



## โครงการ

# การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ      การสังเคราะห์และอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของคอปเปอร์(II)-ซาลেন-ไทโอฟีนคอนจูเกต

Synthesis and Electropolymerization of Copper(II)-salen-thiophene Conjugate

ชื่อนิสิต            นายอภิสิทธิ์ จงพาณิชย์กุล

ภาควิชา            เคมี

ปีการศึกษา        2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์และอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของคอปเปอร์(II)-ซาลิน-ไทโอฟีนคอนจูเกต

Synthesis and Electropolymerization of Copper(II)-salen-thiophene Conjugate

โดย

นายอภิสิทธิ์ จงพาณิชย์กุล

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

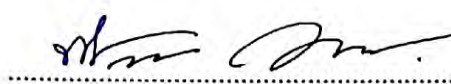
ปีการศึกษา 2559


โครงการ การสังเคราะห์และอิเล็กทรอนิกส์พอลิเมอร์ไฮดรอกซีของคอปเปอร์(II)-ซาเลน-ไทโอพีนคอนจูเกต  
โดย นายอภิสิทธิ์ จงพาณิชย์กุล

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. บัญชา พูลโกคา)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร. พิชณิตา ธรรมยงค์กิจ)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ เพ็ชรวนิช)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ

ดีมาก

ดี

พอใช้

ชื่อโครงการ                    การสังเคราะห์และอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของคอปเปอร์(II)-ซาเลน-ไทโอฟินคอนจูเกต  
ชื่อนิสิตในโครงการ        นายอภิสิทธิ์ จงพาณิชย์กุล                    เลขประจำตัว 563 31676 23  
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา        รองศาสตราจารย์ ดร. พัทธิตา ธรรมรงค์กิจ  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

### บทคัดย่อ

อนุพันธ์ของชิฟเบสเป็นอนุพันธ์ชนิดหนึ่งที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ งานวิจัยนี้มุ่งสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II) กับชิฟเบสที่มีหมู่แทนที่เป็นไทโอฟินและไปไทโอฟิน และการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันไปเป็นฟิล์มพอลิเมอร์บนแผ่นแก้วที่เคลือบด้วย indium tin oxide เพื่อการเร่งปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์สารประกอบเป้าหมายออกมาได้โดยมีร้อยละผลได้ในแต่ละขั้นตอนอยู่ในช่วง 59-89 อีกทั้งสารประกอบเป้าหมายทั้งสองสามารถเกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเรียบและเสถียรได้จากระบบที่มีแผ่นแก้วเคลือบ indium tin oxide แผ่นแพลทินัม เส้นลวดซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบควอไซ ตามลำดับ ศักย์ไฟฟ้าที่เลือกให้อยู่ในช่วง -200 ถึง 1300 มิลลิโวลต์ และ 0 ถึง 1500 มิลลิโวลต์ สำหรับอนุพันธ์ที่มีไทโอฟิน และไปไทโอฟินเป็นหมู่แทนที่ ตามลำดับ จึงถือว่าสารประกอบเป้าหมายทั้งสองนั้นเป็นสารที่มีความเป็นไปได้สำหรับการนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มทางเคมีไฟฟ้า และสามารถนำไปใช้ในการศึกษาการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไปได้

คำสำคัญ: ชิฟเบส, อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน, อิเล็กโทรเคมีรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์,

Project Title                    Synthesis and Electropolymerization of Copper(II)-salen-thiophene Conjugate  
Student name                    Mr. Apinut Chongphanitkul                    Student ID 563 31676 23  
Advisor name                    Associate Professor Patchanita Thamyongkit, Ph.D.  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2016

### Abstract

Schiff base derivatives have been widely researched as efficient catalysts. This study focuses on synthesis of copper(II) complexes with Schiff base bearing thienyl and bithiophenyl substituents, along with electropolymerization reaction to give polymer films on indium tin oxide coated glass substrates for catalytic electrochemical reduction of carbon dioxide. Results showed that the yield of each synthesis step was in a range of 59-89 percent. Moreover, the target compounds could be polymerized into smooth and stable films from a system consisting of the indium tin oxide coated glass substrate, a platinum plate and a Ag/AgCl wire as a working electrode, a counter electrode and a quasi-reference electrode, respectively. Applied potentials were in range of -200 to 1300 mV and 0 to 1500 mV for thienyl- and bithiophenyl-substituted derivatives, respectively. Therefore, it can be concluded that both target compounds are potential materials for electrochemical film formation and can be studied further as the catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide.

Keywords: Schiff base, electropolymerization, electrochemical reduction of carbon dioxide



## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ได้ให้ความรู้ คำปรึกษา ข้อคิดเห็น และข้อเสนอแนะต่างๆ ทำให้ผู้วิจัยได้นำข้อมูลเหล่านี้มาดำเนินงานและแก้ปัญหาต่างๆ รวมทั้ง ยังได้เรียนรู้เครื่องมือและเทคนิคใหม่ๆ ที่ไม่เคยเรียนในหลักสูตร

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. บัญชา พูลโกคา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ เพ็ญรวณิช ที่มาเป็นกรรมการในการสอบโครงการนี้

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้มอบทุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ เพื่อเป็นค่าใช้จ่ายในการจัดทำโครงการนี้

ขอขอบพระคุณ พี่ ๆ สมาชิกทุกคนในหน่วยปฏิบัติการวิจัย ที่ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์แก่ผู้วิจัย



## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย) .....	ค
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ) .....	ง
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ .....	ฉ
สารบัญรูป .....	ช
สารบัญแผนภาพ .....	ซ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 บทนำ .....	1
1.2 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	3
1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของโครงการ .....	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	5
บทที่ 2 วิธีการทดลอง .....	6
2.1 อุปกรณ์ในการทดลอง .....	6
2.2 การสังเคราะห์สารประกอบซัลไฟด์ .....	6
2.2 การศึกษาทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบซัลไฟด์ .....	9
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง .....	11
3.1 การสังเคราะห์ Cu-S1T .....	11
3.2 การสังเคราะห์ Cu-S2T .....	13
3.3 การสร้างฟิล์มของสารประกอบเป้าหมายด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชันทางเคมีไฟฟ้า .....	16
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง .....	18
เอกสารอ้างอิง .....	19
ภาคผนวก .....	21
ผลการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของสาร .....	21
ประวัติผู้วิจัย .....	31



สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1 โครงสร้างทั่วไปของซาเลนลิแกนด์ .....	2
รูปที่ 2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนซาเลนลิแกนด์ .....	2
รูปที่ 3 อนุพันธ์ของสารเชิงซ้อนซาเลนลิแกนด์เป้าหมาย .....	3
รูปที่ 4 ปฏิกิริยาควบนระหว่างซาลิซิลาลดีไฮด์และเอทิลีนไดเอมีน .....	3
รูปที่ 5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของอิเล็กโทรพอลิเมอร์เซชันของ Co(II)salen complex .....	4
รูปที่ 6 การเร่งปฏิกิริยารีดักชันของฮาโลแอลเคนด้วย Ni(II)salen complex .....	4
รูปที่ 7 สารเชิงซ้อนของซาเลนลิแกนด์ที่นำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้า .....	5
รูปที่ 8 เซลล์ไฟฟ้าสำหรับการศึกษสมบัติทางไฟฟ้า .....	9
รูปที่ 9 เซลล์ไฟฟ้าสำหรับการสร้างฟิล์มของสารประกอบซิปฟ์เบส .....	10
รูปที่ 10 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิด poly(Cu-S1T) .....	16
รูปที่ 11 UV-Vis Spectrum เปรียบเทียบระหว่าง Cu-S1T กับ poly(Cu-S1T) .....	16
รูปที่ 12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิด poly(Cu-S2T) .....	17
รูปที่ 13 UV-Vis Spectrum เปรียบเทียบระหว่าง Cu-S2T กับ poly(Cu-S2T) .....	17
รูปที่ 14 <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของ H1T .....	21
รูปที่ 15 <sup>13</sup> C-NMR spectrum ของ H1T .....	21
รูปที่ 16 <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของ H2T .....	22
รูปที่ 17 <sup>13</sup> C-NMR spectrum ของ H2T .....	22
รูปที่ 18 <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของ H <sub>2</sub> -S1T .....	23
รูปที่ 19 <sup>13</sup> C-NMR spectrum ของ H <sub>2</sub> -S1T .....	23
รูปที่ 20 mass spectrum ของ H <sub>2</sub> -S1T .....	24
รูปที่ 21 UV-Vis spectrum ของ H <sub>2</sub> -S1T .....	24
รูปที่ 22 <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของ H <sub>2</sub> -S2T .....	25
รูปที่ 23 <sup>13</sup> C-NMR spectrum ของ H <sub>2</sub> -S2T .....	25
รูปที่ 24 mass spectrum ของ H <sub>2</sub> -S2T .....	26
รูปที่ 25 UV-Vis spectrum ของ H <sub>2</sub> -S2T .....	26
รูปที่ 26 mass spectrum ของ Cu-S1T .....	27
รูปที่ 27 UV-Vis spectrum ของ Cu-S1T .....	27
รูปที่ 28 UV-Vis spectrum ของฟิล์ม poly(Cu-S1T) .....	28
รูปที่ 29 mass spectrum ของ Cu-S2T .....	28
รูปที่ 30 UV-Vis spectrum ของ Cu-S2T .....	29
รูปที่ 31 UV-Vis spectrum ของฟิล์ม poly(Cu-S2T) .....	29
รูปที่ 32 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Cu-S1T .....	30
รูปที่ 33 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Cu-S2T .....	30



## สารบัญแผนภาพ

หน้า

แผนภาพที่ 1 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบชิฟเบส Cu-S1T.....	11
แผนภาพที่ 2 กลไกการสังเคราะห์ H1T ด้วยปฏิกิริยา Suzuki coupling.....	12
แผนภาพที่ 3 กลไกการสังเคราะห์ H <sub>2</sub> -S1T ด้วยปฏิกิริยาควมแน่น.....	12
แผนภาพที่ 4 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบชิฟเบส Cu-S2T.....	14
แผนภาพที่ 5 กลไกการสังเคราะห์ H2T ด้วยปฏิกิริยา Suzuki coupling.....	14
แผนภาพที่ 6 กลไกการสังเคราะห์ H <sub>2</sub> -S2T ด้วยปฏิกิริยาควมแน่น.....	15



