่อยๆ ดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 เครื่องมือสำหรับสกัดสารแบบ soxhlet extractor

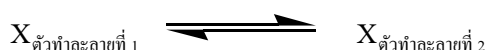
Liquid-Liquid Extraction

การสกัดแบบ Liquid-Liquid Extraction เป็นการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมสกัดสารที่ต้องการออกจากของผสมที่เป็นของเหลว ในทางปฏิบัตินิยมสกัดแยกสารอินทรีย์ออกจากของผสม (ซึ่งนำไปละลาย หรือแขวนลอยอยู่ในน้ำ) ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ แต่สามารถละลายสารที่ต้องการสกัดได้ดี แล้วตั้งทิ้งไว้ให้สารละลายแยกชั้น สารต่างๆ ที่มีอยู่ในของผสม จะละลายอยู่ทั้งในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์และชั้นน้ำมากน้อยตามความสามารถในการละลายของสารนั้นๆ ในตัวทำละลายทั้งสอง

ตามหลักของการละลายโดยทั่วไป สารที่ตำตัวเป็นไอออนได้ หรือสารที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ก็จะละลายอยู่ในชั้นน้ำเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่สารที่ไม่มีขั้ว หรือมีสภาพขั้วต่ำ ก็จะอยู่ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ (ซึ่งส่วนใหญ่มีสภาพขั้วต่ำ) เช่น อีเทอร์ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ เป็นต้น โดยทั่วไปพบว่าในตัวทำละลายคู่หนึ่งๆ สารชนิดหนึ่งจะละลายในตัวทำละลายทั้ง 2 ชั้นนั้น เป็นอัตราส่วนคงที่ ณ อุณหภูมิหนึ่ง อัตราส่วนนี้เรียกว่า สัมประสิทธิ์การแจกแจง (Distribution Coefficient) สัมประสิทธิ์การแบ่งส่วน (Partition Coefficient) ซึ่งมักใช้อักษรย่อว่า K ค่าคงตัวนี้จะบ่งให้ทราบว่าสารที่ต้องการละลายอยู่ในตัวทำละลายแต่ละชั้นของตัวทำละลายคู่หนึ่งๆ มากน้อยเพียงใดที่สภาวะสมดุล และอุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง

ค่า Distribution Coefficient

เมื่อใส่สารตัวหนึ่ง (สาร X) ลงในของผสมของของเหลวสองชนิดที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน สาร X กระจายตัวอยู่ในชั้นของตัวทำละลายทั้งสอง และอยู่ในสภาวะสมดุล สัดส่วนของสาร X ที่กระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายแต่ละชนิดนั้น จะขึ้นอยู่กับ ความสามารถในการละลายของสารนี้ ในตัวทำละลายแต่ละชนิดนั้น ซึ่งเขียนสมการแสดงสภาวะสมดุลได้ดังนี้



ดังนั้น

$$K_{\text{สมดุล}} = \frac{[X_{\text{ตัวทำละลายที่ 1}}]}{[X_{\text{ตัวทำละลายที่ 2}}]}$$

ค่าคงที่สมดุล คือ อัตราส่วนของความเข้มข้นของสารนั้นในตัวทำละลายทั้งสอง เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิหนึ่ง และค่านี้ก็คือ Distribution Coefficient

ในกรณีที่ของผสมทั้งสอง คือตัวทำละลายอินทรีย์และน้ำ ค่า Distribution Coefficient สามารถเขียนได้เป็น

$$K_{\text{สมดุล}} = \frac{(\text{กรัม/100 มล.})_{\text{ตัวทำละลายอินทรีย์}}}{(\text{กรัม/100 มล.})_{\text{ชั้นน้ำ}}}$$

สมการดังกล่าวแสดงหน่วยที่ใช้เป็น กรัม/100 มล. หน่วยที่ใช้อาจเป็น กรัม/ลิตร หนึ่งในล้านส่วน หรือ โมลาร์

ถ้าปริมาตรของตัวทำละลายทั้งสองเท่ากัน ค่าคงที่นี้คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารดังกล่าวในตัวทำละลายทั้งสอง

$$K_{\text{สมดุล}} = \frac{g_{\text{ตัวทำละลายอินทรีย์}}}{g_{\text{ชั้นน้ำ}}}$$

การหา Distribution Coefficient ของสารในตัวทำละลายผสมที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันหลาย ๆ แบบ จะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการแยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการสกัด

ในการสกัดสารจะต้องทำให้ได้สารที่ต้องการมากที่สุดโดยใช้ปริมาณตัวทำละลายน้อยที่สุด ประสิทธิภาพของการสกัดที่ใช้ตัวทำละลายครั้งละไม่มากแต่ทำการสกัดหลายๆครั้งจะสูงกว่าการสกัดที่ทำน้อยครั้งแต่ใช้ตัวทำละลายครั้งละมากๆ

การเลือกตัวทำละลายในการสกัด

ตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการสกัดควรมีสมบัติคล้ายคลึงกับตัวทำละลายที่เลือกสำหรับการตกผลึก กล่าวคือ

1. ตัวทำละลายที่ดีควรละลายสารที่ต้องการสกัดได้ดี (Partition Coefficient, K สูง) ซึ่งพิจารณาได้จากสภาพขั้วที่คล้ายคลึงกัน
2. ไม่ละลายปนเป็นเนื้อเดียวกันกับสารละลายของของผสมที่จะถูกสกัด
3. ไม่ควรละลายสิ่งเจือปนหรือสารที่ไม่ต้องการ
4. ควรมีจุดเดือดไม่สูงมากนักเพื่อที่จะกำจัดออกไปได้ง่ายภายหลังการสกัด
5. ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารหรือตัวทำละลายอื่นๆที่จะใช้ร่วม
6. ตัวทำละลายควรมีราคาไม่แพง ไม่ควรมีพิษ และไม่ควรรติดไฟง่าย (ถ้าจำเป็นต้องใช้ให้หลีกเลี่ยงการจุดตะเกียงหรือเครื่องทำความร้อนในขณะที่ทำการสกัด)

ตัวทำละลายที่นิยมใช้สกัดสารในห้องปฏิบัติการได้แก่ ไดเอทิลอีเทอร์ ปิโตรเลียมอีเทอร์ คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน 1,2-ไดคลอโรอีเทน และ 1-บิวทานอล เป็นต้น

Acid-Base Extraction

การสกัดด้วยปฏิกิริยาของกรดเบส เป็นวิธีที่ใช้แยกสารที่เป็นกรดแก่ เป็นกรดอ่อน เป็นกลาง และเป็นเบสออกจากกัน หลักการคือ กลุ่มสารเหล่านี้ถ้าอยู่ในรูปที่ไม่แตกตัวจะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ แต่เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับกรดหรือเบสที่เหมาะสมก็จะเกิดเป็นเกลือซึ่งอยู่ในรูปของไอออนจึงละลายในน้ำได้ดี ทำให้สามารถแยกแอกจากสารที่ไม่แตกตัวอื่นๆ ได้โดยง่าย ตัวอย่างเช่น ของผสมที่มีกรดเบนโซอิก(กรดแก่) ฟีนอล(กรดอ่อน) แนนทาลีน(เป็นกลาง) และแอนนิลีน(เบสอ่อน) ผสมกันอยู่ และสารทั้ง 4 ชนิดละลายอยู่ในอีเทอร์เมื่อเติม สารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต ซึ่งเป็นเบสอ่อนลงไป สารละลายดังกล่าว โซเดียมไบคาร์บอเนตจะทำปฏิกิริยาเฉพาะกับกรดเบนโซอิกซึ่งเป็นกรดอินทรีย์และเป็นกรดแก่ ได้โซเดียมเบนโซเอต ซึ่งเป็นเกลือของกรดที่ละลายในชั้นน้ำได้ดี ส่วนฟีนอลซึ่งเป็นกรดอ่อนและสารอื่นๆ ที่ไม่ทำปฏิกิริยา กับสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตก็จะคงละลายอยู่ในชั้นอีเทอร์ เมื่อนำสารละลายชั้นน้ำมาทำให้เป็นกรด ก็จะได้กรดเบนโซอิกตกเป็นของแข็งแยกออกมา

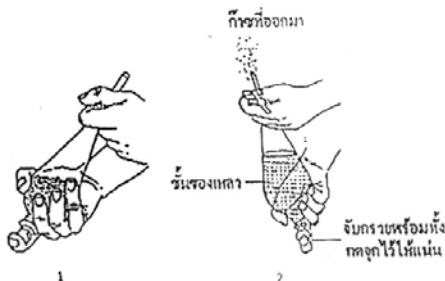
ในชั้นอีเทอร์จึงมีฟีนอล แนนทาลีน แอนนิลีนเหลืออยู่ เมื่อเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เจือจางลงไป เขย่ากับสารละลายอีเทอร์ดังกล่าว โซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นเบสแก่จะทำปฏิกิริยากับฟีนอลซึ่งเป็นกรดอ่อน ได้เป็นโซเดียมฟีนอกไซด์ ซึ่งแตกตัวเป็นไอออนที่ละลายในชั้นน้ำจึงแยกออกจากชั้นอีเทอร์ออกมาได้ นำชั้นน้ำไปเติมกรดไฮโดรคลอริกเจือจางจนละลายเป็นกรดก็จะได้ฟีนอลออกมา

ในชั้นอีเทอร์ซึ่งเหลือแต่ แนนฟาทีน และแอนิไลน์ เมื่อนำมาเติมกรดไฮโดรคลอริกเจือจางลงไป กรดจะทำปฏิกิริยากับแอนิไลน์ซึ่งเป็นเบส ได้เกลือแอนิไลน์ไฮโดรคลอไรด์ ที่ละลายในน้ำได้ดี จึงแยกออกจากชั้นอีเทอร์ออกไปสู่ชั้นน้ำได้ แยกเอาชั้นน้ำมาทำละลายให้เป็นเบสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก็จะได้อนิไลน์ แยกชั้นออกมา ส่วนชั้นอีเทอร์ที่เหลือจะมีแต่แนนฟาทีนละลายอยู่เท่านั้นซึ่งสามารถแยกออกมาได้จากการระเหยไล่อีเทอร์ออกไป

เครื่องมือที่ใช้ในการสกัดและวิธี

การสกัดแบบ Liquid-Liquid Extraction นิยมทำในกรวยแยก (separatory funnel) ซึ่งต้องคอยตรวจสอบการใช้งานอยู่เสมอ ให้จุกปิด (stopper) และ stopcock ปิดแน่นสนิทพอดีไม่รั่วขณะทำการสกัด และเพื่อให้การสกัดได้ผลดี ควรบรรจุสารละลายของสารที่จะสกัดและตัวทำละลายที่ใช้สกัดในกรวยแยกให้มีปริมาณไม่เกิน 2 ใน 3 ของปริมาณกรวยแยกที่ใช้

ในขณะที่ทำการสกัดต้องเขย่ากรวยแยกด้วยมือ ดังนั้นเมื่อใส่ตัวทำละลายสำหรับสกัดแล้วต้องจับกรวยแยกให้มั่นคงด้วยมือทั้ง 2 โดยมือหนึ่งจับปลายกรวยกันไม่ให้จุกกระเด็นออกมา อีกมือจับก้นกรวยแยกให้พอเหมาะที่จะเปิดปิด stopcock ได้สะดวกดังรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 วิธีจับและเขย่ากรวยที่ถูกต้องในขณะที่สกัดสาร

ก่อนเขย่าสารละลายให้เอียงกรวยแยกให้คว่ำลง และในขณะที่สกัด ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดต่ำจะกลายเป็นไอได้บ้าง ทำให้ภายในกรวยแยกมีความดันสูง จะต้องคอยลดความดันให้เป็นปกติ โดยการเปิด stopcock เป็นครั้งคราวในระหว่างการเขย่า (ครั้งละ 2-3 วินาที) จนไม่มีความดันภายในกรวยแล้วเขย่าแรงๆ 1-2 นาที และเปิด stopcock อีกครั้งหนึ่งแล้วปิด เมื่อเขย่าจนตัวทำละลายอินทรีย์กับน้ำ มีผิวสัมผัสเพื่อให้สารแยกเข้าสู่เฟสที่ละลายได้ดีเพียงพอแล้ว (เข้าสู่สภาวะสมดุล) ตั้งกรวยแยกไว้บนห่วงเหล็ก ตัวทำละลายทั้ง 2 ชั้น จะค่อยๆ แยกออกจากกัน เปิดจุกกรวยปล่อยให้ของผสมแยกออกเป็น 2 ชั้น โดยชัดเจน แล้วจึงไขแยกสารละลายชั้นล่างลงทางรูที่อยู่ใน stopcock ตู้อาชนะรองรับ ส่วนสารละลายชั้นบนเทออกทางปากกรวยแยกเพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายแต่ละชั้นปนเปื้อนซึ่งกันและกัน

ปัญหาที่อาจจะพบได้ในการสกัดด้วยวิธีนี้คือ การเกิดอิมัลชัน ซึ่งทำให้ชั้นของของเหลวทั้ง 2 ไม่แยกออกจากกันอย่างชัดเจน ปัญหานี้มักเกิดจากการเขย่ากรวยแยกรุ่นแรงเกินไปหรือในระบบมีสารที่เป็นตัวก่ออิมัลชันอยู่ด้วย ตัวทำละลายบางชนิด เช่น คลอโรฟอร์ม เมื่อใช้สกัดสารที่เป็นเบสก็มักจะเกิดอิมัลชันได้ง่าย

วิธีแก้ปัญหการเกิดอิมัลชันสามารถทำได้ดังขั้นตอนต่อไปนี้

1. เขย่ากรวยแบบแกว่งเป็นวงขณะที่กรวยตั้งตรง แล้วตั้งกรวยแยกทิ้งไว้โดยไม่รบกวน (ถ้ามีเวลามากอาจต้องใช้เวลาเป็นวันๆ)
2. ค่อยๆเติมเกลือแกง (NaCl) ลงไปในชั้นน้ำอิมัลชัน ซึ่งจะทำให้ความถ่วงจำเพาะและความเป็นไอออนิกของชั้นน้ำเพิ่มมากขึ้น และทำให้มีความแตกต่างจากชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มากขึ้น จึงทำให้เกิดอิมัลชันสลายตัวได้เร็วขึ้น
3. กรองสารละลายผ่านตัวช่วยกรองเช่น ซีลด์ ซึ่งสารที่กรองได้มักจะแยกชั้นได้ดี เพราะในขณะที่กรองแต่ละเฟสที่อยู่ด้วยกันในอิมัลชันจะไม่ได้ผ่านลงมาพร้อมกัน เมื่อลงมาถึงภาชนะรองรับก็จะไม่กลับไปผสมกันเกิดเป็นอิมัลชันอีก

เมื่อทำการสกัดใดๆ ก็ตาม สารละลายทั้ง 2 เฟสจะแยกชั้นกันอยู่ แต่อาจมีบางส่วนของเฟสหนึ่งละลายปนอยู่กับอีกเฟสหนึ่งได้ ดังนั้นจะต้องกำจัดออกก่อนจะนำสารละลายชั้นนั้นๆ ไประเหยหรือกลั่นแยกเอาตัวทำละลายออกไป เช่น การสกัดสารซึ่งละลายอยู่ในน้ำด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ ควรล้างชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่แยกได้ด้วยสารละลายอิมัลชันของ โซเดียมคลอไรด์ในน้ำ โดยน้ำเกลือที่อิมัลชันจะช่วยลดการละลายของน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ให้น้อยลงแล้วจึงทำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ให้ปราศจากน้ำอีกครั้งด้วยสารดูดน้ำ (dehydrating agent) สารดูดน้ำที่นิยมกันโดยทั่วไปได้แก่ เกลือของกรดอินทรีย์ (ซึ่งไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์) เช่น anhydrous Na_2SO_4 , anhydrous CaCl_2 (เป็นกลาง) anhydrous MgSO_4 (เป็นกรด) และ anhydrous K_2CO_3 (เป็นเบส) การเลือกใช้สารดูดน้ำจะต้องพิจารณาให้เหมาะสมกับประเภทของสารที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายนั้นๆ

การทำให้สารสกัดให้เข้มข้น (Concentration)

เมื่อสกัดสารด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้ว สารสกัดที่ได้ มักจะมีปริมาณมากและเจือจางทำให้นำไปแยกส่วนได้ไม่สะดวกและไม่มีประสิทธิภาพ จึงจำเป็นต้องนำมาทำให้เข้มข้นก่อน ซึ่งทำได้โดย Distillation in vacuum เป็นวิธีการระเหยแห้ง โดยกลั่นตัวทำละลายออกที่อุณหภูมิต่ำ และลดความดันลงให้เกือบเป็นสุญญากาศโดยใช้ vacuum pump เครื่องมือนี้เรียกว่า Rotary evaporator ประกอบด้วย 3 ส่วน คือ distillation flask , condenser และ receiving flask โดย Distillation flask จะหมุนอยู่

ตลอดเวลาที่ทำงาน และแช่อยู่ใน water bath เพื่อให้การกระจายของความร้อนทั่วถึง และสม่ำเสมอ เครื่องมือที่ดี จะต้องมียระบบทำสุญญากาศที่ดี ระยะระหว่าง distillation flask และ condenser สั้น และมีระบบทำความเย็นของ condenser ที่ดี

การแยกส่วนประกอบ (Separation)

โดยทั่วไปในการทำการทดลองทางเคมีนั้น ขั้นตอนที่มีความยากลำบากที่สุดคือการแยกสารที่ได้จากการทดลองให้บริสุทธิ์ ขั้นตอนนี้มีความสำคัญ เนื่องจากในการพิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้นั้นจะต้องใช้สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์เท่านั้น ในทางอินทรีย์เคมีนั้น ขั้นตอนนี้มีความลำบากเนื่องจากปฏิกิริยาทางอินทรีย์เคมีส่วนใหญ่ มักจะให้ผลิตภัณฑ์หลายชนิดรวมกัน โดยทั่วไปผู้ทำการทดลองมักจะมีความพอใจ หากปฏิกิริยานั้น ๆ ให้ผลิตภัณฑ์ ที่ผู้ทดลองต้องการเป็นผลิตภัณฑ์หลักของของผสมที่เกิดขึ้น การแยกสารที่ต้องการออกจากของผสมเป็นขั้นตอนที่ค่อนข้างยาก ในหลาย ๆ กรณี มักพบว่าวิธีการกลั่น หรือการสกัด ก็ไม่สามารถทำให้สารบริสุทธิ์ได้ การแยกสารเหล่านั้น จึงจำเป็นต้องอาศัยเทคนิคอื่นเข้ามาช่วย เทคนิคที่สำคัญ และใช้กันอย่างแพร่หลายอันหนึ่งในการแยกของผสมของสารหลายชนิด ได้แก่ เทคนิคการแยกสารโดยวิธีโครมาโตกราฟี (Chromatographic method)

คำว่าโครมาโตกราฟี มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก จากคำว่า chromatps ที่หมายถึงสี เทคนิคนี้ค้นพบในปี 1903 โดย Tswett การแยกของผสมของรงควัตถุของพืชจากธรรมชาติในสมัยนั้นสามารถตรวจสอบสารที่แยกออกมาได้ โดยอาศัยแถบสี ที่มองเห็นแตกต่างกันเป็นเครื่องบ่งชี้ ชื่อของเทคนิคนี้ยังคงใช้อยู่ในสมัยปัจจุบัน แม้ว่าสารที่แยกออกมาด้วยวิธีนี้หลายชนิดเป็นสารที่ไม่มีสี ซึ่งสามารถตรวจสอบช่วงของการแยกตัวของสารเหล่านั้นโดยวิธีอื่น ๆ หลายวิธีด้วยกัน

วิธีการทางโครมาโตกราฟี ได้มีการพัฒนามากว่า 30 ปี และเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการแยกของผสมให้ได้สารที่บริสุทธิ์ โครมาโตกราฟี คือการแยกของผสมที่มีสารหลายชนิดปนกันอยู่ (ในบางกรณีอาจมีมากกว่า 100 ชนิด) ให้ได้สารบริสุทธิ์ โดยอาศัยหลักการกระจายตัว (distribution) ของสารในเฟส (phase) 2 ชนิด โดยเฟสหนึ่งจะอยู่กับที่เรียกว่า stationary phase และอีกเฟสหนึ่งเคลื่อนที่ เรียกว่า moving phase หรือ mobile phase โดยพบว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถแยกที่ต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับ (Absorption) ที่แตกต่างกัน โดยพบว่าประสิทธิภาพของการแยกสารขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ (Adsorbent) และตัวชะ (Eluent) นั่นคือ สารแต่ละชนิดมีค่า partition coefficient ที่แตกต่างกัน ถ้าสาร A ถูกดูดซับด้วย stationary phase มากกว่าสาร B และในขณะเดียวกันสาร B ถูกดูดซับด้วย mobile phase ได้มากกว่า สารทั้งสองจะแยกออกจากกัน เมื่อเฟสที่เคลื่อนที่ผ่านออกจากระบบ ซึ่ง A จะเคลื่อนตัวผ่าน stationary phase ได้มากกว่า B

ตัวดูดซับ (Adsorbent)

ตัวดูดซับแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับสารไวบนพื้นผิวได้แตกต่างกัน ตัวดูดซับมีข้อความสามารถดูดซับสารมีข้อได้ดีกว่าสารไม่มีข้อ ดังนั้น สารไม่มีข้อจึงถูกชะออกมาก่อนสารมีข้อ ตัวดูดซับที่นิยมใช้คือ Alumina ใช้แยกสารที่เป็นเบส Silica gel ใช้แยกสารได้เกือบทุกชนิดโดยเฉพาะสารที่เป็นกรด เป็นกลาง หรือเป็นเบสอ่อน และยังมีตัวดูดซับอื่นๆ เช่น Calcium carbonate, Activated carbon, Florisil, Sucrose, และ Icing sugar

ตัวชะ (Eluent)

ตัวชะ (Eluent) ทำหน้าที่ละลายสารออกจาก Stationary Phase ตัวชะมีความสามารถในการชะสารด้วยความเร็วที่แตกต่างกัน ตัวชะที่มีข้อสูงจะพาสารเกือบทุกชนิดเคลื่อนที่ไปได้เร็วกว่า ในขณะที่ตัวชะที่มีข้อต่ำจะพาสารที่ถูกดูดซับน้อยออกมาก่อน ดังนั้นในการเลือกตัวชะที่เหมาะสมกับชนิดของตัวดูดซับและประเภทของสารที่ต้องการแยก จะทำให้ความสามารถในการแยกสารให้บริสุทธิ์มีประสิทธิภาพสูง โดยพบว่าการเพิ่มขึ้น (polarity) ของตัวชะนั้น จะต้องค่อยๆ เพิ่มหรือมีการเปลี่ยนแปลง polarity อย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการแยกของ stationary phase ในคอลัมน์ที่เกิดขึ้น

สารที่ใช้เป็น stationary phase ได้แก่ ของแข็งหรือของเหลวที่บรรจุในคอลัมน์ ส่วน mobile phase ได้แก่ ของเหลวหรือก๊าซ เป็นต้น

วิธีการทางโครมาโตกราฟีมีหลายชนิด สามารถจำแนกตามสถานะของเฟสทั้งสองที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ คอลัมน์โครมาโตกราฟี และThin-layer chromatography (Thin-layer chromatography) เป็นแบบของแข็ง-ของแข็ง โครมาโตกราฟีแบบกระดาษ (paper chromatography) เป็นแบบของเหลว-ของเหลว และแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography) เป็นแบบของเหลว-ก๊าซ

คอลัมน์โครมาโตกราฟี

โครมาโตกราฟี คือ การทำให้ส่วนผสมของสารตัวอย่างระหว่างเฟสสองเฟส ซึ่งเฟสหนึ่งคือเฟสที่เคลื่อนที่ได้ (mobile phase) อีกเฟสหนึ่งคือเฟสที่อยู่กับที่ (stationary phase) การเคลื่อนที่ของเฟสที่เคลื่อนที่ได้จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารผสมแต่ละชนิดในสารละลายตัวอย่างแตกต่างกัน จึงทำให้สารผสมแยกออกจากกันเป็นตอนๆ หรือเป็นโซนได้

คอลัมน์โครมาโตกราฟีเป็นการใช้ของแข็งเป็น stationary phase บรรจุลงในคอลัมน์แก้วและให้ mobile phase เป็นของเหลวเคลื่อนตัวผ่าน stationary phase ลงสู่เบื้องล่างของคอลัมน์โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงโดยเรียกการทำแบบนี้ว่า Gravity Column Chromatography ถ้าหากของเหลวเคลื่อนตัวผ่าน

stationary phase โดยอาศัยแรงดันอากาศภายนอก (External pressure) จะเรียกว่า Flash Chromatography

อัตราเร็วของการเคลื่อนที่ของสารที่ต้องการแยกจาก column ขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวดูดซับกับสารที่ต้องการแยก โดยสารที่มีแรงยึดเหนี่ยวกับตัวดูดซับมากจะเคลื่อนที่ออกจาก column ช้า ในทางตรงกันข้ามสารที่มีแรงยึดเหนี่ยวกับตัวดูดซับน้อยจะเคลื่อนที่ออกจาก column เร็ว นอกจากนี้ ขนาดของ column และปริมาณของตัวดูดซับที่เหมาะสมกับปริมาณของสารที่ต้องการแยก มีผลต่อความสามารถในการแยกสารให้บริสุทธิ์ (Column Efficiency) โดยทั่วไปปริมาณของตัวดูดซับควรมีปริมาณ 25-30 เท่า ของปริมาณของสารที่ต้องการแยก และ column ควรมีความสูงต่อเส้นผ่าศูนย์กลางของ column ประมาณ 8:1

ลิควิดโครมาโตกราฟี คือ เทคนิคการทำโครมาโตกราฟีที่ใช้เฟสที่เคลื่อนที่เป็นของเหลว ส่วนเฟสที่อยู่กับที่จะเป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้ แบ่งเป็น 4 ชนิด

1. Adsorption Chromatography
2. Liquid-Liquid (Partition) Chromatography
3. Ion Exchange Chromatography
4. Size Exclusion Chromatography

Adsorption Chromatography

ถ้าสารที่บรรจุ คือ ของแข็งที่ทำหน้าที่ดูดซับ ซึ่งอัตราการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายในคอลัมน์ จะขึ้นอยู่กับเวลาที่ตัวถูกละลายนั้นถูกดูดซับที่ผิวของของแข็งที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่อยู่กับที่ ถ้าการดูดซับมีค่ามาก เวลาที่ใช้อยู่ในคอลัมน์จะนานทำให้ค่ารีเทนชันไทม์มีค่ามาก

Liquid-Liquid (Partition) Chromatography

ถ้าสารที่บรรจุในคอลัมน์ คือ ของแข็งที่ฉาบด้วยของเหลวที่ทำหน้าที่เป็นเฟสที่อยู่กับที่ หรือของเหลวฉาบที่ผิวของคอลัมน์เมื่อใช้คอลัมน์เล็กมากๆ ซึ่งอัตราการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายในคอลัมน์ จะขึ้นอยู่กับอัตราการละลายของตัวถูกละลายในเฟสทั้งสองที่เป็นของเหลวที่มีค่ามาก ค่ารีเทนชันไทม์จะมีค่ามาก

Ion Exchange Chromatography

ถ้าสารที่บรรจุในคอลัมน์ คือ เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ ค่ารีเทนชันไทม์ของตัวถูกละลายขึ้นอยู่กับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนของตัวถูกละลายกับไอออนใน