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำ

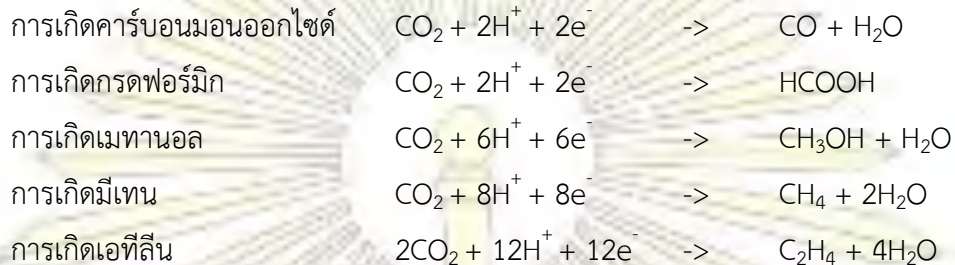
ในปัจจุบันประเทศไทยกำลังประสบกับปัญหาในด้านพลังงานมากขึ้น เนื่องจากอัตราในการใช้พลังงานนั้นเพิ่มขึ้นตามการเติบโตทางเศรษฐกิจ โดยน้ำมันสำเร็จรูปเป็นแหล่งของพลังงานที่ถูกนำมาใช้มากที่สุด<sup>1</sup> ซึ่งการนำน้ำมันสำเร็จรูปมาใช้เป็นพลังงาน จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>) สู่สิ่งแวดล้อมภายนอก ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ศึกษาวิธีการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่า คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ กรดฟอร์มิก เมทานอล และมีเทน<sup>2</sup> ซึ่งแนวทางหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมาก คือ การทำปฏิกิริยารีดักชันด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้าหรืออิเล็กโทร-เคมีรีดักชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเป็นสารเชิงซ้อนชนิดต่าง ๆ และหนึ่งในสารเชิงซ้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง คือ สารเชิงซ้อนของซาเลนลิแกนด์หรือชิฟฟ์เบส ที่มีคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลายชนิด อีกทั้งมีความสามารถในการจับกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดี<sup>3</sup> และสมบัติที่สำคัญที่สุด คือ สารประกอบชิฟฟ์เบสนั้นสามารถสังเคราะห์ให้เกิดโครงสร้างได้หลากหลาย<sup>4</sup> ทำให้สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติทางเคมีหรือทางเคมีไฟฟ้าได้ง่าย โดยอาศัยการเติมหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน และการเติมโลหะเข้าไป<sup>5</sup> ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารเชิงซ้อนชิฟฟ์เบสโดยมีหมู่แทนที่เป็นไทโอฟิน เพราะว่ามีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี<sup>6</sup> และคาดว่าจะส่งผลทำให้สารเชิงซ้อนชิฟฟ์เบสมีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่ดีขึ้น รวมถึงการนำมอนอเมอร์ของอนุพันธ์ของสารเชิงซ้อนชิฟฟ์เบสมาทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าแบบวิธีพันธึนในปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

#### 1.2 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และมีความจำเป็นต่อสิ่งมีชีวิตบนโลก โดยแหล่งทั่วไปที่จะพบคาร์บอนไดออกไซด์ได้มาก คือ ภูเขาไฟ บ่อน้ำพุร้อน น้ำบาดาล แม่น้ำ ธารน้ำแข็ง และอื่น ๆ หรือแม้กระทั่งในน้ำมันปิโตรเลียมและแก๊สธรรมชาติ นอกจากนี้คาร์บอนไดออกไซด์สามารถถูกสร้างขึ้นได้จากกระบวนการหายใจระดับเซลล์ของสิ่งมีชีวิต การย่อยสลายของสารอินทรีย์ กระบวนการหมักต่าง ๆ รวมถึงการเผาไหม้ของสารอินทรีย์<sup>7</sup> และในอดีตตั้งแต่การเริ่มต้นของปฏิวัติอุตสาหกรรมถึงปัจจุบันความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศกำลังเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ จากเผาป่าหรือถางป่าเพื่อสร้างพื้นที่เพื่อสร้างโรงงานทำอุตสาหกรรมต่าง ๆ รวมถึงกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมที่ขยายตัวอย่างรวดเร็วส่งผลให้เกิดเป็นภาวะโลกร้อนขึ้นมา

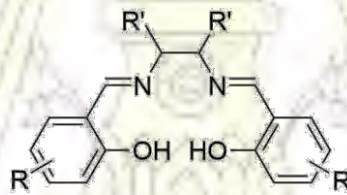


สำหรับการลดปริมาณและการนำคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์ การเลือกใช้กระบวนการอิเล็กโทรเคมีคอลรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นแนวทางหนึ่งที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งกระบวนการอิเล็กโทรเคมีคอลรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้น สามารถผลิตเชื้อเพลิงได้ โดยการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็น กรดฟอร์มิก (HCOOH), เมทานอล (CH<sub>3</sub>OH), เอทิลีน (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), มีเทน (CH<sub>4</sub>) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) โดยมีสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้<sup>8,9</sup>



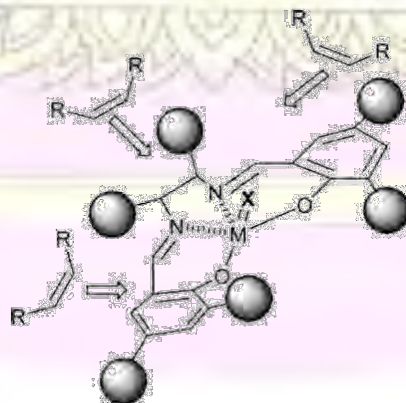
อย่างไรก็ตามกระบวนการอิเล็กโทรเคมีคอลรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นยังมีข้อเสียอยู่ คือ ต้องใช้พลังงานที่สูงพอสมควรเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ จึงมีการศึกษาและใช้สารเชิงซ้อนชนิดต่าง ๆ มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นการลดพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้เกิดปฏิกิริยา

สารประกอบชิฟฟ์เบสเป็นสารชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสารประกอบชิฟฟ์เบสที่เลือกมาใช้ในงานวิจัยนี้ คือ ซาเลนลิแกนด์ (Salen ligand) ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาคอนเดนซ์เซชันระหว่าง ไดเอมีน 1 หมู่กับ ฟีนอลที่มีคาร์บอนิลอยู่บนตำแหน่งออร์โท 2 หมู่ เกิดเป็นโครงสร้างเตตระเดนเตทลิแกนด์ดังในรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างทั่วไปของซาเลนลิแกนด์

โครงสร้างของซาเลนลิแกนด์ข้างต้นสามารถดัดแปลงเพื่อเปลี่ยนคุณสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และทางเคมีไฟฟ้าได้ โดยการเติมหมู่แทนที่บนตำแหน่งของไดเอมีน (ตำแหน่ง R') หรือการเติมหมู่แทนที่บนหมู่ฟีนอลทั้ง 2 ด้าน (ตำแหน่ง R)<sup>4</sup> หรือการเติมโลหะเพื่อให้เกิดเป็นสารเชิงซ้อนได้หลายชนิด<sup>10</sup> ซึ่งสารเชิงซ้อนของซาเลนลิแกนด์นั้นสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลายชนิด เช่น การย้ายหมู่ carbene nitrene หรือ oxene โดยการตรึงหมู่ที่ต้องการไว้แล้วจึงเกิดปฏิกิริยากับสารที่ต้องการ<sup>11</sup> ดังรูปที่ 2

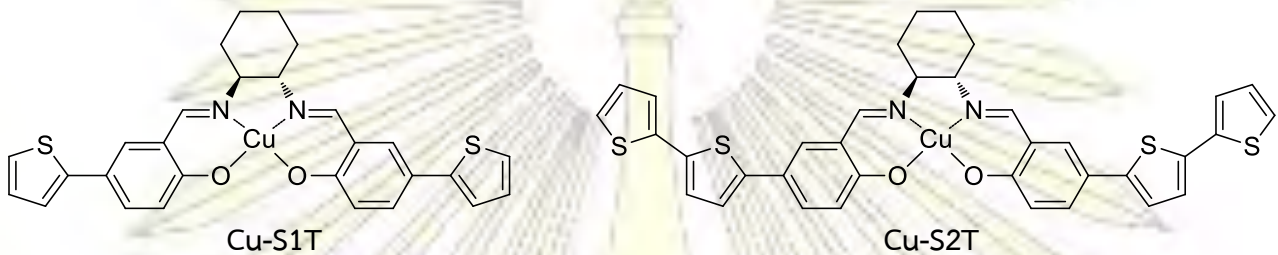


รูปที่ 2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนซาเลนลิแกนด์



งานวิจัยนี้จึงเลือกไทโอพีนมาเป็นหมู่แทนที่บนหมู่พีนอลทั้ง 2 ด้าน เพราะไทโอพีนเป็นสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกอะโรมาติก 5 เหลี่ยมสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นสารประกอบพอลิไทโอพีนซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ดีได้ง่าย<sup>6</sup> และเพื่อให้ได้สารประกอบที่สมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีไฟฟ้าที่ดี งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์เป็นสารประกอบเป้าหมาย เพราะ สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลายชนิด<sup>12-15</sup> รวมถึงมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในสารละลายอัลคาไลน์ที่ดี<sup>16,17</sup>

สารประกอบเป้าหมายสำหรับงานวิจัยนี้ ได้แก่ สารเชิงซ้อนซาลิเลนลิแกนด์กับคอปเปอร์ที่มีหมู่แทนที่เป็นไทโอพีน (Cu-S1T) และไปไทโอพีน (Cu-S2T) ในตำแหน่งพาราของหมู่พีนอลดังแสดงในรูปที่ 3

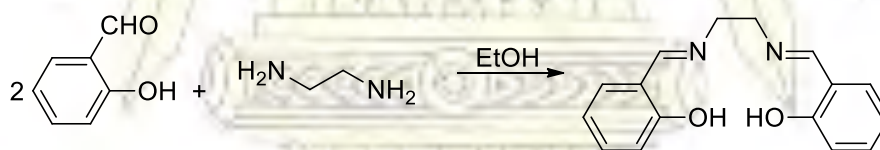


รูปที่ 3 อนุพันธ์ของสารเชิงซ้อนซาลิเลนลิแกนด์เป้าหมาย

สารเชิงซ้อนทั้ง 2 จะทำหน้าที่เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยทั้งมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ที่ได้จะถูกนำมาศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางกายภาพเชิงแสง และทางเคมีไฟฟ้า รวมทั้งประเมินเบื้องต้นถึงความเป็นไปได้ในการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป

### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปีค.ศ. 1950 Diehl และคณะ<sup>18</sup> ได้สังเคราะห์ซาลิเลนลิแกนด์อย่างง่ายด้วยการทำปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างซาลิ- ซาลิลาดีไฮด์และเอทีลีนไดเอมีนในเอทานอลร้อน (รูปที่ 4) โดยมีจำนวนร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสูงถึง 95 และมีความสามารถในการขนส่งออกซิเจนอีกด้วย