เรซิน

Size Exclusion Chromatography

โครมาโตกราฟีชนิดนี้ ใช้เป็นเทคนิคในการแยกสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ๆ เฟสที่อยู่กับที่เป็นของแข็งที่มีลักษณะโมเลกุลเป็นเจล มีรูพรุนขนาดใหญ่ ขนาดของรูพรุนแน่นอน สารตัวอย่างที่มีโมเลกุลใหญ่ไม่สามารถเข้าไปในรูของเจลได้ ก็จะถูกพาออกมาจากคอลัมน์ได้ง่ายด้วยเฟสที่เคลื่อนที่ สารตัวอย่างที่มีโมเลกุลเล็กเพียงพอที่จะเข้าไปในรูของเจลก็จะถูกกักไว้ ทำให้ใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นาน เนื่องจากขนาดของโมเลกุลขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล คือ ถ้าโมเลกุลมีขนาดใหญ่ ก็จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ดังนั้นรีเทนชันไทม์ของสารตัวอย่างจะขึ้นอยู่กับโมเลกุลของสารตัวอย่าง สารตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดจะถูกอีลูตออกจากคอลัมน์ได้ก่อน ส่วนสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า ก็จะถูกอีลูตออกจากคอลัมน์ได้ตามลำดับ ขนาดรูของเจลที่จะยอมให้โมเลกุลของสารตัวอย่าง ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ ผ่านเข้าไปได้ เรียกว่า exclusion limit เช่น เจลที่มี exclusion limit เท่ากับ 30,000 จะยอมให้สารตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า 30,000 ผ่านเข้าไปได้ ทำให้เคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์ช้า ตามปกติ exclusion limit ของเจลมีขนาดตั้งแต่ 400 ถึง 50×10^6 การเลือกใช้ชนิดของเจลเพื่อบรรจุในคอลัมน์ ต้องพิจารณาจากสารตัวอย่างที่ต้องการแยก คือ เลือกใช้เจลที่มีรูขนาดที่ให้อนุภาคหนึ่งผ่านเข้าไป แต่อีกชนิดหนึ่งไม่สามารถผ่านเข้าไปได้

ในการแยกสารออกเป็นส่วนแยกย่อย (fraction) โดยใช้วิธี Silica C-60 เป็น Adsorption Chromatography ซึ่งเป็นการแยกกลุ่มสารได้ตามความมีขั้วในการแยกและใช้เบนซีนเป็นตัวชะสารออกมาจากคอลัมน์

วัสดุที่บรรจุในคอลัมน์ซึ่งใช้เป็น stationary phase มีหลายชนิดเช่น อะลูมินา (อะลูมิเนียมออกไซด์, Al_2O_3) แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซูโครส ซิลิกาเจล (ซิลิกอนออกไซด์, SiO_2) เป็นต้น แต่ที่สำคัญซึ่งนิยมใช้สำหรับการแยกของผสมมีอยู่ 2 ชนิดคือ อะลูมินาและซิลิกาเจลของเหลวที่เป็น mobile phase ซึ่งทำหน้าที่พาสารตัวอย่างลงมาจากคอลัมน์ได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงชนิดของตัวทำละลายและของแข็งที่ใช้ในการทำคอลลัมน์โครมาโตกราฟี

Stationary phase	ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น	Mobile phase	ความมีขั้วเพิ่มขึ้น
อะลูมินา ซิลิกา แมกนีเซียม ซัลเฟต กระดาษ-เซลลูโลส	↑	น้ำ เมทานอล เอทานอล อะซิโตน เอทิล อะซิเตต ไดเอทิลเอเธอร์ เมทิลีน คลอไรด์ ไซโคลเฮกเซน เพนเทน	↑

การเตรียมคอลลัมน์

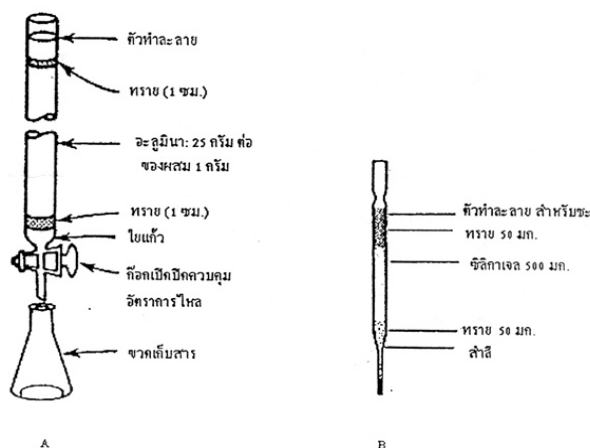
ปริมาณของแข็งที่ใช้ทำคอลลัมน์โครมาโตกราฟี ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่ต้องการแยก โดยทั่วไปจะใช้ในอัตราส่วน 30 เท่าของสารที่ต้องการแยก ขนาดของคอลลัมน์มักจะเป็นอัตราส่วน 10 : 1 ของความสูงต่อขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง

ในการทดลองระดับไมโครจะใช้คอลลัมน์อยู่ 2 แบบ คือ

1. หลอดหยดปลายแหลม หรือพาสเจอร์ไปเปต (Pasteur pipette) โดยปกติจะใช้กับของผสมปริมาณ 10-100 มล. และใช้ของแข็งปริมาณ 0.5-2.0 กรัม ของของแข็ง ดังรูป B ในภาพที่ 7
2. บิวเรตขนาด 50 มล. ซึ่งใช้สำหรับแยกของผสมที่แยกออกจากกันยากโดยทั่วไปจะใช้แยกสารปริมาณ 5-20 กรัม ดังรูป A ในภาพที่ 7

คอลลัมน์ทั้ง 2 เตรียมได้ โดยจัดคอลลัมน์ให้อยู่ในแนวตั้งโดยใช้ที่ยึด แล้วอุดด้านล่างของคอลลัมน์ด้วยใยแก้ว หรือสำลี แล้วใส่ทรายทับเล็กน้อย สำหรับคอลลัมน์แบบหลอดหยดปลายแหลม จะใส่ของแข็งลงในหลอด โดยมีการเคาะเบา ๆ เรียกว่า เป็นการเตรียมคอลลัมน์แบบแห้ง (dry packing) แล้วจึงเติมตัวทำละลายลงไปในคอลลัมน์ เพื่อทำให้ของแข็งเปียกก่อนที่จะนำไปใช้สำหรับคอลลัมน์แบบบิวเรต มักจะทำการผสมของแข็งกับตัวทำละลายก่อน เพื่อให้มีลักษณะขุ่น (slurry) และเทของผสมนี้ ลงในคอลลัมน์ ที่มีตัวทำละลายอยู่แล้วส่วนหนึ่ง แล้วเคาะข้างคอลลัมน์เบา ๆ และปล่อยตัวทำละลายออกทางด้านล่าง การบรรจุ

คอลัมน์แบบนี้เรียกว่า การบรรจุแบบเปียก(wet packing) กระทั่งระดับของของเหลวอยู่ในระดับเดียวกับระดับของของแข็ง จึงนำไปใช้ ดังรูปที่ 2.30



รูปที่ 2.30 การเตรียมคอลัมน์โครมาโตกราฟฟีแบบบิวเรตและไมโคร¹⁰

การใส่สารตัวอย่าง

การใส่สารตัวอย่าง จะใช้ตัวทำละลายในปริมาณน้อยที่สุดที่สามารถจะละลายสารตัวอย่างนั้นได้ โดยทั่วไปจะใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำสุด ที่สามารถละลายสารตัวอย่าง และเข้ากันได้กับ ตัวทำละลายที่จะใช้เป็นตัวชะได้ แล้วนำของผสมนี้ไปใส่ลงในคอลัมน์ที่เตรียมไว้ โดยใช้หลอดหยด ปลายแหลม ล้างหลอดหยดโดยใช้ตัวทำละลายอีกเล็กน้อย แล้วเติมของเหลวที่ได้จากการล้างนี้ลงใน คอลัมน์

การชะด้วยตัวทำละลาย

การชะด้วยตัวทำละลาย จะเป็นสิ่งที่สำคัญมากในการแยกของผสม เมื่อใส่ของผสมลงใน คอลัมน์ ก็จะเริ่มการชะด้วยตัวทำละลายทันที ข้อสำคัญในขั้นนี้คือ อย่าปล่อยให้คอลัมน์แห้ง คอลัมน์ แบบหลอดหยดจะมีการไหลอย่างอิสระ จึงต้องมีการเติมตัวทำละลายเพื่อไม่ให้คอลัมน์แห้ง ส่วนคอลัมน์ แบบบิวเรตจะมีที่ปิดเปิดอยู่ด้านล่าง ซึ่งสามารถปรับอัตราการไหลของตัวทำละลายได้ ควรจะปรับให้ตัว ทำละลายไหลอย่างช้า ๆ เพื่อให้คอลัมน์มีการปรับสภาพ ให้เข้าสู่สมดุลสำหรับเฟสทั้งสอง อัตราในการ เคลื่อนที่ของสารตามแนวตั้งจะถูกกำหนดโดย ความแตกต่างระหว่างความสามารถในการถูกดูดซับของ สารนั้นกับ stationary phase และความสามารถในการละลายของตัวทำละลาย หากสารถูกพาออกจาก คอลัมน์โดยเร็ว แสดงว่ามีการถูกดูดซับได้น้อยมาก จึงทำให้สารต่าง ๆ ถูกพาออกมาจากคอลัมน์พร้อม ๆ

กัน แต่ถ้าปล่อยให้ของผสมเคลื่อนที่ช้าเกินไป ก็จะทำให้ของผสมเกิดการแพร่กระจายปนกัน (diffusion) และไม่มีขอบเขตของการแยกตัวกันให้เห็นได้ชัดเจน (boardening) ทำให้ไม่ได้สารบริสุทธิ์ เมื่อทำการเก็บแยกของเหลวที่ออกจากคอลัมน์

การเก็บแยกส่วน (Fraction collection)

หลังจากที่เริ่มทำการชะคอลัมน์ด้วยตัวทำละลาย จะต้องทำการเก็บ สารละลายที่ออกจากคอลัมน์เป็นส่วน ๆ ตามลำดับ โดยใช้ภาชนะเล็ก ๆ เช่น ขวดรูปกรวยขนาดเล็ก ขวดเก็บสารตัวอย่าง หรือหลอดทดลอง เป็นต้น ในทางทฤษฎีของผสมจะถูกแยกออกจากกัน ให้เห็นเป็นแถบของสารบริสุทธิ์ และจะถูกเก็บไว้ตามลำดับก่อนหลังที่ออกมาจากคอลัมน์ และสามารถที่จะตรวจสอบได้ว่า สารเหล่านั้นมีความบริสุทธิ์มากน้อยเพียงใด โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ เช่น การใช้การตรวจสอบสีของสารที่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า และการใช้เทคนิค thin-layer chromatography เป็นต้น

การทำให้สารละลายเข้มข้น

หลังจากได้สารละลายจากการเก็บเป็นส่วน ๆ แล้ว จะต้องกำจัดตัวทำละลายที่อยู่ในแต่ละส่วนที่เก็บได้ เพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ โดยอาจจะใช้วิธีใดวิธีหนึ่งดังนี้

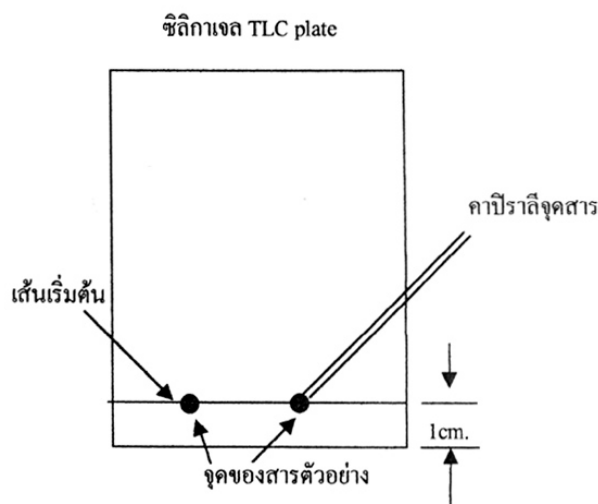
1. การกลั่น
2. การระเหยโดยใช้ก๊าซไนโตรเจน โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนผ่านลงบนผิวหน้าของสารละลายในขณะที่อุ่นสารละลายดังกล่าวบนอ่างทราย โดยต่อสายยางจากถังก๊าซไนโตรเจนเข้ากับพาสเจอร์ไปเปิด และควบคุมให้ก๊าซออกมาเบา ๆ
3. การใช้วิธีลดความดัน เครื่องมือที่ใช้มีหลายแบบ เหมาะสมกับการระเหยสารที่มีน้อยๆ

Thin-layer chromatography (Thin-layer chromatography)

Thin-layer chromatography เป็นแบบของแข็ง-ของแข็งคล้ายกับคอลัมน์โครมาโตกราฟี โดยใช้อะลูมินา และซิลิกาเป็น stationary phase และใช้ตัวทำละลายเป็น mobile phase แต่ต่างกันตรงที่ของเหลวเคลื่อนตัวผ่าน stationary phase ขึ้นในแนวตั้ง และของแข็งที่เป็น stationary phase จะถูกฉาบบางๆ (100 ไมโครกรัม) บนผิวเรียบแทนที่จะบรรจุในคอลัมน์ วิธีนี้เป็นประโยชน์อย่างมากในเชิงไมโคร คือ รวดเร็ว (ใช้เวลาเพียง 10-20 นาที) และใช้สารปริมาณน้อยมาก (2-20 ไมโครกรัม) แต่มีข้อเสียคือ ใช้ในการแยกสารปริมาณมากๆ ไม่ได้สัก แต่ก็สามารถทำได้โดยการฉาบผิวหน้าให้หนาขึ้น และต้องใช้พื้นที่ผิวมากขึ้นและมักใช้กับสารในปริมาณ 5-10 มก.

ขั้นตอนในการแยกสารด้วยวิธีโครมาโตกราฟี

1. ทำการฉาบตัวดูดซับโดยใช้กระจกสไลด์ หรืออาจใช้เพลทที่เคลือบบนแผ่นพลาสติกสำเร็จแล้วจากโรงงาน โดยการใช้กรรไกรตัดให้ได้ขนาดกระจกสไลด์
2. ใช้ดินสอขีดเส้นขวางเบา ๆ ที่ระยะห่างจากขอบประมาณ 1 ซม. ใช้ดินสอจุดแบ่ง ระยะบนเส้นดังกล่าวให้ได้ประมาณ 1-2 จุด (ระวังอย่าให้ผิวซิลิกาเจลเป็นรอยแตก) ใส่สารที่ต้องการแยกประมาณ 1 ไมโครลิตร ลงในขวดเก็บสารขนาด 100 ไมโครลิตร แล้วเติมตัวทำละลายประมาณ 1-2 หยด จากนั้นใช้หลอดแคปิลารีปลายแหลม ดูดสารละลายในปริมาณเล็กน้อย แล้วนำไปจุดลงตามจุดที่ทำเครื่องหมายไว้ ดังรูปที่ 2.31



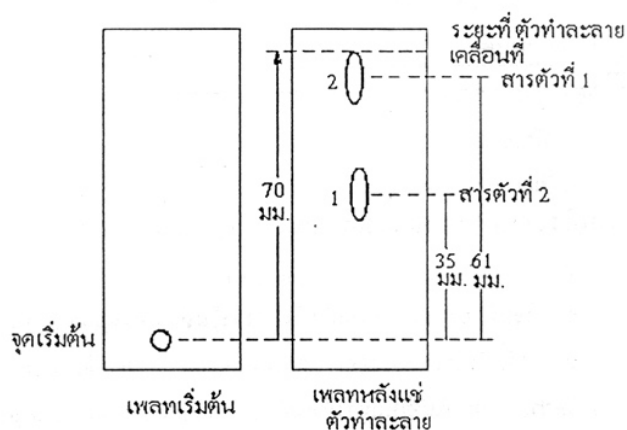
รูปที่ 2.31 แสดงการจุดสารตัวอย่าง

3. นำเพลทที่จุดด้วยสารตัวอย่างแล้ว ไปวางลงในขวดที่มีฝาปิด หรือปิเกอร์ที่ปิดด้วยกระดาษฟิวส์ ซึ่งมีตัวทำละลายที่เป็นตัวชะบรรจอยู่ โดยระดับของสารละลายต้องอยู่ต่ำกว่าระดับของสารที่จุดไว้บนเพลท ปิดฝาขวดทันที เพื่อให้ภายในภาชนะอึดตัวไปด้วยไอของตัวทำละลาย ปลอຍให้ของเหลวซึมขึ้นด้านบนของเพลท ด้วยแรงดูดแคปิลารี (capillary action)

หลักการเลือกตัวชะสำหรับวิธีโครมาโตกราฟีชนิดนี้จะเหมือนกับในกรณีของคอลัมน์ (แต่ไม่จำเป็นต้องมีความเข้มข้นเท่ากัน) จุดของของผสมจะถูกชะและเคลื่อนที่สู่ด้านบนของเพลท ของผสม จะแยกออกจากกันได้ และมีลักษณะเป็น จุดของสารบริสุทธิ์แต่ละชนิดตามแนวตั้งของเพลท ด้วยหลักการเช่นเดียวกับหลักการของคอลัมน์โครมาโตกราฟียกเพลทออก เมื่อตัวทำละลายเคลื่อนตัวใกล้ถึงขอบของเพลท โดยใช้ดินสอ ขีดตำแหน่งของตัวทำละลายก่อนที่จะยกเพลทออก

4. ตรวจสอบตำแหน่งของสารที่ไม่มีสี โดยนำเพลทไปวางไว้ในขวดที่มีไอโอดีนอิ่มตัว เป็นเวลา 2-3 วินาที โดยที่ไอโอดีนจะไปจับตัวกับสารอินทรีย์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้เห็นเป็นจุดสีเข้ม เมื่อนำเพลทออกจากขวดไอโอดีน ต้องใช้ดินสอ วาดตำแหน่งของสารไวทันที่ เนื่องจากสีเหล่านั้นจะจางหายไปเร็วมาก สำหรับในกรณีที่ใช้สารเคลือบที่มีสารฟลูออเรสเซนต์ร่วม อยู่ด้วยอาจนำเพลทไปส่องหาตำแหน่งของสารภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต ความสามารถที่สารเคลื่อนไปบนเพลท เป็นค่าเฉพาะตัวของสาร ซึ่งจะรายงานเป็นค่า R_f ค่านี้เป็นค่าระยะทางที่สารเคลื่อนตัวไปหารด้วยระยะทางที่ตัวทำละลายเคลื่อนที่ไป ดังรูปที่ 2.32

$$R_f = \frac{\text{ระยะทางที่สารเคลื่อนที่ไป}}{\text{ระยะทางที่ตัวทำละลายเคลื่อนที่ไป}}$$



รูปที่ 2.32 แสดงการวัดค่า R_f

รีนเลเซอร์โครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่นำมาประยุกต์ใช้ในการทดลองได้หลายแบบ เช่น ใช้ในการตรวจสอบสารที่แยกด้วยคอลัมน์โครมาโตกราฟี ซึ่งใช้วิเคราะห์ส่วนที่เก็บได้จากคอลัมน์เพื่อช่วยในการตัดสินใจการใช้ตัวทำละลายในการชะคอลัมน์ นอกจากนี้ยังใช้ในการติดตามความเป็นไปของปฏิกิริยาเพื่อตรวจสอบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นหรือไม่เป็นต้น

การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Identification)

โดยใช้วิธีการทาง Spectroscopy ซึ่งเป็นวิธีหาสูตรโครงสร้างโดยอาศัยการวัดและวิเคราะห์รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ซึ่งถูกสารดูดกลืน (absorb) หรือเปล่ง (emit) ออกมาจากสาร โดยอาศัยเครื่องมือต่าง ๆ ที่ทำหน้าที่ให้กำเนิดรังสีแม่เหล็ก แยกวัดรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกเป็นช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน และบันทึกข้อมูลออกมาเป็น spectrum ซึ่งสารจากธรรมชาติแต่ละชนิดจะมี spectrum ซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัว การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารซึ่งมีผู้ศึกษาสูตรโครงสร้างแล้ว อาจทำได้โดยเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่รู้โครงสร้าง หรือเปรียบเทียบจาก spectrum ที่รายงานไว้ในเอกสารต่าง ๆ สำหรับสารใหม่ต้องอาศัยข้อมูล spectrum มาประกอบกันจึงจะสามารถบอกสูตรโครงสร้างได้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการทดลอง

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

3.1.1 เครื่องมือ อุปกรณ์

1. Ultraviolet Spectrometer
2. FT-IR Spectrometer
3. Gas Chromatography
4. Reaction glassware
5. Magnetic Stirrer and Magnetic Bar
6. Heating bath
7. Column chromatography
8. Separator funnel ขนาด 250 ml
9. Medium Pressure Liquid Chromatography
10. Copper Tube Reactor
11. Evaporator
12. Round bottom flask ขนาด 50 ml
13. Erlenmeyer flask ขนาด 250ml
14. Beaker ขนาด 50 และ 100 ml
15. Graduated cylinden ขนาด 10 และ 100 ml
16. Distillation
17. thermometer ขนาด 100 และ 300 °C
18. bollon
19. สายยาง
20. polymer bag ขนาด 5 liter

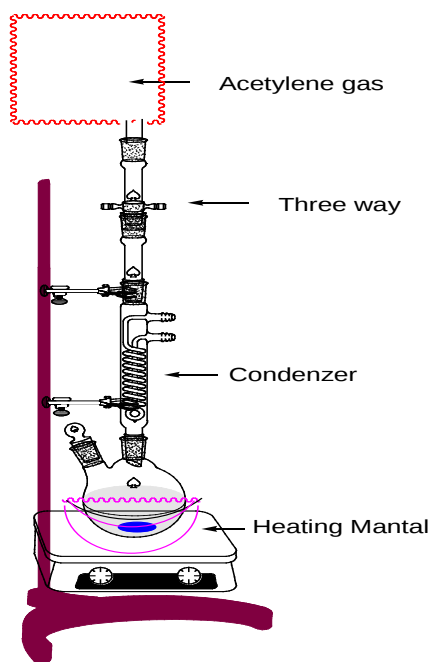
3.1.2 สารเคมี

1. 1,2diiodobenzene : KANTO CHEMICAL CO., inc Japan Lab grade
2. Diethynyldiphenylacetylene: MERCK Germany, A.R. grade
3. Dimethylformamide :Fluka Switzerland, Lab grade
4. Dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II) : MERCK Germany, A.R. grade
5. Copper(I)iodide : MERCK Germany, A.R. grade
6. Potassium carbonate : Fluka Switzerland, Lab grade
7. Triphenylphosphine : Fluka Switzerland, Lab grade
8. Magnesium sulfate : MERCK Germany, M.7,Lab grade
9. Hexane : MERCK Germany, Lab grade
10. Dichloromethane : MERCK Germany, Lab grade
11. Benzene : CARLO ERBA Analysis
12. Ammonium chloride : MERCK Germany, M.9,Lab grade
13. Silica gel : MERCK Germany, Lab grade
14. Triethylamine : MERCK Germany , Lab grade
15. Sea sand : Fluka Switzerland, A.R. grade
16. Paraffin oil : :MERCK Germany, A.R. grade

3.2 วิธีการทดลอง

วิธีที่ 1 การทำปฏิกิริยาในขวดทดลอง

Reaction Glassware จะมีลักษณะเป็นขวดก้นกลมแบบ 2 คอขนาด 50 ml เป็นหลักโดยทำการศึกษาทิศทางของปฏิกิริยาโดยควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามเวลาและอุณหภูมิ ตามที่กำหนด ดังรูปที่ 3.1



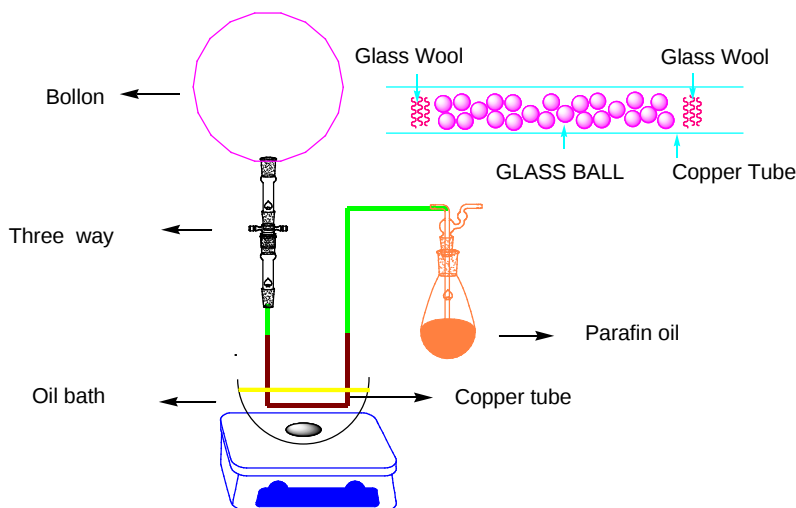
รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาใน Reaction Glassware

ลักษณะของการทำปฏิกิริยาใน Reaction Glassware นี้ จะเป็นการ addition สารที่เป็น Starting Material ลงไปในขวดก้นกลมแบบ 2 คอขนาด 50 ml ภายใต้สภาวะของก๊าซเฉื่อย จากนั้นก็จะเป็นการ addition สารที่จะไปเป็นตัวเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาโดยการควบคุมสภาวะของปฏิกิริยาขวดก้นกลม เช่น อุณหภูมิและความดันให้เหมาะสมกับสภาพของปฏิกิริยานั้นๆ และทำปฏิกิริยาไปตามเวลาที่กำหนดจนสิ้นสุดปฏิกิริยา

วิธีที่ 2 การทำปฏิกิริยาใน Copper Tube Reactor

จะพบว่าลักษณะของการทำปฏิกิริยาใน Copper Tube Reactor นี้ จะเป็นการ addition สารที่เป็น Starting Material ลงไปในท่อทองแดงขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.8 mm ภายใต้สภาวะของก๊าซเฉื่อย จากนั้นก็จะเป็นการ addition สารที่จะไปเป็นตัวเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาโดยการควบคุมสภาวะของ

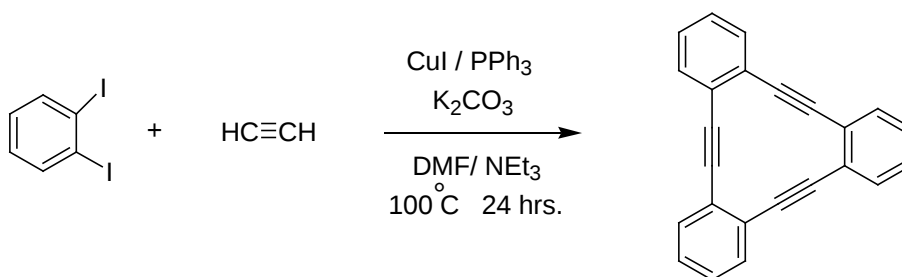
ปฏิกิริยาใน reactor นี้เช่น อุณหภูมิและความดันให้พอเหมาะกับสภาพของปฏิกิริยานั้น ๆ และทำปฏิกิริยาไปตามเวลาที่กำหนดจนสิ้นสุดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาใน Copper Tube Reactor

3.3 การสังเคราะห์ Tribenzohexadehydro[12]annulene และสารอนุพันธ์

การสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene โดยใช้ ออร์โธไดไอโอดobenซีนกับก๊าซอะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้น