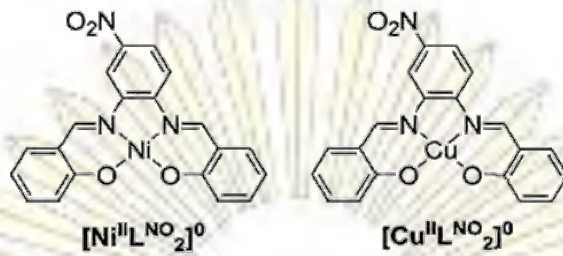


รูปที่ 4 ปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างซาลิซาลิลาดีไฮด์และเอทีลีนไดเอมีน





ในปีค.ศ. 2015 Singh และคณะ<sup>21</sup> ได้นำสารเชิงซ้อนของซาเลนลิแกนด์ดังแสดงในรูปที่ 7 ไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ได้เป็นผลิตภัณฑ์เป็น มีเทน อีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 7 สารเชิงซ้อนของซาเลนลิแกนด์ที่นำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้า

#### 1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของโครงการ

เพื่อสังเคราะห์มอนอเมอร์ และพอลิเมอร์ฐานซิปฟ์เบสเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้สารประกอบซิปฟ์เบสชนิดใหม่ และแนวทางในการพัฒนาสารประกอบชนิดนี้สำหรับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์



## บทที่ 2 วิธีการทดลอง

### 2.1 อุปกรณ์ในการทดลอง

สารเคมีในการทดลองทั้งหมดมีความบริสุทธิ์ในระดับ analytical grade และถูกใช้โดยไม่ผ่านกระบวนการใด หลังจากการซื้อ ยกเว้นหากระบุไว้ในวิธีการทดลอง

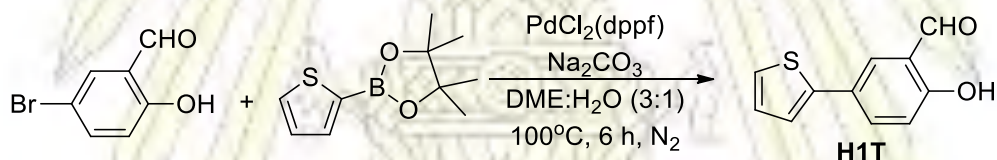
สเปกตรัม  $^1\text{H}$ -นิวเคลียสมิกเรโซแนนซ์ (NMR) (400 MHz) และ  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz) ถูกบันทึกโดยใช้  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย และ เคมีคอลชิฟท์ ( $\delta$ ) จะรายงานในหน่วยหนึ่งล้านส่วน (ppm) โดยอิงกับค่าเคมีคอลชิฟท์ของ  $\text{CHCl}_3$  ที่ 7.26 ppm สำหรับ  $^1\text{H}$ -NMR และ 77.0 ppm สำหรับ  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกโทรสโกปี และ Coupling constants ( $J$ ) จะถูกรายงานในหน่วย Hertz (Hz)

แมสสเปกตรัมได้จาก matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) แมสสเปกโทรเมตรีโดยใช้ dithranol เป็นเมทริกซ์

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิล (UV-Vis) ของสารละลายของสารเป้าหมายที่มีตัวทำละลายเป็น  $\text{CHCl}_3$  และฟิล์มของสารเป้าหมายบนกระจกใสได้มาโดยการวัดที่อุณหภูมิห้อง

### 2.2 การสังเคราะห์สารประกอบชิฟฟ์เบส

#### การสังเคราะห์ H1T

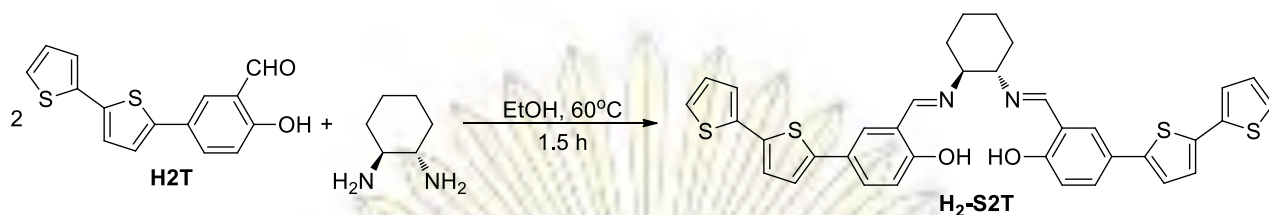


จากวิธีการสังเคราะห์ที่รายงานโดย Voituriez และคณะ<sup>10</sup> นำ 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde (0.395 กรัม, 1.97 มิลลิโมล), 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane (0.420 กรัม, 2.00 มิลลิโมล),  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (0.082 กรัม, 0.10 มิลลิโมล) และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.209 กรัม, 1.97 มิลลิโมล) ละลายในตัวละลายผสม dimethyl ether: $\text{H}_2\text{O}$  (3:1, 6 มิลลิลิตร) จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนในสารละลายเป็นเวลา 10 นาที และรีฟลักซ์ ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่น (15 มิลลิลิตร) ลงในสารละลาย และสกัดสารผสมด้วย  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ชั้นสารละลายอินทรีย์ถูกแยกออกและทำให้แห้งด้วยแมกนีเซียมซีลเฟต หลังจากการระเหยสารละลายที่ได้จนแห้ง ของแข็งผสมถูกนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี (ซิลิกา, hexanes: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 1:1) ได้ผลิตภัณฑ์ H1T เป็นของแข็งสีเหลือง (0.245 กรัม, 61%) จุดหลอมเหลว  $108\text{--}110^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$  7.00 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.06 (dd,  $J$  = 11.6, 7.2 Hz, 1H), 7.22 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 7.26 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.74 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 9.90 (s, 1H), 11.00 (s, 1H) (รูปที่ 14);  $^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta$  118.4, 120.7, 122.9, 124.7, 126.9, 128.2, 130.6, 134.7, 142.6, 161.0, 196.5 (รูปที่ 15) ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีอื่นได้มีรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง



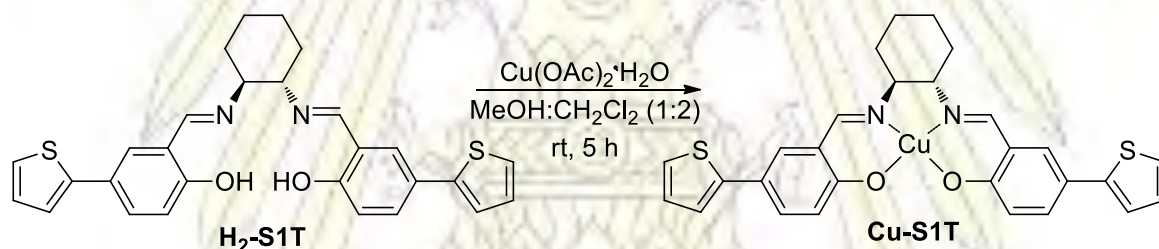


### การสังเคราะห์ H<sub>2</sub>-S2T



จากวิธีการสังเคราะห์ที่รายงานโดย Voituriez และคณะ<sup>10</sup> ค่อย ๆ หยดสารละลายของ H2T (0.288 กรัม, 1.01 มิลลิโมล) ใน EtOH (25 มิลลิลิตร) ลงใน (1S,2S)-cyclohexane-1,2-diamine (0.069 กรัม, 0.60 มิลลิโมล) จากนั้นรีฟลักซ์สารละลายที่ได้เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง และทิ้งให้ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง หลังจากการล้างตะกอนด้วย MeOH และ hexanes ได้ผลิตภัณฑ์ H<sub>2</sub>-S2T เป็นของแข็งสีส้มอ่อน (0.286 กรัม, 87%) จุดหลอมเหลว 241°C; <sup>1</sup>H-NMR δ 1.44-1.81 (m, 4H), 1.86-2.04 (m, 4H), 3.36 (s, 2H), 6.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.98-7.04 (m, *J* = 3.2 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.35 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 8.30 (s, 2H), 13.40 (s, 2H) (รูปที่ 22); <sup>13</sup>C-NMR δ 24.3, 33.2, 72.9, 117.7, 118.8, 122.8, 123.6, 124.3, 124.7, 125.4, 127.9, 128.7, 129.9, 135.9, 137.7, 142.7, 160.9, 164.69 (รูปที่ 23); MALDI-TOF-MS (dithranol) *m/z* (%): 650.646 (100) [*M*<sup>+</sup>]; calcd avg mass, 650.896 (*M*<sup>+</sup>; *M* = C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) (รูปที่ 23); λ<sub>abs</sub> 349 nm (รูปที่ 24)

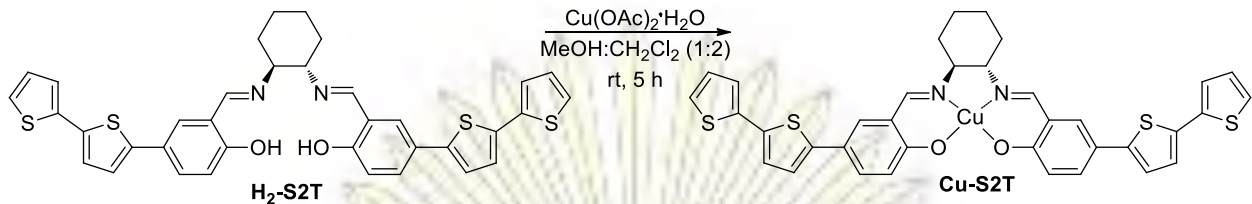
### การสังเคราะห์ Cu-S1T



จากวิธีการสังเคราะห์ที่รายงานโดย Park และคณะ<sup>22</sup> สารละลายของ Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.063 กรัม, 0.31 มิลลิโมล) ใน MeOH (5 มิลลิลิตร) ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายของ H<sub>2</sub>-S1T (0.126 กรัม, 0.26 มิลลิโมล) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นสกัดสารผสมของปฏิกิริยาด้วยสารละลาย NH<sub>4</sub>Cl อิมัตวในน้ำ ตามด้วยสารละลาย NaCl อิมัตวในน้ำ และระเหยตัวทำละลายออก หลังจากการล้างตะกอนด้วย MeOH และ hexanes ได้ผลิตภัณฑ์ Cu-S1T เป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้ม (0.099 กรัม, 70%) MALDI-TOF-MS (dithranol) *m/z* (%): 547.748 (100) [*M*<sup>+</sup>]; calcd avg mass, 548.178 (*M*<sup>+</sup>; *M* = C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) (รูปที่ 26); λ<sub>abs</sub> 276, 317 และ 394 nm (รูปที่ 27) ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีอื่นได้มีรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง



### การสังเคราะห์ Cu-S2T

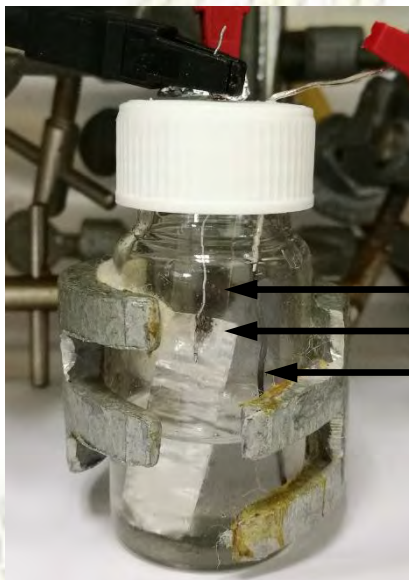


จากวิธีการสังเคราะห์ที่รายงานโดย Park และคณะ<sup>22</sup> สารละลายของ  $\text{Cu(OAc)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0.063 กรัม, 0.31 มิลลิโมล) ใน MeOH (5 มิลลิลิตร) ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายของ  $\text{H}_2\text{-S2T}$  (0.185 กรัม, 0.28 มิลลิโมล) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นสกัดสารผสมของปฏิกิริยาด้วยสารละลาย  $\text{NH}_4\text{Cl}$  อิมัตวโนน้ำ ตามด้วยสารละลาย NaCl อิมัตวโนน้ำ และระเหยตัวทำละลายออก หลังจากการล้างตะกอนด้วย MeOH และ hexanes ได้ผลิตภัณฑ์  $\text{Cu-S2T}$  เป็นของแข็งสีน้ำตาล (0.174 กรัม, 86%) MALDI-TOF-MS (dithranol)  $m/z$  (%): 711.954 (100) [ $\text{M}^+$ ]; calcd avg mass, 712.426 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{M} = \text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_4$ ) (รูปที่ 29);  $\lambda_{\text{abs}}$  360 nm (รูปที่ 30)

## 2.2 การศึกษาทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบชิฟเบส

### การหาช่วงศักย์ไฟฟ้าในการสร้างฟิล์มโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ขั้นตอนที่ 1 วัด potential window ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์ tetrabutylammonium hexafluorophosphate ( $n\text{BuNPF}_6$ ) ใน dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  โดยมีขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) เป็นแผ่นแก้วเคลือบ indium tin oxide (ITO) ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) เป็นแผ่นแพลทินัม และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบควอไซ (quasi-reference electrode) เป็นเส้นลวดซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 8



กระจกเคลือบ ITO (working electrode)  
 แผ่นแพลทินัม (counter electrode)  
 เส้นลวดซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (quasi-reference electrode)

รูปที่ 8 เซลล์ไฟฟ้าสำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

จากนั้นปรับภาวะด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0-1800 มิลลิโวลต์ โดยมีความเร็วในการสแกนอยู่ที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที เป็นจำนวน 3 รอบ

ขั้นตอนที่ 2 การหาช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการสร้างฟิล์ม จะทำการทดลองในทำนองเดียวกับขั้นตอนที่ 1 โดยละลายสารประกอบซิงค์เฟส **Cu-S1T** และ **Cu-S2T** ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.9 มิลลิโมลาร์ และ 0.03 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ และปรับภาวะด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นสแกนศักย์ไฟฟ้าของ **Cu-S1T** ในช่วง 0 ถึง 1500 มิลลิโวลต์ จำนวน 1 รอบ และสแกนศักย์ไฟฟ้าของ **Cu-S2T** ในช่วง 0 ถึง 1600 มิลลิโวลต์ จำนวน 1 รอบ

#### การสร้างฟิล์มของสารประกอบซิงค์เฟสโดยอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน

การสร้างฟิล์มของสารประกอบซิงค์เฟสโดยอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันจะทำการทดลองในทำนองเดียวกับขั้นตอนที่ 1 และ 2 โดยละลายสารประกอบซิงค์เฟส **Cu-S1T** และ **Cu-S2T** ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.9 มิลลิโมลาร์ และ 0.03 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ และปรับภาวะด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นสแกนศักย์ไฟฟ้าของ **Cu-S1T** ในช่วง -200 ถึง 1300 มิลลิโวลต์ จำนวน 10 รอบ และสแกนศักย์ไฟฟ้าของ **Cu-S2T** ในช่วง 0 ถึง 1500 มิลลิโวลต์ จำนวน 50 รอบ เซลล์ไฟฟ้าสำหรับการสร้างฟิล์มแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 เซลล์ไฟฟ้าสำหรับการสร้างฟิล์มของสารประกอบซิงค์เฟส



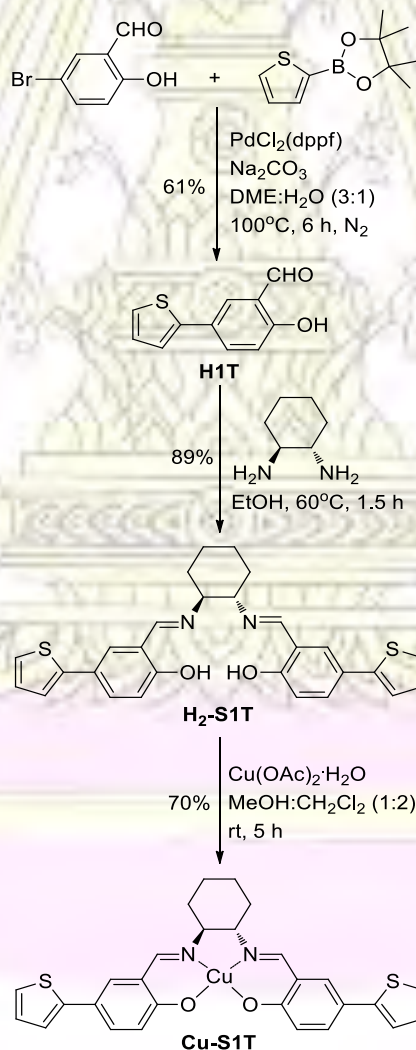
### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยชิ้นนี้เน้นไปที่การสังเคราะห์ การพิสูจน์เอกลักษณ์ และศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางกายภาพเชิงแสง ทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเป้าหมาย Cu-S1T และ Cu-S2T ที่มีหมู่แทนที่บนซาเลนลิแกนด์เป็นไทโอฟิน รวมถึงการสร้างฟิล์ม poly(Cu-S1T) และ poly(Cu-S2T) ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมีไฟฟ้า ดังนั้นในบทนี้จะเป็นการอภิปรายถึง 2 ส่วนแบ่งเป็น 1. การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเป้าหมาย และ 2. การสร้างฟิล์มด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมีไฟฟ้า โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

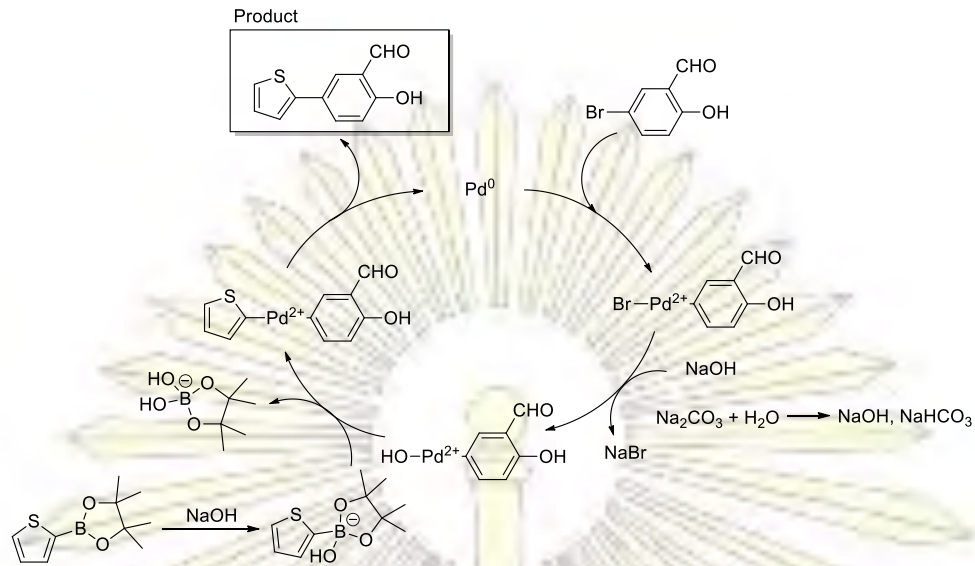
#### 3.1 การสังเคราะห์ Cu-S1T

การสังเคราะห์ในขั้นแรกเป็นการทำปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง 5-bromo-2-hydroxy benzaldehyde กับ 4, 4, 5, 5-tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1, 3 ,2-dioxaborolane โดยมี PdCl<sub>2</sub>(dppf) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>10</sup> ได้ H1T ที่มีร้อยละผลได้เท่ากับ 64 ดังแสดงในแผนภาพที่ 1 ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นตามแผนภาพที่ 2



แผนภาพที่ 1 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบซิงค์เบส Cu-S1T