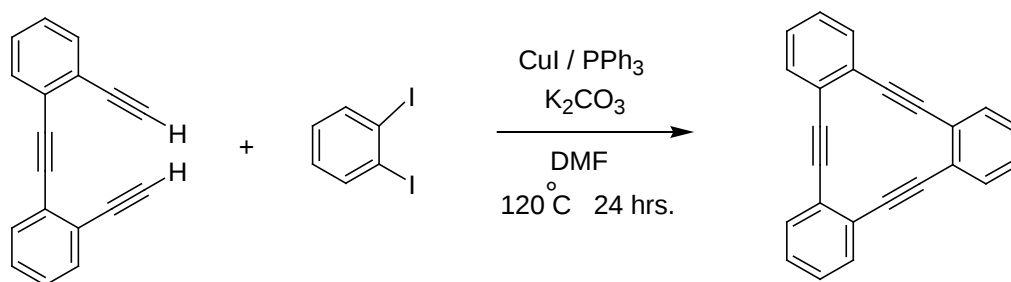


ใส่สารละลาย 1-2diiodobenzene (9.0 mmol, 2.9692 g) ใน dimethylformamide (5 ml) และเติม triphenylphosphine(2.7 mmol, 0.7082 g), copper(I)iodide(2.7 mmol, 0.5130 g), triethylamine (15 ml), และ Potassium carbonate (8.1 mmol, 1.1195 g) ผสมกันในขวด 2 คอ ซึ่งปราศจาก Oxygen gas ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของ acetylene gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer bag (5 liter)

ตั้งปฏิกิริยาไว้ที่ 60, 80 และ 100 °C เป็นเวลา 16 และ 24 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปล้างด้วย sat. aq. NH_4Cl และทำการสกัดโดยใช้โทลูอีน 3 ครั้ง จากนั้นแบ่งชั้นสารละลายอินทรีย์แล้วล้างด้วย sat. aq. NaCl เติมแอนไฮดรัสแมกนีเซียมซัลเฟตตั้งทิ้งไว้ 15 นาที กรองสารละลายแล้วนำไประเหยให้

แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์โดยใช้ คอลัมน์โครมาโตกราฟี (silica gel 60) โดยใช้ตัวชะ เบนซีนต่อเอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 9:1 นำสารบริสุทธิ์ที่ได้ไประเหยให้แห้งแล้วทำการชั่งน้ำหนัก

การสังเคราะห์ tribenzohexadehydro[12]annulene โดยใช้ ออร์โธไดไอโอดobenซีน กับไดเอนิลไดฟีนิลอะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้น

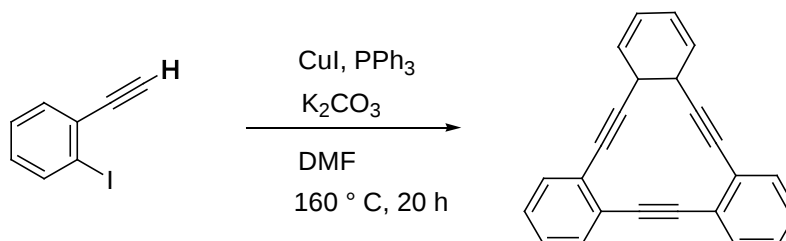


ใส่สารละลาย 1-2diiodobenzene (0.35 mmol, 0.1155 g) ใน dimethylformamide(4.5 ml) และเติม diethynyldiphenylacetylene(0.35 mmol, 0.0792 g), triphenylphosphine (0.07 mmol, 0.0184 g), copper(I)iodide (0.035 mmol, 0.0066 g) และ Potassium carbonate (0.015 mmol, 0.0145 g) ผสมกันในท่อทองแดงที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 เซนติเมตร ความยาว 16 เซนติเมตร ปราศจาก Oxygen gas ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของ Nitrogen gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน bollon

ตั้งปฏิกิริยาไว้ที่ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปล้างด้วย sat. aq. NH_4Cl และทำการสกัดโดยใช้โทลูอีน 3 ครั้ง จากนั้นแบ่งชั้นสารละลายอินทรีย์มาล้างด้วย sat. aq. NaCl เดิมแอนไฮดรัสแมกนีเซียมซัลเฟตตั้งทิ้งไว้ 15 นาที กรองสารละลายแล้วนำไประเหยให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์โดยใช้ คอลัมน์โครมาโตกราฟี (silica gel 60) โดยใช้ เบนซีนต่อเอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 9:1 เป็นตัวชะ นำสารบริสุทธิ์ที่ได้ไประเหยให้แห้งแล้วทำการชั่งน้ำหนัก

การทำปฏิกิริยา Trimerization โดยการให้ความร้อนและใช้สารประกอบของ Palladium เป็นตัวเร่ง

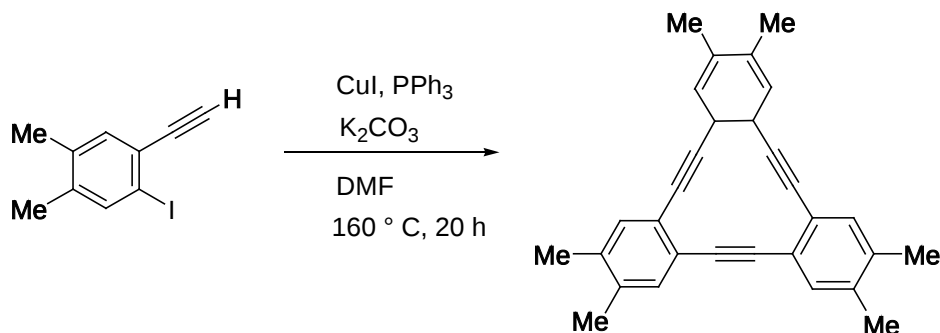
การสังเคราะห์ Tribenzohexadehydro[12]annulene โดยใช้ Copper-mediated aryl-alkynyl coupling



ขบวนการสังเคราะห์

1. ใส่สารละลาย 2-Iodo-1-ethylbenzene 3.0 mmol ลงใน Dimethylformamide 10.0 ml แล้วใส่ลงใน 2-Neck round bottom flask
2. เติมสาร Triphenylphosphene 30 mol% และสาร cupper(I)iodide 10 mol%
3. เติมสาร Potassiumcarbonate 7 mol%
4. ทำการ degas ด้วย Nitrogen gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer gas bag (5 liter)
5. ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของ Nitrogen gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน Balloon (5 liter)
6. ตั้งปฏิกิริยาไว้ที่ 160 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปสกัดต่อ
7. หยดปฏิกิริยาด้วยการเติมสารละลายอิมตัวของ NH_4Cl 30 ml ลงใน round bottom flask
8. นำสารละลายใน flask มาถ่ายใส่ในกรวยสกัดแล้วสกัดด้วยเอทิลอะซิเตตปริมาตร 30 ml 3 ครั้ง
9. หลังจากนั้นให้ล้างชั้นสารละลายอินทรีย์ด้วยน้ำ 3 ครั้ง
10. นำชั้นสารละลายอินทรีย์มา Dry โดยเติม MgSO_4 ประมาณ 5 กรัม
11. ระเหยตัวทำละลายด้วยการ Evaporate โดยใช้เครื่อง Evaporator
12. นำส่วนสารอินทรีย์ที่เหลือมาผ่าน Short column ของ alumina โดยใช้ dist. Hexane กับ Dichloromethane บริสุทธิ์ เป็นตัวชะจะได้สารละลายสีเหลืองแล้วนำไป Evaporate จน Solvent ระเหยไปหมด จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง ต่อจากนั้นให้นำไป Dry จนแห้งแล้วชั่งน้ำหนัก
13. นำ crude product ไปทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธี column chromatography ของ silica gel 60 และใช้ hexane และ Dichloromethane อัตราส่วน 80 : 20 เป็นตัวชะ
14. เก็บสารผลิตภัณฑ์ ที่เป็นของแข็งสีเหลืองนี้ไว้ และนำมาทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยกระบวนการตกผลึก โดยใช้ระบบ Dist. Hexane: Dist. CHCl_3 ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ ที่บริสุทธิ์ (m.p. 209-210 °C) เป็นผลึกสีเหลือง (56 % yield).

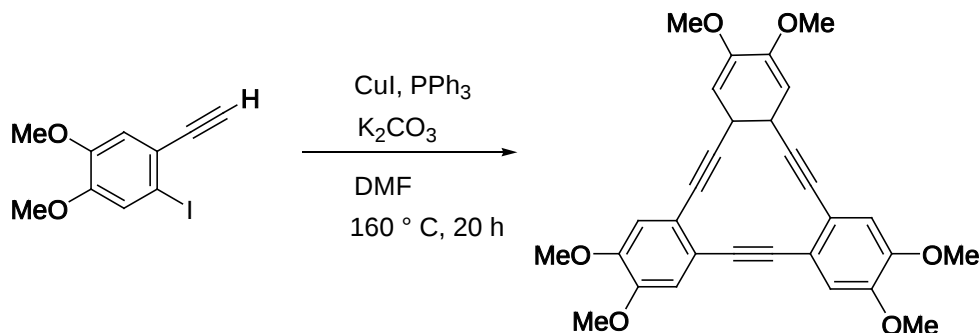
การสังเคราะห์ Dimethyltribenzodehexadehydro[12]annulene โดยใช้ Copper-mediated aryl-alkynyl coupling



ขบวนการสังเคราะห์

1. ใส่นสารละลาย 2-Iodo-1-ethyl-4,6-dimethylbenzene 3.0 mmol ลงใน Dimethylformamide 10.0 ml แล้วใส่ลงใน 2-Neck round bottom flask
2. เติมนสาร Triphenylphosphene 30 mol% และสาร copper(I)iodide 10 mol%
3. เติมนสาร Potassiumcarbonate 7 mol% 0.0200 g
4. ทำการ degas ด้วย Nitrogen gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer gas bag (5 liter)
5. ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของ Nitrogen gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน Balloon (5 liter)
6. ตั้งปฏิกิริยาไว้ที่ 160 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปสกัดต่อ
7. หยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมนสารละลายอิ่มตัวของ NH_4Cl 30 ml ลงใน round bottom flask
8. นำสารละลายใน flask มาถ่ายใส่ในกรวยสกัดแล้วสกัดด้วยเอทิลอะซิเตตปริมาตร 30 ml 3 ครั้ง
9. หลังจากนั้นให้ล้างชั้นสารละลายอินทรีย์ด้วยน้ำ 3 ครั้ง
10. นำชั้นสารละลายอินทรีย์มา Dry โดยเติม MgSO_4 ประมาณ 5 กรัม
11. ระเหยตัวทำละลายด้วยการ Evaporate โดยใช้เครื่อง Evaporator
12. นำส่วนสารอินทรีย์ที่เหลือมาผ่าน Short column ของ alumina โดยใช้ dist. Hexane กับ Dichloromethane บริสุทธิ์ เป็นตัวชะจะได้สารละลายสีเหลืองแล้วนำไป Evaporate จน Solvent ระเหยไปหมด จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง ต่อจากนั้นให้นำไป Dry จนแห้งแล้วชั่งน้ำหนัก
13. นำ crude product ไปทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธี column chromatography ของ silica gel 60 และใช้ hexane และ Dichloromethane อัตราส่วน 80 : 20 เป็นตัวชะ
14. เก็บสารผลิตภัณฑ์ ที่เป็นของแข็งสีเหลืองนี้ไว้ และนำมาทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยกระบวนการตกผลึก โดยใช้ระบบ Dist. Hexane: Dist. CHCl_3 ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ ที่บริสุทธิ์ เป็นผลึกสีเหลือง (18 % yield).

การสังเคราะห์ Dimethoxyltribenzodehexadecahydro[12]annulene โดยใช้ Copper-mediated aryl-alkynyl coupling

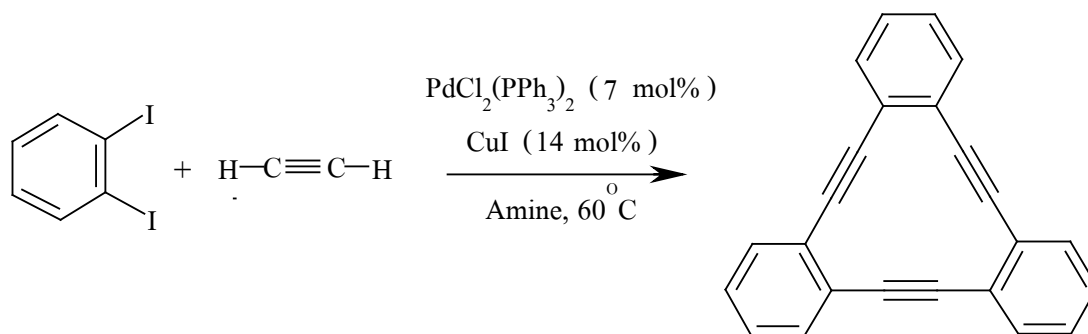


ขบวนการสังเคราะห์

1. ใส่นสารละลาย 2-Iodo-1-ethyldimethoxybenzene 3.0 mmol ลงใน Dimethylformamide 10.0 ml แล้วใส่ลงใน 2-Neck round bottom flask
2. เติมนสาร Triphenylphosphene 30 mol% และสาร copper(I)iodide 10 mol%
3. เติมนสาร Potassiumcarbonate 7 mol% 0.0200 g
4. ทำการ degas ด้วย Nitrogen gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer gas bag (5 liter)
5. ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของ Nitrogen gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน Balloon (5 liter)
6. ตั้งปฏิกิริยาไว้ที่ 160°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปสกัดต่อ
7. หยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมนสารละลายอิ่มตัวของ NH_4Cl 30 ml ลงใน round bottom flask
8. นำสารละลายใน flask มาถ่ายใส่ในกรวยสกัดแล้วสกัดด้วยเอทิลอะซิเตตปริมาตร 30 ml 3 ครั้ง
9. หลังจากนั้นให้ล้างชั้นสารละลายอินทรีย์ด้วยน้ำ 3 ครั้ง
10. นำชั้นสารละลายอินทรีย์มา Dry โดยเติม MgSO_4 ประมาณ 5 กรัม
11. ระเหยตัวทำละลายด้วยการ Evaporate โดยใช้เครื่อง Evaporator
12. นำส่วนสารอินทรีย์ที่เหลือมาผ่าน Short column ของ alumina โดยใช้ dist. Hexane กับ Dichloromethane บริสุทธิ์ เป็นตัวชะจะได้สารละลายสีเหลืองแล้วนำไป Evaporate จน Solvent ระเหยไปหมด จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง ต่อจากนั้นให้นำไป Dry จนแห้งแล้วชั่งน้ำหนัก
13. นำ crude product ไปทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธี column chromatography ของ silica gel 60 และใช้ hexane และ Dichloromethane อัตราส่วน 80 : 20 เป็นตัวชะ
14. เก็บสารผลิตภัณฑ์ ที่เป็นของแข็งสีเหลืองนี้ไว้ และนำมาทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยกระบวนการตกผลึก โดยใช้ระบบ Dist. Hexane: Dist. CHCl_3 ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ ที่บริสุทธิ์ เป็นผลึกสีส้มเหลือง (16 % yield).