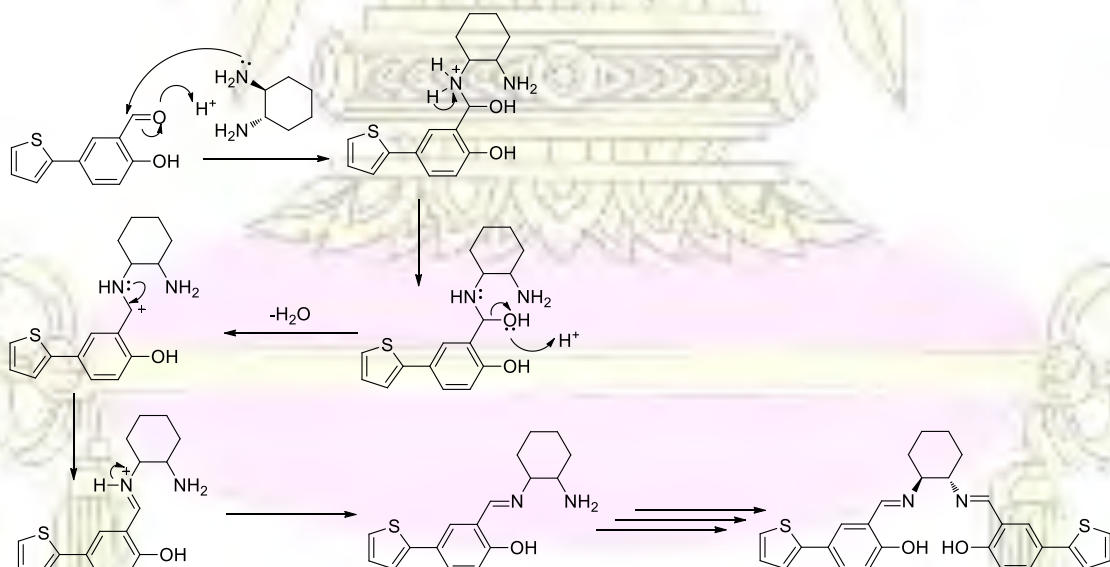




แผนภาพที่ 2 กลไกการสังเคราะห์ H1T ด้วยปฏิกิริยา Suzuki coupling

ซึ่งปฏิกิริยา Suzuki coupling นั้น คือ การแลกเปลี่ยนที่ระหว่างหมู่ halide กับ หมู่แอลคิลของ organoboronic acid<sup>23</sup> โดยในขั้นแรกของกลไก PdCl<sub>2</sub>(dppf) จะถูกเติมหมู่ halide และ aryl ลงไป หรือการเกิดปฏิกิริยา oxidative addition ต่อมาเบสจะทำการแทนที่หมู่ halide ซึ่งในขั้นถัดมาจะถูกแทนที่ด้วยหมู่ aryl ที่มาจาก organoboronic acid และสุดท้ายหมู่ aryl ทั้งสองหมู่ทำพันธะกันและหลุดออก หรือ เกิดปฏิกิริยา reductive elimination ได้เป็นผลิตภัณฑ์ H1T แต่จะเห็นว่าการทำปฏิกิริยามีผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่บริสุทธิ์เท่าที่ควรจึงมีการทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี ได้เป็นผลิตภัณฑ์ H1T ที่มีความบริสุทธิ์ และสามารถพิสูจน์ยืนยันเอกลักษณ์ของสารได้ด้วย <sup>1</sup>H-NMR สเปกโทรสโกปี โดยสัญญาณ multiplet ชั้นที่ 7.06-7.74 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนวงอะโรมาติกจำนวน 6 โปรตอน อีกทั้งสัญญาณ singlet ที่ 9.90 และ 11.00 ppm ซึ่งบ่งบอกถึงโปรตอน 1 โปรตอนบนหมู่ไฮดรอกซี และหมู่แอลดีไฮด์ตามลำดับ

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการทำให้ปฏิกิริยาควแน่นระหว่าง H1T กับ (1S,2S)-cyclohexane-1,2-diamine โดยผ่านกลไกการเกิดสารประกอบ imine ดังแผนภาพที่ 3



แผนภาพที่ 3 กลไกการสังเคราะห์ H<sub>2</sub>-S1T ด้วยปฏิกิริยาควแน่น

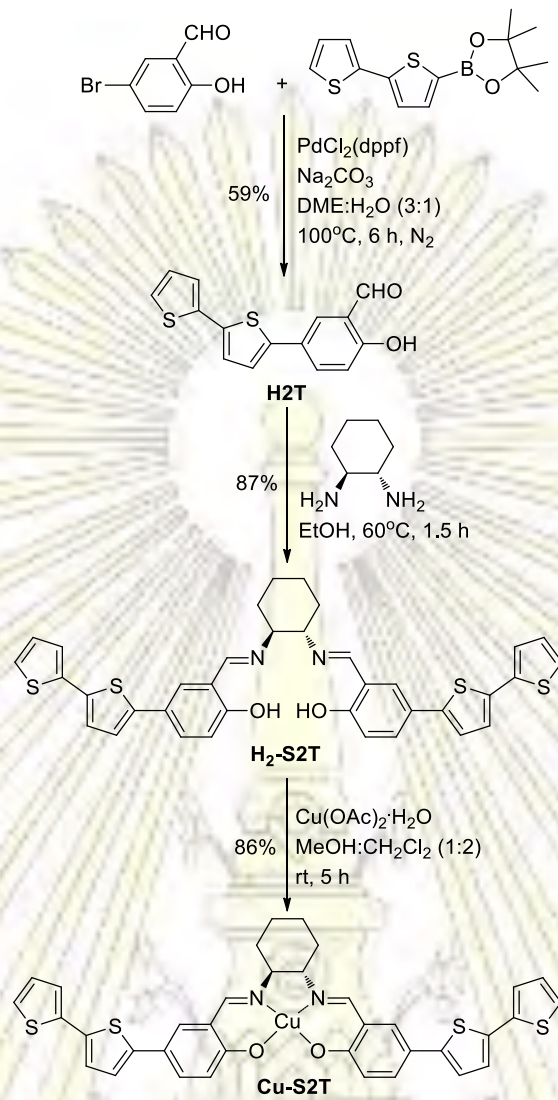
ได้  $H_2-S1T$  ที่มีร้อยละของผลได้เท่ากับ 89 และสามารถพิสูจน์ยืนยันเอกลักษณ์ของสารด้วย  $^1H-NMR$  สเปกโทรสโกปี โดยสัญญาณ multiplet ที่ 1.44-2.03 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนวงไซโคลเฮกเซน จำนวน 8 โปรตอน ยกเว้นตำแหน่งที่ต่อกับหมู่ imine จะขึ้นสัญญาณ singlet ที่ 3.35 ppm จำนวน 2 โปรตอน สัญญาณ multiplet ที่ 6.91-7.48 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนวงอะโรมาติกและไทโอเฟนจำนวน 12 โปรตอน อีกทั้งสัญญาณ singlet ที่ 8.30 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนหมู่ imine กับสัญญาณ singlet ที่ 13.38 ppm ซึ่งบ่งบอกถึงโปรตอนบนหมู่ไฮดรอกซี จำนวนอย่างละ 2 โปรตอน นอกจากนี้ผลจาก mass spectrometry แสดงพีกไอออนของโมเลกุลที่  $m/z$  486.586 ซึ่งยืนยันถึงการเกิดขึ้นจริงของ  $H_2-S1T$

ผลิตภัณฑ์เป้าหมาย  $Cu-S1T$  ได้มาจากการทำปฏิกิริยา copper-metallation ด้วยการผสม  $H_2-S1T$  กับ  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  ใน  $MeOH:CH_2Cl_2$  ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $Cu-S2T$  ที่มีร้อยละผลได้เท่ากับ 70 โดยสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร  $Cu-S1T$  ด้วย mass spectrometry แสดงพีกไอออนของโมเลกุลที่  $m/z$  547.748 และ UV-Vis spectrophotometry ซึ่งแสดงการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 276, 317 และ 394 nm

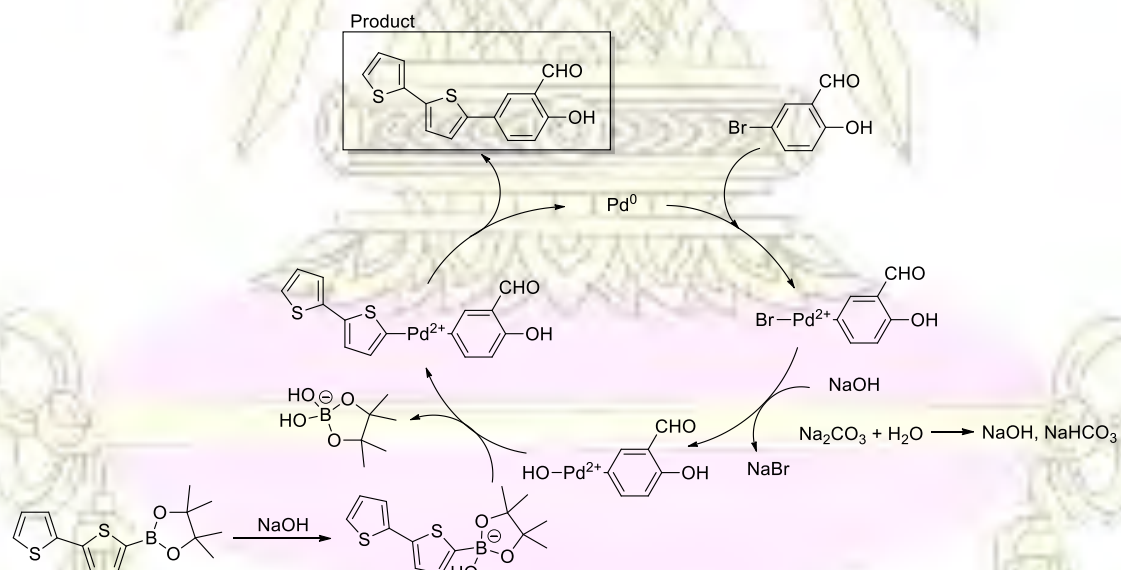
### 3.2 การสังเคราะห์ $Cu-S2T$

การสังเคราะห์  $Cu-S2T$  เริ่มต้นจากปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde กับ 2-([2,2'-bithiophen]-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane โดยมี  $PdCl_2(dppf)$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะเดียวกันกับการสังเคราะห์  $Cu-S1T$ <sup>10</sup> ได้  $H2T$  ที่มีร้อยละผลได้เท่ากับ 59 ดังแสดงในภาพแผนภาพที่ 4 ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นตามแผนภาพที่ 5





แผนภาพที่ 4 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบซิงค์ฟิเบส Cu-S2T

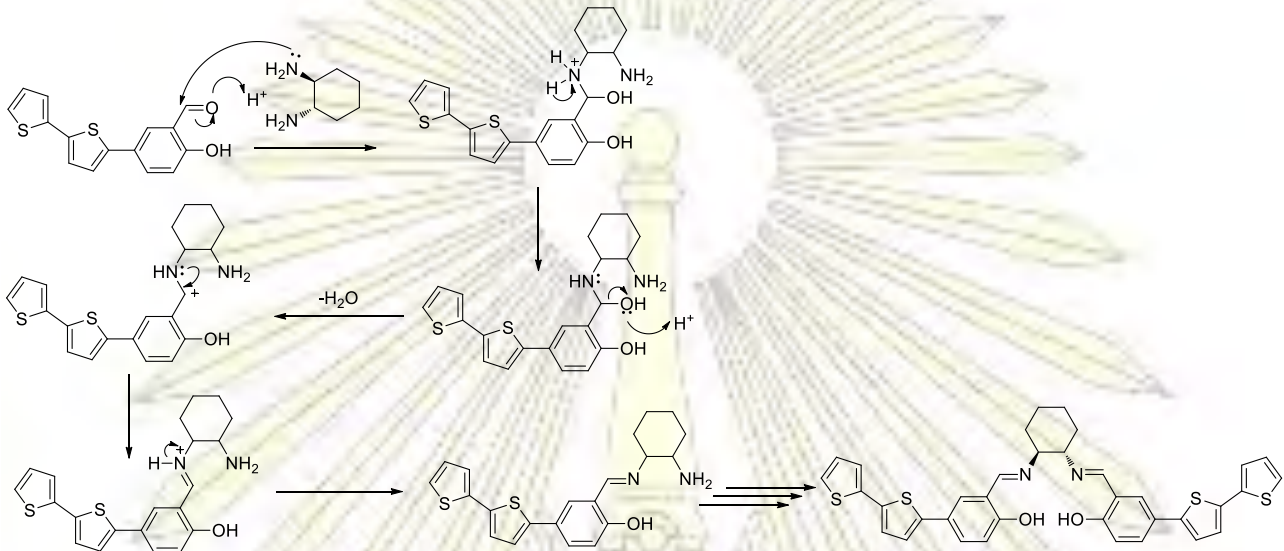


แผนภาพที่ 5 กลไกการสังเคราะห์ H2T ด้วยปฏิกิริยา Suzuki coupling



การเกิด H2T สามารถพิสูจน์ยืนยันเอกลักษณ์ของสารด้วย  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี โดยสัญญาณ multiplet ชั้นที่ 7.03-7.75 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนวงอะโรมาติกจำนวน 8 โปรตอน อีกทั้งสัญญาณ singlet ที่ 9.95 และ 11.01 ppm ซึ่งบ่งบอกถึงโปรตอน 1 โปรตอนบนหมู่ไฮดรอกซี และหมู่แอลดีไฮด์ ตามลำดับ

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการทำปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง H2T กับ (1S,2S)-cyclohexane-1,2-diamine โดยผ่านกลไกการเกิดสารประกอบ imine ดังแผนภาพที่ 6



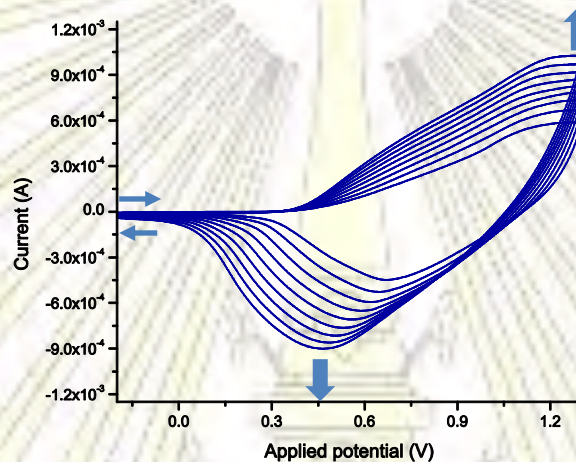
แผนภาพที่ 6 กลไกการสังเคราะห์ H<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>T ด้วยปฏิกิริยาควบแน่น

ได้ H<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>T ที่ร้อยละของผลได้เท่ากับ 87 และสามารถพิสูจน์ยืนยันเอกลักษณ์ของสารด้วย  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี โดยสัญญาณ multiplet ที่ 1.44-2.04 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนวงไซโคลเฮกเซน จำนวน 8 โปรตอน ยกเว้นตำแหน่งที่ต่อกับหมู่ imine จะขึ้นสัญญาณ singlet ที่ 3.36 ppm จำนวน 2 โปรตอน สัญญาณ multiplet ที่ 6.92-7.47 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนวงอะโรมาติกและไทโอเฟนจำนวน 16 โปรตอน อีกทั้งสัญญาณ singlet ที่ 8.30 ppm บ่งบอกถึงโปรตอนบนหมู่ imine กับสัญญาณ singlet ที่ 13.40 ppm ซึ่งบ่งบอกถึงโปรตอนบนหมู่ไฮดรอกซี จำนวนอย่างละ 2 โปรตอน นอกจากนี้ผลจาก mass spectrometry แสดงพีคไอออนของโมเลกุลที่ m/z 650.646 ซึ่งยืนยันถึงการเกิดขึ้นจริงของ H<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>T

ผลิตภัณฑ์เป้าหมาย Cu-S<sub>2</sub>T ได้มาจากการทำปฏิกิริยา copper-metallation ด้วยการผสม H<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>T กับ Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ใน MeOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็น Cu-S<sub>2</sub>T ที่ร้อยละผลได้เท่ากับ 89 โดยสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร Cu-S<sub>2</sub>T ด้วย mass spectrometry แสดงพีคไอออนของโมเลกุลที่ m/z 711.954 และ UV-Vis spectrophotometry ซึ่งแสดงการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 nm

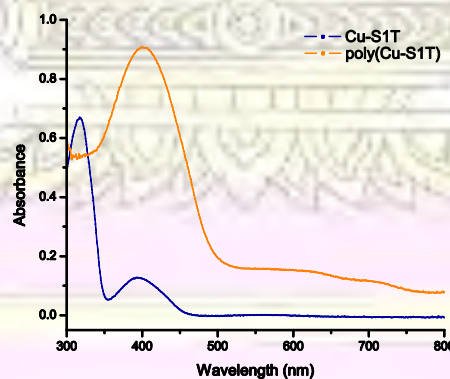
### 3.3 การสร้างฟิล์มของสารประกอบเป้าหมายด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมีไฟฟ้า

ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมีไฟฟ้าของ Cu-S1T ทำได้โดยละลายสารประกอบซัลไฟด์ Cu-S1T ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.9 มิลลิโมลาร์ และปรับภาวะด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Cu-S1T (รูปที่ 31, ภาคผนวก) พบว่าช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการสร้างฟิล์มคือช่วง -200 ถึง 1300 มิลลิโวลต์ ดังนั้นในการทดลองจึงทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วงดังกล่าว จำนวน 10 รอบ ซึ่งพบว่ามีฟิสิกออกซิเดชันที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า 1200 มิลลิโวลต์ และมีการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าในช่วงนี้เมื่อจำนวนสแกนที่เพิ่มสูงขึ้น การเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการเกิดฟิล์มพอลิเมอร์ของ Cu-S1T (poly(Cu-S1T)) ที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าทำงานที่มากขึ้นเรื่อย ๆ ดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิด poly(Cu-S1T)

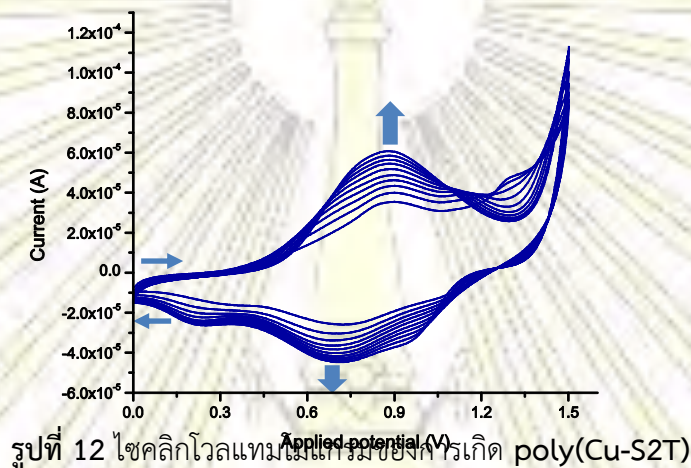
จากการสังเกต ฟิล์มของ poly(Cu-S1T) ที่ได้มีลักษณะค่อนข้างเรียบ มีสีเขียวใส เมื่อนำมาทดสอบด้วย UV-Vis spectrophotometry พบว่ามีฟิสิกของการดูดกลืนแสงที่กว้างที่ 401 nm ซึ่งใกล้เคียงกับการดูดกลืนแสงสูงสุดของ Cu-S1T แต่ฟิสิกที่กว้างกว่าซึ่งอาจเกิดจากการซ้อนกันหรือการรวมกลุ่มกันของโมเลกุล (aggregation) (รูปที่ 11) และเมื่อเวลาผ่านไป 1 เดือน สีและลักษณะของฟิล์มยังคงเดิม แสดงให้เห็นถึงความเสถียรของฟิล์มในระดับที่น่าพอใจ



รูปที่ 11 UV-Vis Spectrum เปรียบเทียบระหว่าง Cu-S1T กับ poly(Cu-S1T)

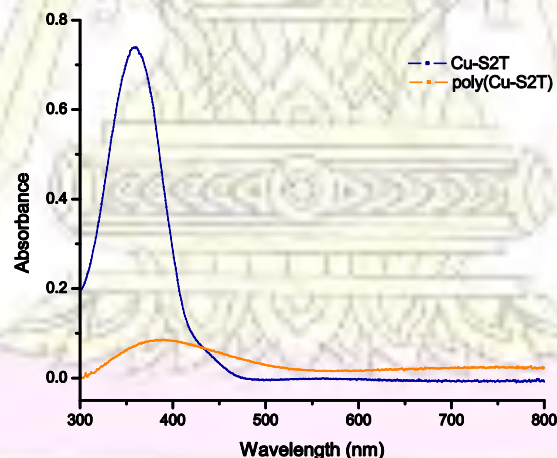


ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมีไฟฟ้าของ Cu-S2T ทำได้โดยละลายสารประกอบซัลไฟเฟส Cu-S2T ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.03 มิลลิโมลาร์ เนื่องจาก Cu-S2T มีความสามารถในการละลายที่ต่ำ จากนั้นทำการปรับภาวะด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Cu-S2T (รูปที่ 32, ภาคผนวก) พบว่าช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการสร้างฟิล์มคือช่วง 0 ถึง 1500 มิลลิโวลต์ ดังนั้นในการทดลองจึงทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วงดังกล่าว จำนวน 50 รอบ เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาเหมาะสมเพียงพอ ซึ่งพบว่ามีฟีกออกซิเดชันในช่วงศักย์ไฟฟ้า 900 มิลลิโวลต์ และมีการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าในช่วงนี้เมื่อจำนวนสแกนที่เพิ่มสูงขึ้น การเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการเกิดฟิล์มพอลิเมอร์ของ Cu-S2T (poly(Cu-S2T)) ที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าทำงานที่มากขึ้นเรื่อย ๆ ดังรูปที่ 12



รูปที่ 12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิด poly(Cu-S2T)

จากการสังเกต ฟิล์มของ poly(Cu-S2T) ที่ได้มีลักษณะค่อนข้างเรียบ มีสีเขียวใส เมื่อนำมาทดสอบด้วย UV-Vis spectrophotometry พบว่ามีฟีกของการดูดกลืนแสงที่กว้างที่ 391 nm ซึ่งใกล้เคียงกับการดูดกลืนแสงสูงสุดของ Cu-S2T แต่ฟีกลักษณะที่กว้างกว่าซึ่งอาจเกิดจากการซ้อนกันหรือการรวมกลุ่มกันของโมเลกุล (รูปที่ 13) และเมื่อเวลาผ่านไป 1 เดือน สีและลักษณะของฟิล์มยังคงเดิม แสดงให้เห็นถึงความเสถียรของฟิล์มในระดับที่น่าพอใจ



รูปที่ 13 UV-Vis Spectrum เปรียบเทียบระหว่าง Cu-S2T กับ poly(Cu-S2T)

จากการเปรียบเทียบทั้ง 2 ผลการทดลอง จะเห็นได้ว่าการเกิด poly(Cu-S2T) นั้น ใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่ต่ำกว่า poly(Cu-S1T) แสดงให้เห็นถึงข้อดีของ Cu-S2T ที่ใช้พลังงานน้อยในการเกิดฟิล์ม ซึ่งอาจเป็นอุปสรรคในการเตรียมฟิล์มของพอลิเมอร์ที่หนา แต่ Cu-S2T นั้นยังมีข้อจำกัดในเรื่องของการละลายที่ต่ำ



## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์คอปเปอร์(II)-ซาเลน-ไทโอฟีนมोनอเมอร์เป้าหมายได้สำเร็จจากปฏิกิริยา Suzuki coupling ปฏิกิริยาควบแน่น และปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu(II) โดยสามารถพิสูจน์ยืนยันเอกลักษณ์ของสารเป้าหมายได้ด้วย  $^1\text{H-NMR}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปี mass spectrometry และ UV-Vis spectrophotometry และสามารถพัฒนาภาวะสำหรับการทำอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของคอปเปอร์(II)-ซาเลน-ไทโอฟีนคอนจูเกตดังกล่าวได้ โดยพอลิเมอร์ที่ได้แสดงสมบัติการดูดกลืนแสงที่สอดคล้องกับมอนอเมอร์ตั้งต้น และมีลักษณะเป็นฟิล์มที่เรียบและบาง เหมาะสมกับการนำไปศึกษาต่อถึงประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนและความสามารถในการจับและเปลี่ยนรูปคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป



## เอกสารอ้างอิง

1. ศูนย์สารสนเทศข้อมูลพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน: สถานการณ์พลังงานของประเทศไทย มกราคม-สิงหาคม 2559. [http://www.dede.go.th/download/state\\_59/frontpage\\_jan\\_aug59.pdf](http://www.dede.go.th/download/state_59/frontpage_jan_aug59.pdf) (accessed Nov 12, 2016)
2. Hollander, J.; Spialter, L. The Reduction of Carbon Dioxide. *J. Chem. Educ.* **1958**, *35*(9), 446-449.
3. Surya, S.; Bedika, P.; Chandan, M.; Anil V. Salen Ligand Complexes as Electrocatalysts for Direct Electrochemical Reduction of Gaseous Carbon Dioxide to Value Added Products. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3581-3589
4. Cheng, J.; Wei, K.; Ma, X.; Zhou, X.; Xiang, H. Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen-type Schiff bases. *J. Phys. Chem.* **2013**, *117*(32), 16552-16563.
5. Uysal, S.; Koc, Z. E. Synthesis and Characterization of Dopamine Substitute Tripodal Trinuclear [(salen/salophen/salpropen)M] (M = Cr(III), Mn(III), Fe(III) ions) Capped S-triazine Complexes: Investigation of Their Thermal and Magnetic Properties. *J. Mol. Struct.*, **2016**, *1109*, 119-126.
6. Heeger, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*(3), 681-700.
7. Health Protection Agency: Carbon Dioxide General information [https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/341404/hpa\\_Carbon\\_Dioxide\\_General\\_Information\\_v1.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/341404/hpa_Carbon_Dioxide_General_Information_v1.pdf) (accessed Jan 28, 2017)
8. Centi, G.; Perathoner, S. Opportunities and Prospects in The Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Fuels. *Catal. Today.* **2009**, *148*, 191-205.
9. Aaron, M. A.; John, E. B.; Andrew, B. B.; Holger, D.; Daniel, L. D.; Michel, D.; James, G. F.; Etsuko F.; Russ, H.; Paul, J. A. K.; Cheryl A. K.; Robert, H. M.; Charles, H. F. P.; Archie, R. P.; Stephen, W. R.; Thomas, B. R.; Joost, N. H. R.; Lance, C. S.; Rudolf K. T.; and Grover, L. W. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO<sub>2</sub> Fixation. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 6621-6658.
10. Voituriez, A.; Mellah, M.; and Schulz, E. Design and Electropolymerization of New Chiral Thiophene-Salen Complexes. *Synth. Met.* **2006**, *156*(2-4), 166-175.
11. Pier, G. C. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
12. Mirica, L. M.; Xavier, O.; Stack, T. D. P. Structure and spectroscopy of Copper-Dioxygen Complexes. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013-1045.
13. Taki, M.; Itoh, S.; Fukuzumi, S. Fine-Tuning of Copper(I)-Dioxygen Reactivity by 2-(2-Pyridyl)ethylamine Bidentate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6203-6204.
14. Cramer, C. J.; Tolman, W. B. Mononuclear Cu-O<sub>2</sub> Complexes: Geometries, Spectroscopic Properties, Electronic Structures, and Reactivity. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601-608.



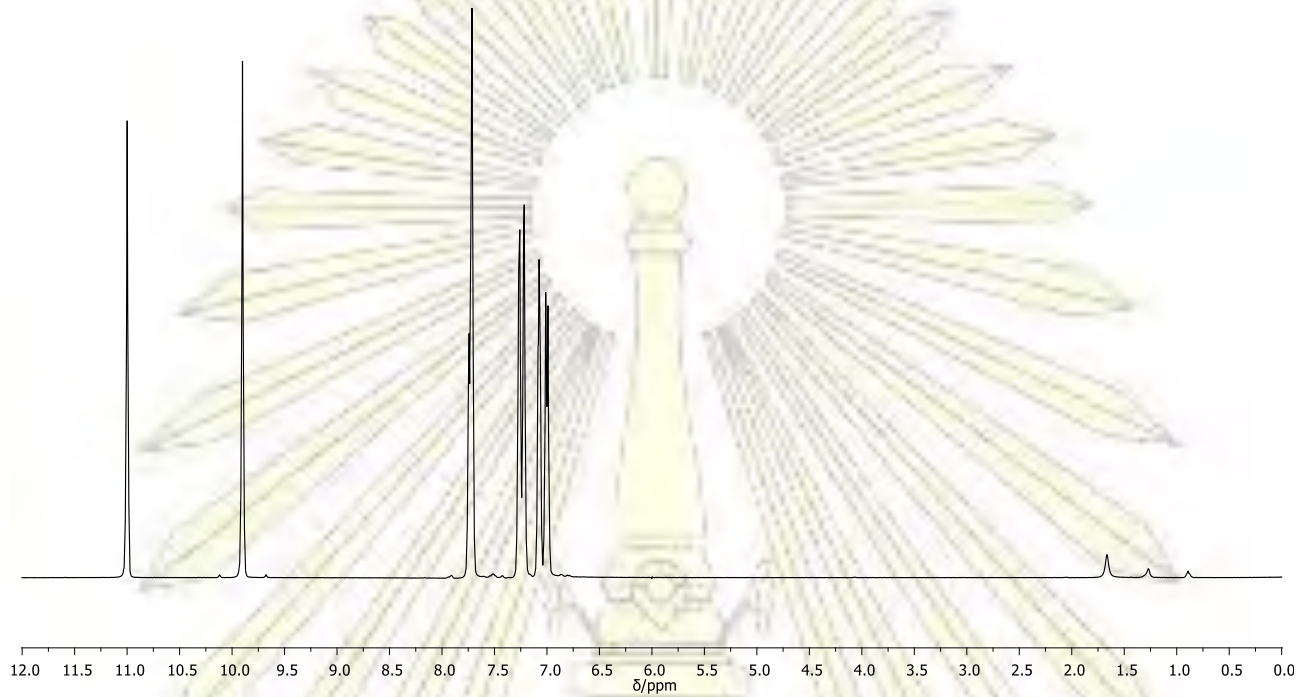
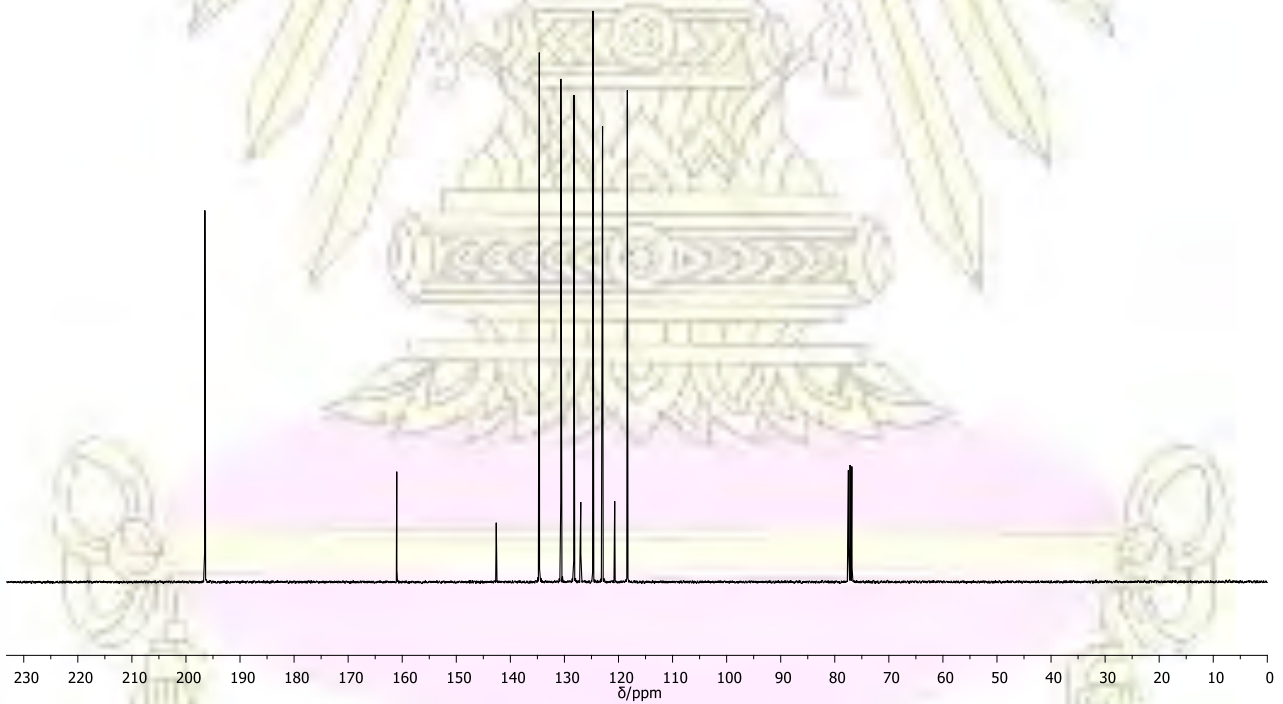
15. Kang, P.; Bobyr, E.; Dustman, J.; Hodgson, K. O.; Hedman, B.; Solomon, E. I.; Stack, T. D. P. Bis( $\mu$ -oxo) Dicopper(III) Species of the Simplest Peralkylated Diamine: Enhanced Reactivity toward Exogenous Substrates. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11030–11038.
16. Zhang, M. T.; Chen, Z. F.; Kang, P.; Meyer, T. J. Electrocatalytic Water Oxidation with a Copper(II) Polypeptide Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2048–2051.
17. Barnett, S. M.; Goldberg, K. I.; Mayer, J. M. A Soluble Copper–Bipyridine Water-Oxidation Electrocatalyst. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 498–502.
18. Diehl, H.; Hach, C. C.; Bis(N,N'-disalicylaethylenediamine)- $\mu$ -aquadicobalt(II). *Inorg. syn.* **1950**, *3*, 196–201.
19. Bedioui, F.; Labbe, E.; Gutierrez-Granados, S.; Devynck, J. Electrooxidative Polymerization of Cobalt, Nickel and Manganese Salen [Salen = Ethylenebis(salicyldiiminato)] Complexes in Acetonitrile Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *301(1-2)*, 267–74.
20. Dahm, C. E.; Peters, D.G. Catalytic Reduction of  $\alpha,\omega$ -Dihaloalkanes with Nickel(I) Salen as a Homogeneous-Phase and Polymer-bound Mediator. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *406(1-2)*, 119–129.
21. Singh, S.; Phukan, B.; Mukherjee, C.; Verma, A. Salen Ligand Complexes as Electrocatalysts for Direct Electrochemical Reduction of Gaseous Carbon Dioxide to Value Added Products. *RSC Adv.* **2015**, *5(5)*, 3581–3589.
22. Park, J.; Lang, K.; Abboud, K. A.; Hong, S. Self-Assembled Dinuclear Cobalt(II)-Salen Catalyst Through Hydrogen-Bonding and Its Application to Enantioselective Nitro-Aldol (Henry) Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130(49)*, 16484–16485.
23. Organic Chemistry Portal:Suzuki Coupling. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/suzuki-coupling.shtml> (accessed Mar 20, 2017)