การทำปฏิกิริยา Oligomersation โดยการให้ความร้อนและใช้สารประกอบของ Palladium เป็นตัวเร่ง

การสังเคราะห์ Tribenzodehexadehydro[12]annulene โดยใช้ Triethylamine และ Dimethylformamide

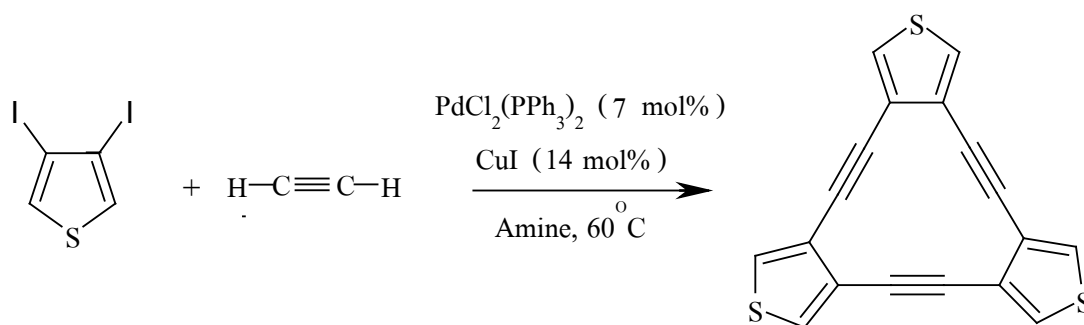


ขบวนการสังเคราะห์

- 1.ใส่สารละลาย 1,2-Diiodobenzene 3.0 mmol ใน Dimethylformamide 10.0 ml ลงใน 2-Neck round bottom flask
- 2.เติม dichlorobis(triphenyl phosphine)palladium(II) 7 mol% และ Copper(I)iodide 14 mol%
- 3.เติม dimethylformamide 3.75 ml และ triethylamine 1.25 ml ชุด 1,2 (ชุดที่ 3 ใส่ Morpholine)
- 4.ทำการ degas ด้วย acetylene gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer gas bag (5 liter)
- 5.ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของ acetylene gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer gas bag (5 liter)
- 6.ตั้งปฏิกิริยาไว้ที่ 60°C (ชุดที่ 1 และ 3) เป็นเวลา 72 ชั่วโมงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปสกัดต่อ
7. หยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมสารละลายอิ่มตัวของ NH_4Cl 30 ml ลงใน round bottom flask
8. นำสารละลายใน flask มาถ่ายใส่ในกรวยสกัดแล้วสกัดด้วยเอทิลอะซิเตตปริมาตร 30 ml 3 ครั้ง
9. หลังจากนั้นให้ล้างชั้นสารละลายอินทรีย์ด้วยน้ำ 3 ครั้ง
10. นำชั้นสารละลายอินทรีย์มา Dry โดยเติม MgSO_4 ประมาณ 5 กรัม
11. ระเหยตัวทำละลายด้วยการ Evaporate โดยใช้เครื่อง Evaporator
- 12.นำส่วนสารอินทรีย์ที่เหลือมาผ่าน short column ของ alumina โดยใช้ dist. Hexane กับ Dichloromethane บริสุทธิ์ เป็นตัวชะจะได้สารละลายสีเหลืองแล้วนำไป Evaporate จน Solvent ระเหยไปหมด จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง ต่อจากนั้นให้นำไป Dry จนแห้งแล้วชั่งน้ำหนัก
13. นำ crude product ไปทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธี column chromatography ของ silica gel 60 และใช้ hexane และ Dichloromethane อัตราส่วน 80 : 20 เป็นตัวชะ

14. เก็บสารผลิตภัณฑ์ ที่เป็นของแข็งสีเหลืองนี้ไว้ และนำมาทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยกระบวนการตกผลึก โดยใช้ระบบ Dist. Hexane: Dist. CHCl_3 ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ ที่บริสุทธิ์ (m.p. 209-210 °C) เป็นผลึกสีเหลือง (38 % yield)

การสังเคราะห์ Trithiophenohexadehydro[12]annulene โดยใช้ Triethylamine และ Dimethylformamide ขบวนการสังเคราะห์



ขบวนการสังเคราะห์

1. ใส่นสารละลาย 3,4-diiodothiophene 0.1679 g ใน dimethylformamide ลงใน 2- neck round bottom flask
2. เติม dichlorobis(triphenyl phosphine)palladium(II) 7 mol% cupper(I)iodide 14 mol% 0.0200 g
3. เติม dimethylformamide 3.75 ml และ triethylamine 1.25 ml
4. ทำการ degas ด้วย acetylene gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer gas bag (5 liter)
5. ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของ acetylene gas ซึ่งบรรจุอยู่ใน polymer gas bag (5 liter)
6. ตั้งปฏิกิริยาทิ้งไว้ 60 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำไปทำการสกัดต่อ
7. หยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมน้ำเย็นของ NH_4Cl 30 ml ลงใน round bottom flask
8. นำสารละลายใน flask มาถ่ายใส่ในกรวยสกัดแล้วสกัดด้วยเอทิลอะซิเตต 30 ml 3 ครั้ง
9. หลังจากนั้นให้ล้างชั้นสารละลายอินทรีย์ด้วยน้ำ 3 ครั้ง
10. นำชั้นสารละลายอินทรีย์มา Dry โดยเติม MgSO_4 ประมาณ 5 กรัม
11. ระเหยตัวทำละลายด้วยการ Evaporate โดยใช้เครื่อง Evaporator
12. นำส่วนสารอินทรีย์ที่เหลือมาผ่าน short column ของ alumina โดยใช้ dist. Hexane กับ Dichloromethane บริสุทธิ์ เป็นตัวชะจะได้สารละลายสีเหลืองแล้วนำไป Evaporate จน Solvent ระเหยไปหมด จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง ต่อจากนั้นให้นำไป Dry จนแห้งแล้วชั่งน้ำหนัก

13. นำ crude product ไปทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธี column chromatography ของ silica gel 60 และใช้ hexane และ Dichloromethane อัตราส่วน 70 : 30 เป็นตัวชะ
14. เก็บสารผลิตภัณฑ์ ที่เป็นของแข็งสีน้ำตาลนี้ไว้ และนำมาทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยกระบวนการตกผลึก โดยใช้ระบบ Dist. Hexane: Dist. CHCl_3 ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ ที่บริสุทธิ์ (m.p. $>250^\circ\text{C}$) เป็นผลึกสีน้ำตาลอ่อน (37 % yield).

บทที่ 4

ผลการทดลอง

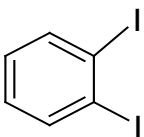
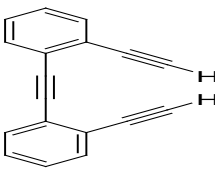
4.1 ข้อมูลจากการทดลอง

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลองสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลิน
โดยวิธี oligomerization^A ซึ่งทำการทดลองในขวดทดลอง

Entry	Starting material	HC≡CH	solvent	Time (hrs.)	Temp (° C)	%yields (%)
1	<i>O</i> – diiodobenzene	excess	DMF,NEt ₃	24	80.0	24.38
2	<i>O</i> – diiodobenzene	excess	DMF,NEt ₃	24	100.0	32.41
3	<i>O</i> - diiodobenzene	excess	DMF,NEt ₃	24	120.0	17.74

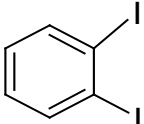
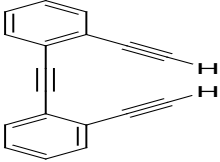
A : PPh₃ 30 mol%, CuI 30 mol%

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลิน
โดยวิธีการ Coupling^B ซึ่งทำการทดลองในขวดทดลอง

Entry	 (mmol)	 (mmol)	solvent	Time (hrs.)	Temp (° C)	%yields (%)
1	1.00	1.00	DMF	24	160.0	51.00

B : PPh₃ 20 mol%, CuI 10 mol%

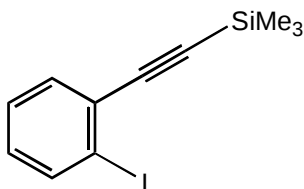
ตารางที่ 4.3 ผลการทดลองการสังเคราะห์ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลินด้วยเทคนิค
Copper tube reactor^B

Entry	 (mmol)	 (mmol)	solvent	Time (hrs.)	Temp (° C)	%yields (%)
1	0.35	0.35	DMF	24	120.0	37.49
2	1.00	1.00	DMF	24	120.0	56.72
3	5.00	5.00	DMF	24	120.0	64.51

B : PPh₃ 20 mol%, CuI 10 mol%

4.2 ข้อมูลโครงสร้างของสารโดยใช้เทคนิคทาง Spectroscopy

โครงสร้างของ 2-Iodo-1-trimethylsilylethynylbenzene



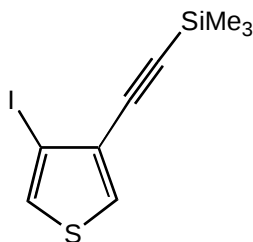
C₁₁H₁₃SiI (Yellow oil), b.p. 64-67 ° C, 5 mmHg; EI-MS (m/z) 300 (M⁺, 62), 285 (100), 173 (16),

143 (62); ¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 500 MHz) TM= 7.83 (*m*, 1H, H^d), 7.46 (*m*, 1H, H^a), 7.27 (*m*,

1H, H^b), 6.98 (*m*, 1H, H^c), 0.29 (*s*, 9H, Si-CH₃) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS, 125 MHz) TM=

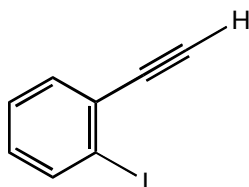
138.67, 132.70, 129.63, 129.51, 127.66, 106.50, 101.23, 98.97, 0.23 ppm.

โครงสร้างของ 4-Iodo-3-trimethylsilylethynylthiophene



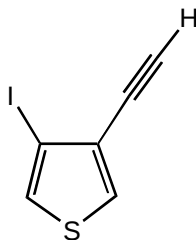
C_8H_7SiI (Yellow oil), b.p. 136-138 °C, 5 mmHg; EI-MS (m/z) 306 (M^+ , 98), 228 (100), 161 (4), 82 (19); 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$, 500 MHz) $TM = 7.44$ (m , 1H, $J = 3.8$ Hz, H^b), 7.27 (d , 1H, $J = 3.8$ Hz, H^a), 0.21 (s , 9H, Si-CH₃) ppm; ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$, 125 MHz) $TM = 129.92$, 123.06, 118.49, 103.69, 85.42, 83.61, 0.29 ppm.

โครงสร้างของ 2-Iodo-1-ethynylbenzene



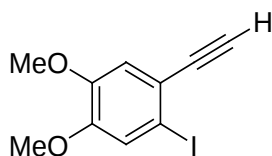
C_8H_5I (Red-brown oil), b.p. 65-68 °C, 5 mmHg; EI-MS (m/z) 228 (M^+ , 19), 135 (14), 119 (21), 88 (34), 86 (100), 69 (30), 51 (15); 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$, 500 MHz) $TM = 7.83$ (m , 1H, H^d), 7.39 (m , 1H, H^a), 7.29 (m , 1H, H^b), 7.02 (m , 1H, H^c), 3.39 (s , 1H, C≡CH) ppm; ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$, 125 MHz) $TM = 134.09$, 132.45, 129.98, 126.99, 125.56, 124.27, 81.89, 81.78 ppm.

โครงสร้างของ 4-Iodo-3-ethynylthiophene



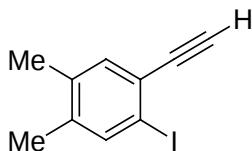
C_6H_3SI (Red-brown oil), b.p. 86-89 ° C, 5 mmHg; EI-MS (m/z) 234 (M^+ , 19), 182 (94), 101 (43), 75 (44); 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$, 500 MHz) $TM = 7.49$ (m , 1H, $J = 3.4$ Hz, H^b), 7.39 (d , 1H, $J = 3.4$ Hz, H^a), 3.55 (s , 1H, $-C\equiv CH$) ppm; ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$, 125 MHz) $TM = 130.17$, 128.90, 127.47, 83.69, 79.99, 78.61 ppm.

โครงสร้างของ 2-Ethynyl-1-iodo-4,5-dimethoxybenzene



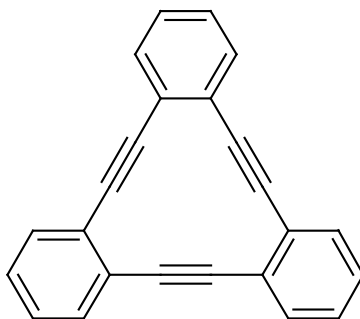
$C_{10}H_9IO_2$ (Colorless Crystals); yield: 40%; mp 109.5-110 °C; 1H NMR ($CDCl_3$) TM 7.21 (s , 1H), 6.99 (s , 1H), 3.88 (s , 3H), 3.86 (s , 3H), 3.31 (s , 1H); ^{13}C NMR (125MHz, $CDCl_3$) δ 150.01, 148.85, 120.88, 120.79, 115.41, 89.64, 85.30, 79.29, 56.16, 55.97; MS (EI): m/z (%) = 288 (100, M^+), 273 (19), 118 (49); HRMS (FAB): m/z calcd for $C_{10}H_9IO_2$: 287.9647; found 287.9646.

การหาโครงสร้างของ 2-Ethynyl-1-iodo-4,5-dimethylbenzene



$C_9H_{10}I$ (Colorless Crystals; yield: 45%; mp 72.5-73 °C, 1H NMR ($CDCl_3$) δ 7.60 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 3.31 (s, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.18 (s, 3H); ^{13}C NMR (125MHz, $CDCl_3$) δ 139.65, 139.40, 136.68, 134.29, 125.83, 96.60, 85.25, 79.78, 19.31, 19.17; MS (EI): m/z (%) = 256 (100, M^+), 129 (30), 128 (53); HRMS (FAB): m/z calcd for $C_9H_{10}I$: 255.9749; found 255.9750.

โครงสร้างของ Tribenzohexadehydro[12]annulene

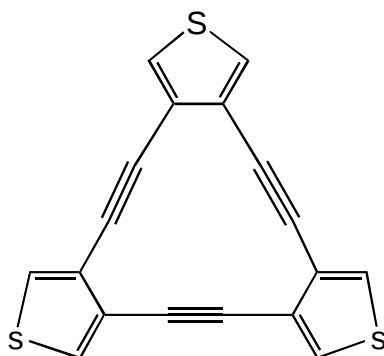


$C_{24}H_{12}$ (Light yellow crystals, m.p. 209-210 °C; EI-MS (m/z) = 300(M^+ , 50), 272(23), 97(50), 81(22), 69(46), 55(100); 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$, 500 MHz) δ 7.347 (m, AA'BB', 6H, H^a), 7.184 (m, AA'BB', 6H, H^b) ppm; ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$, 125 MHz) δ 131.98, 128.50, 126.67, 92.84 ppm; FT-IR(Nujol): ν = 3059(Ar-H, st), 2217 ($C\equiv C$, st) cm^{-1} ; UV-vis (THF) $\lambda_{max}(\epsilon)$ = 258.0 (20,000), 264.5 (30,000), 273.5 (97,000), 281.0 (87,200), 290.5 (252,000) nm; (cyclohexane) $\lambda_{max}(\epsilon)$ = 258.5

(20,000), 265.5 (30,000), 273.5 (97,000), 281.0 (83,000), 290.5 (252,000) nm; HRMS Calcd. for

C₂₄H₁₂: 300.3593; Found: 300.3597.

โครงสร้างของ Trithiophenohexadehydro[12]annulene



C₁₈H₆S₃ (Light brown crystals)); yield: 12 %; m.p. >250 °C; EI-MS (m/z) = 318(M⁺, 100); ¹H-NMR

(CDCl₃/TMS, 500 MHz) ^{7M} = 7.47 (s, 6H, H[□]) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS, 125 MHz) ^{7M} =

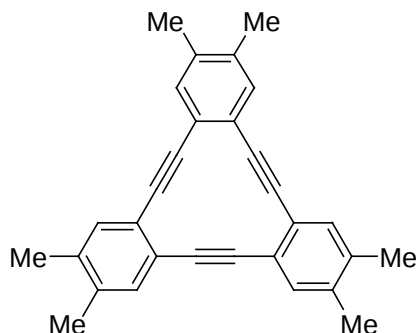
128.32, 125.22, 86.25 ppm; FT-IR(Nujol): ν = 3043 (Ar-H, st), 2248 (C≡C, st) cm⁻¹; UV-vis (THF)

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 264.0 (37,000), 270.0 (34,000), 279.0 (52,000) nm; (cyclohexane) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 264.5

(41,000), 271.0 (46,000), 280.0 (77,000), nm; HRMS Calcd. for C₁₈H₆S₃: 317.9631; Found:

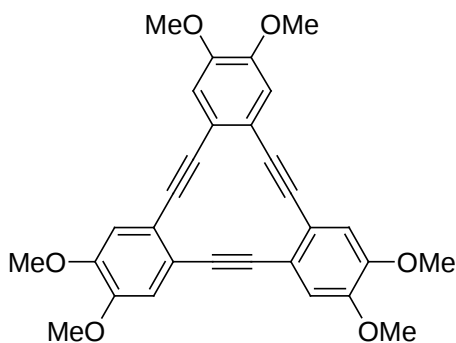
317.9665.

โครงสร้างของ Hexamethyltribenzohexadehydro[12]annulene



$C_{30}H_{24}$ (Yellow Crystals); yield: 34%; mp *ca.* 340 °C (decomp); 1H NMR (CD_2Cl_2) δ 2.21 (s, 18H), 7.10 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 19.70, 92.42, 124.29, 133.15, 138.22; MS (EI): m/z (%) = 384 (100, M^+), 192 (14); HRMS (EI): m/z calcd for $C_{30}H_{24}$: 384.1878; found 384.1832.

โครงสร้างของ Hexamethoxytribenzohexadehydro[12]annulene



$C_{30}H_{24}O_6$ (Yellow Crystals); yield: 4%; mp > 250 °C; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 6.74 (s, 6H), 3.87 (s, 18H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 149.06, 119.81, 113.78, 91.91, 55.89; MS (EI): m/z (%) = 480 (100, M^+), 335 (13), 281 (5); HRMS (FAB): m/z calcd for $C_{30}H_{24}O_6$: 480.1573; found 480.1573.

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากผลการศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารอัญรูปคาร์บอนโดยเทคนิคคอปเปอร์ทิวรีแอคเตอร์เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการก่อรูปของสารคาร์บอนอัลโลโทรป (Studies on the synthesis of hexadehydroannulene and its derivative by use Copper Tube Reactor apply for Carbon allotrope formation) พบว่า

1. เมื่อทดสอบโดยวิธี oligomerization ในขวดทดลองโดยใช้ ออร์โทไดโอไอโอดobenซีนกับกำมะถะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้น ใช้ไตรเอทิลลามีนเป็นตัวทำละลาย ไตรฟีนิลฟอสฟินเป็นลิแกนด์ คอปเปอร์(I)ไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80, 100, 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงซึ่งเป็นสภาวะที่ไม่รุนแรงมากนักพบว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์ ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร [12] แอโนลีนที่สูงสุดถึง 32.41 เปอร์เซ็นต์

2. เมื่อใช้วิธี Cross-coupling โดยพัฒนาการสังเคราะห์สารไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอโนลีน ด้วยเทคนิค Copper tube reactor โดยใช้ ออร์โทไดโอไอโอดobenซีน กับไดเอธิลไดฟีนิลอะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้น ใช้ไดเมทิลฟอมามายด์เป็นตัวทำละลาย ไตรฟีนิลฟอสฟินเป็นลิแกนด์ ใช้คอปเปอร์(I)ไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอโนลีนในเปอร์เซ็นต์ที่สูงกว่าการทดลองในขวดทดลอง

ดังนั้นเทคนิค Copper tube reactor สามารถพัฒนาการสังเคราะห์สาร ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร [12]แอโนลีนและสารอนุพันธ์ได้เป็นอย่างดี

ข้อเสนอแนะ

1. สามารถนำปฏิกิริยาอื่นๆที่สังเคราะห์ ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร [12] แอนนูลิน มาพัฒนาการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค Copper tube reactor ต่อไป
2. ควรมีการพัฒนาขนาด รูปร่างของ Copper tube reactor เพื่อเพิ่มปริมาตรในการทำปฏิกิริยา
3. ควรมีการพัฒนา tube reactor ของโลหะชนิดอื่นเพื่อช่วยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารอื่นๆ ของแต่ละปฏิกิริยา
4. ควรมีการเตรียมพร้อมก่อนปฏิบัติการทดลอง โดยทำการศึกษาถึงคุณสมบัติและอันตรายของสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยารวมทั้งอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

บรรณานุกรม

1. ชวัชชัย ศรีวิบูลย์. (2545) *เคมีวิเคราะห์* 2. พิมพ์ครั้งที่ 10 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง
2. วิจิตร เอื้อประเสริฐ. (2547) *คู่มือปฏิบัติการเคมีอินทรีย์*. พิมพ์ครั้งที่ 1 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. Iyoda, M; Sirinintasak, S; Vorasingha, A. *Copper-Mediated Simple and Efficient Synthesis of Tribenzohexadehydro[12]annulene and its Derivatives*. (2004), 192-0397.
4. Kirschning, A; Altwicker, C. *PASSflow Syntheses Using Functionalized Monolithic Polymer/Glass Composites in Flow-Through Microreactors*. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2001), 40, No. 21.
5. Sonogashira, K; Tohda, Y; Hagihara, N. *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*. *Tetrahedron Lett.* (1975), pp. 4467–4470.
6. Campbell, I.D; Eglinton, G; Henderson, W. *1,2,5,6,9,10-Tribenzocyclododeca-1,5,9-triene-3,7,11-triene and 1,2,5,6,9,10,13,14-tetrabenzocyclohexadeca-1,5,9,13-tetraene-3,7,11,15-tetrayne*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1966), pp. 87–89.
7. Staab, HA; Graf, F. *Zur konjugation in makrocyclischen bindungssystemen IV: synthese und eigenschaften von 1,2,5,6,9,10-tribenzo-cyclododeka-1,5,9-trien-3,7,11-trien^{*1}*. *Tetrahedron Lett.* (1966), pp. 751–757.
8. Huynh, C; Linstrumelle, G. *A short route to dehydro [12] annulenes*. *Tetrahedron* 44 (1988), pp. 6337–6344.
9. Takahashi, S; Kuroyama, Y; Sonogashira, K; Hagihara, N. *A Convenient Synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes*. *Synthesis* (1980), pp. 627–630.
10. Pal, M; Kundu, NG. *An improved procedure for the synthesis of substituted acetylenes from the reaction of acetylene gas with aryl iodides under palladium–copper catalysis*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1996), pp. 449–451.

11. Li, C-J; Slaven, WT; Banerjee, S. *Palladium catalysed polymerization of aryl diiodides with acetylene gas in aqueous medium: a novel synthesis of areneethynylene polymers and oligomers. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997), pp. 1569–1570.
12. Ferrara, JD; Djebli, A; Tessier-Youngs, C. *Synthesis and characterization of a silver(I) triflate sandwich complex of 1,2:5,6:9,10-tribenzocyclododeca-1,5,9-triene-3,7,11-triyne. The first example of a 12-membered macrocycle sandwich complex. J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), pp. 647–649
13. Crystal structure of graphite. Retrieved February 20, 2007, from <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite>
14. Copper data. Retrieved February 20, 2007, from <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/december/radio12-2.htm>
15. Best Conductors of Electricity. Retrieved February 20, 2007, from <http://www.superconductors.org/tyPE1.htm#BestCond>

ชื่อโครงการวิจัย "คุณลักษณะความสัมพันธ์ทางไฟฟ้า และ เคมีในสภาวะการเกิดเงาบางส่วนบนเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดสีย้อมไวแสง"

"Electrical and Chemical Characteristic under Partially Shaded of Dye Sensitized Solar Cell"

ปีงบประมาณ 2552

ภาคผนวก ก

ข้อมูลพื้นฐานของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ข้อมูลพื้นฐานของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. Triethylamine



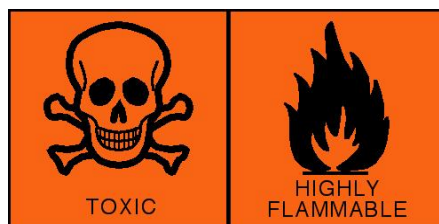
ชื่อพ้อง	:	N, N-diethylethanamine, TEN, di(ethylamino)ethane, Diethylaminoethane, ethanamine
สูตรโครงสร้าง	:	$(C_2H_5)_3N$
ลักษณะทางกายภาพ	:	เป็นของเหลวไม่มีสี มีกลิ่นเอมีนรุนแรง
จุดหลอมเหลว	:	-115 °C
จุดเดือด	:	89 °C
ความเสถียร	:	มีความเสถียร, ไวไฟสูง
ความเป็นพิษ	:	เป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจ ระบบทางเดินอาหาร ตับ กัดกร่อนผิวหนังและระบบประสาท
การป้องกัน	:	สวมแว่นตา ใส่ถุงมือและอยู่ในห้องที่มีอากาศถ่ายเทได้ดี

2. Dimethylformamide



ชื่อพ้อง	:	N, N-dimethylformamide, dimethylformamide, N-formyldimethylamine, DMF, U-4224, DMFA, NSC5356
สูตรโครงสร้าง	:	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
ลักษณะทางกายภาพ	:	เป็นของเหลวไม่มีสี มีกลิ่นแอมโมเนียเล็กน้อย
จุดหลอมเหลว	:	$-61\text{ }^{\circ}\text{C}$
จุดเดือด	:	$153\text{ }^{\circ}\text{C}$
ความเสถียร	:	มีความเสถียร
ความเป็นพิษ	:	เป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจ ระบบทางเดินอาหาร ระดับ 1 ถึงขั้นเสียชีวิตได้
การป้องกัน	:	สวมแว่นตา ใส่ถุงมือและอยู่ในห้องที่มีอากาศถ่ายเทได้ดี

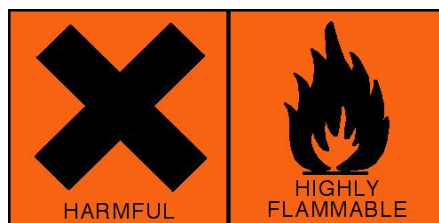
3. Benzene



ชื่อพ้อง	:	(6)annulene, benzin, benzol, benzole, benzolene, phene, phenyl hydride, pyrobenzole, coal naphtha
สูตรโครงสร้าง	:	C_6H_6
ลักษณะทางกายภาพ	:	เป็นของเหลวไม่มีสี

จุดหลอมเหลว	:	5.5 °C
จุดเดือด	:	80 °C
ความเสถียร	:	มีความเสถียร, ไวไฟสูง
ความเป็นพิษ	:	อันตรายระยะสั้น จะมีอาการคลื่นไส้ อาเจียน วิงเวียนศีรษะ มีอันตรายต่อผิวหนัง ส่วนในระยะยาว มีอันตรายต่อสายตาและ ผิวหนัง ตับ ไต ถึงขั้นเสียชีวิตได้
การป้องกัน	:	สวมแว่นตา ใส่ถุงมือและอยู่ในห้องที่มีอากาศถ่ายเทได้ดี

4. Hexane



ชื่อพ้อง	:	butyl ethylene, hex-1-ene
สูตรโครงสร้าง	:	C_6H_{12}
ลักษณะทางกายภาพ	:	เป็นของเหลวไม่มีสี
จุดหลอมเหลว	:	-140 °C ถึง -139 °C
จุดเดือด	:	62 °C ถึง 63 °C
ความเสถียร	:	มีความเสถียร, ไวไฟสูง
ความเป็นพิษ	:	มีอันตรายต่อปอด หากกลืนกินหรือสูดดมเข้าไป และเป็นอันตราย ต่อผิวหนังและตา
การป้องกัน	:	สวมแว่นตา ใส่ถุงมือและอยู่ในห้องที่มีอากาศถ่ายเทได้ดี

5. Toluene



ชื่อพ้อง	:	methylbenzene, phenylmethane, toluol, antisal 1A, CP 25, methacide, methylbenzol, NCI-C07272, RCRA waste number U220, tolu-sol
สูตรโครงสร้าง	:	C_7H_8
ลักษณะทางกายภาพ	:	เป็นของเหลวไม่มีสี กลิ่นคล้าย Benzene
จุดหลอมเหลว	:	$-93^{\circ}C$
จุดเดือด	:	$110.6^{\circ}C$
ความเสถียร	:	มีความเสถียร, ไวไฟสูง
ความเป็นพิษ	:	มีอันตรายต่อระบบการหายใจ ระบบทางเดินอาหาร และผิวหนัง
การป้องกัน	:	สวมแว่นตา ใส่ถุงมือและอยู่ในห้องที่มีอากาศถ่ายเทได้ดี

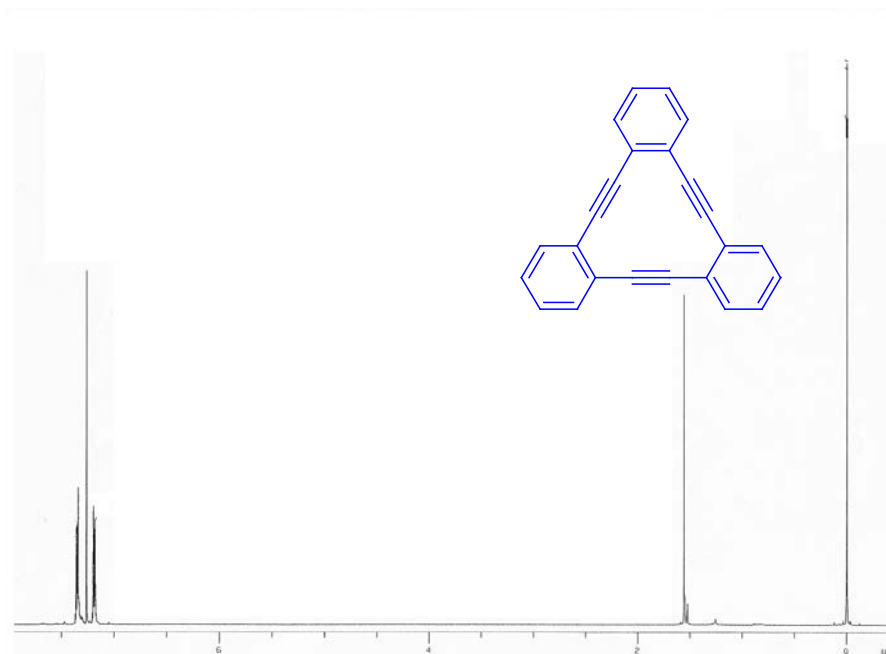
ชื่อโครงการวิจัย "คุณลักษณะความสัมพันธ์ทางไฟฟ้า และ เคมีในสภาวะการเกิดเงาบางส่วนบนเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดสีย้อมไวแสง"

"Electrical and Chemical Characteristic under Partially Shaded of Dye Sensitized Solar Cell"

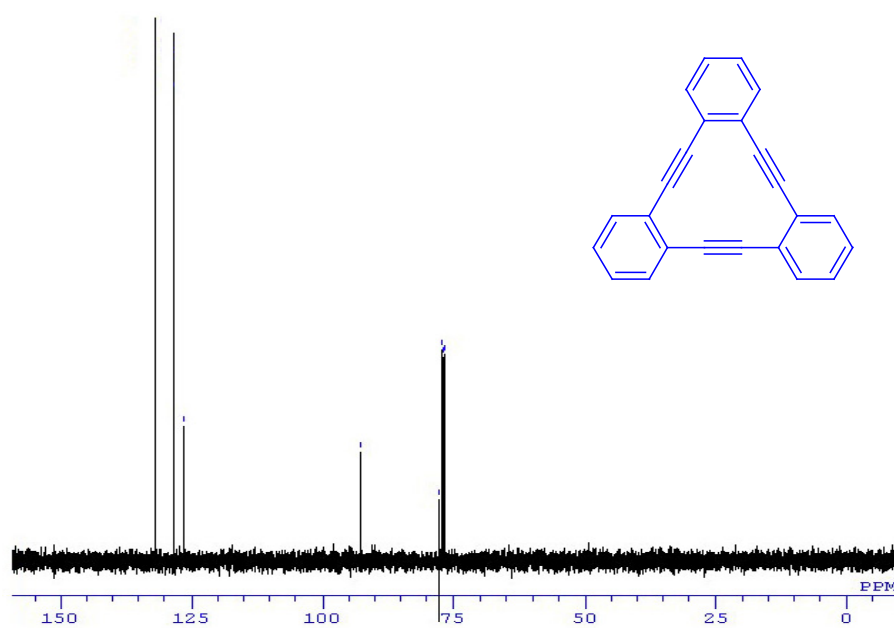
ปีงบประมาณ 2552

ภาคผนวก ข

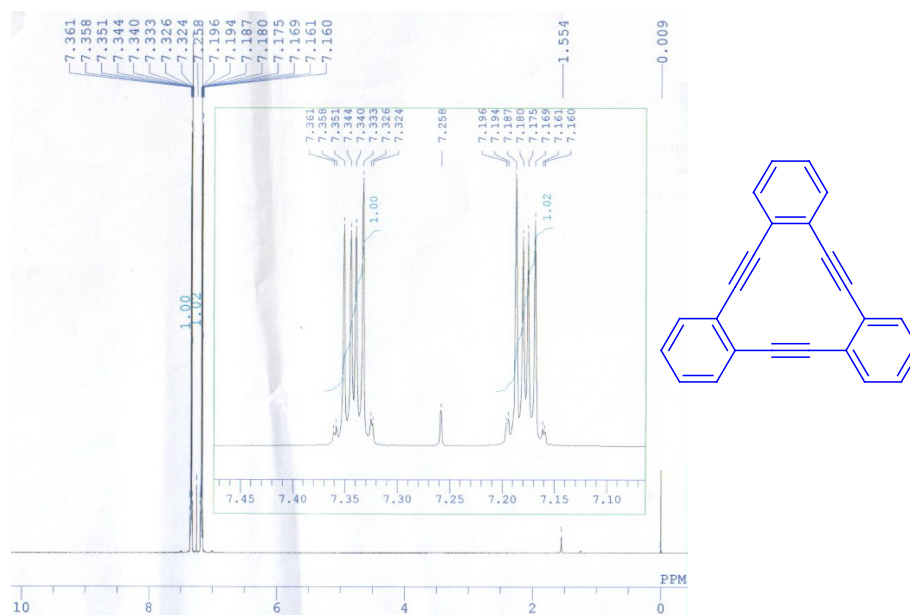
ข้อมูลทางสเปคโตรสโกปี



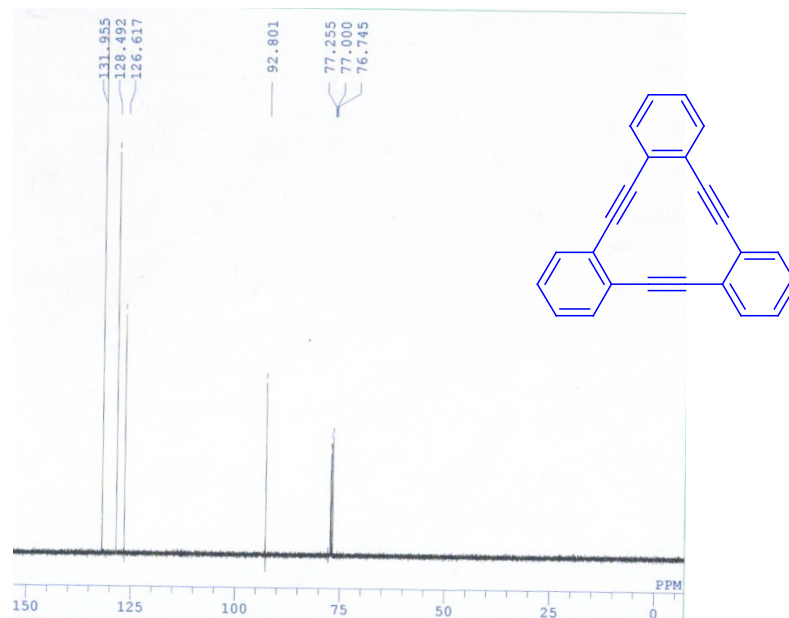
^1H NMR (500 MHz) of Tribenzohexadehydro[12]annulene in CDCl_3 . (ขวดทดลอง)



^{13}C NMR (125 MHz) of Tribenzohexadehydro[12]annulene in CDCl_3 . (ขวดทดลอง)



^1H NMR (500 MHz) of Tribenzohexadehydro[12]annulene in CDCl_3 . (คอปเปอร์ทีวีเรคเตอร์)



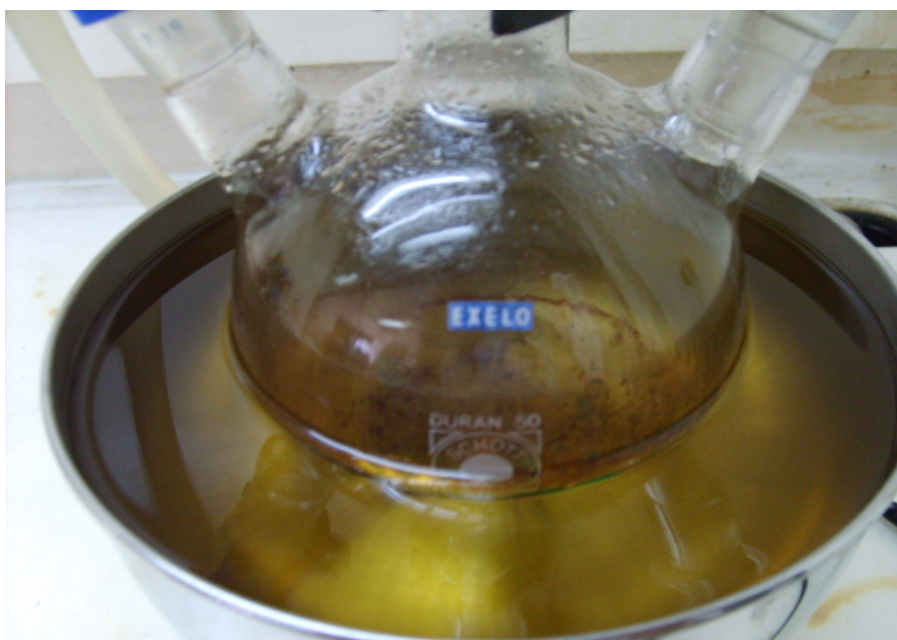
^{13}C NMR (125 MHz) of Tribenzohexadehydro[12]annulene in CDCl_3 . (คอปเปอร์ทีวีเรคเตอร์)

ภาคผนวก ก

รูปภาพการทดลอง



รูปที่ 1ค ชุดการทดลองตอนที่ 1 โดยวิธี oligomerlization



รูปที่ 2ค การสังเคราะห์ไตรเบนโซเฮกซะดีไฮโดร[12]แอนนูลีน



รูปที่ 3ค Copper tube ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4ค ภาชนะดักก๊าซบรรจุ Parafin oil



รูปที่ 5ก ชุดการทดลองตอนที่ 2 โดยเทคนิค Copper tube reactor



รูปที่ 5ค crude จากการสังเคราะห์



รูปที่ 6ก ขั้นตอนการทำสารให้บริสุทธิ์



รูปที่ 7ก ผลึกสารประกอบไตรเบนโซเฮกซะ[12]แอนนูลิน

ชื่อโครงการวิจัย "คุณลักษณะความสัมพันธ์ทางไฟฟ้า และ เคมีในสภาวะการเกิดเงาบางส่วนบนเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดสีย้อมไวแสง"

"Electrical and Chemical Characteristic under Partially Shaded of Dye Sensitized Solar Cell"

ปีงบประมาณ 2552

ภาคผนวก ง

ประวัติผู้ทำการวิจัย

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ	นายอนุสรณ์ วรสิงห์
วัน เดือน ปีเกิด	20 พฤศจิกายน พ.ศ. 2509
ที่อยู่ปัจจุบัน	69/53 ม.1 ตำบลวัดจันทร์ อำเภอเมือง จังหวัดนุโลก

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2523	ประกาศนียบัตรมัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนปฐวิกรณ์วิทยา
พ.ศ. 2525	ประกาศนียบัตรมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนบางกะปิ
พ.ศ. 2530	ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี มหาวิทยาลัยรามคำแหง
พ.ศ. 2538	ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีอินทรีย์ มหาวิทยาลัยมหิดล
พ.ศ. 2542	ปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาเคมีอินทรีย์ มหาวิทยาลัยโทริชิ ประเทศญี่ปุ่น
พ.ศ. 2544	ประกาศนียบัตรงานวิจัยหลังปริญญาเอก สาขาเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ มหาวิทยาลัยโทริชิ ประเทศญี่ปุ่น