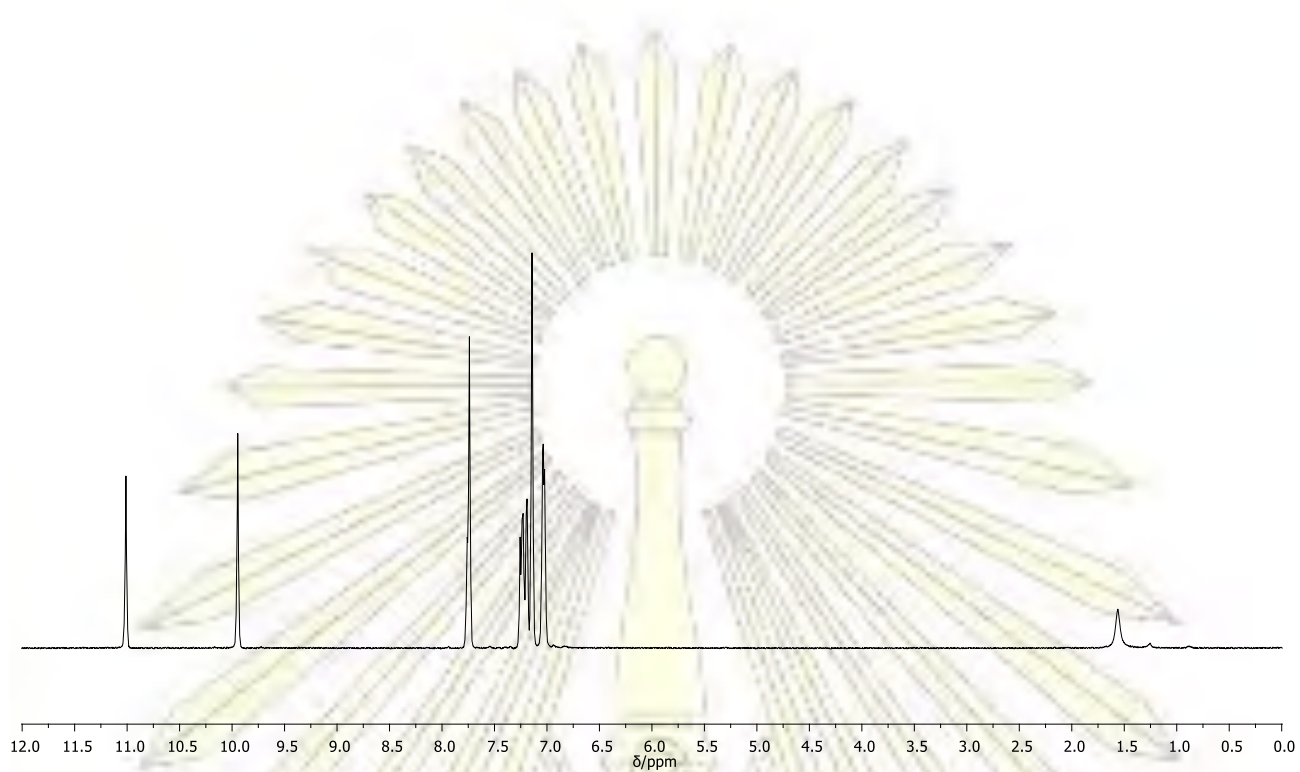
## ภาคผนวก

ผลการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของสาร

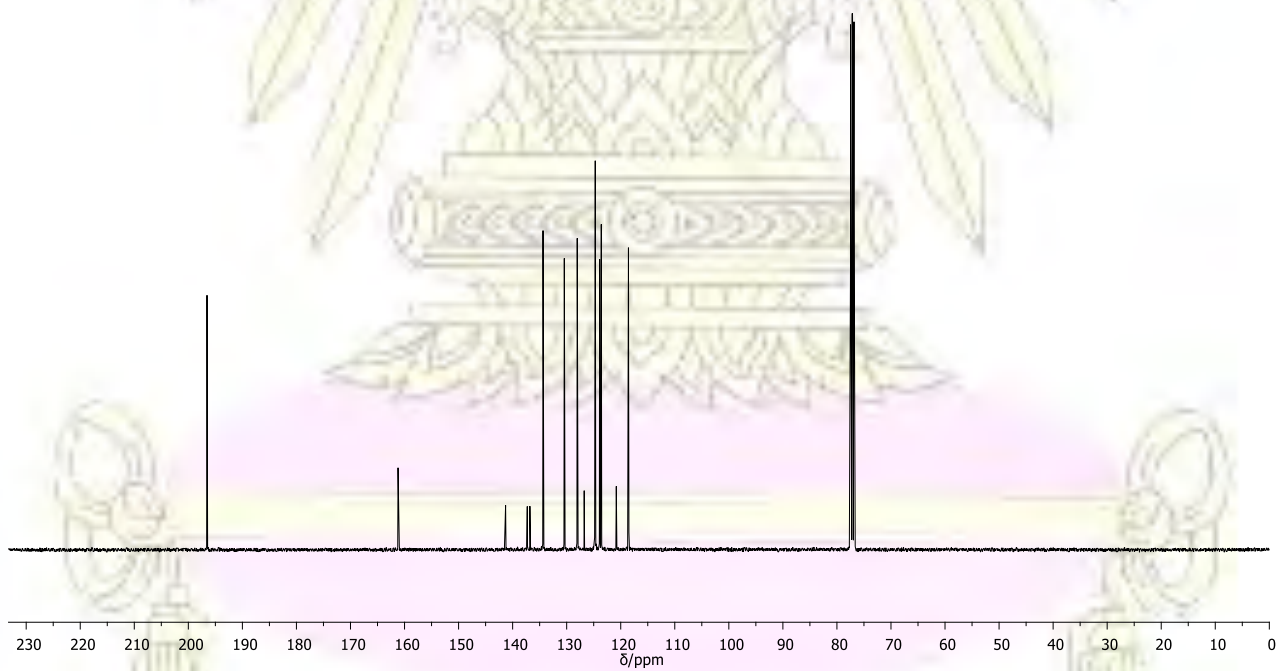
H1T

รูปที่ 14  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ H1Tรูปที่ 15  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum ของ H1T

H2T



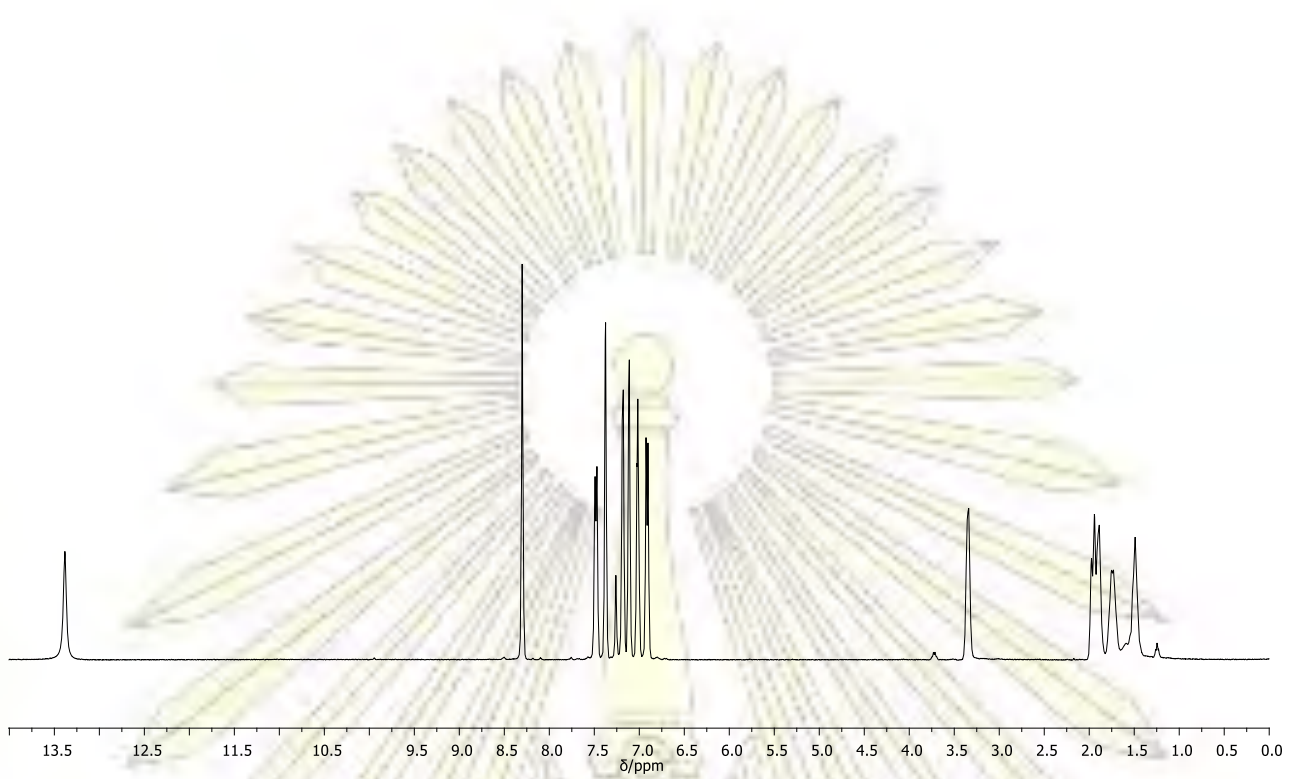
รูปที่ 16  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ H<sub>2</sub>T



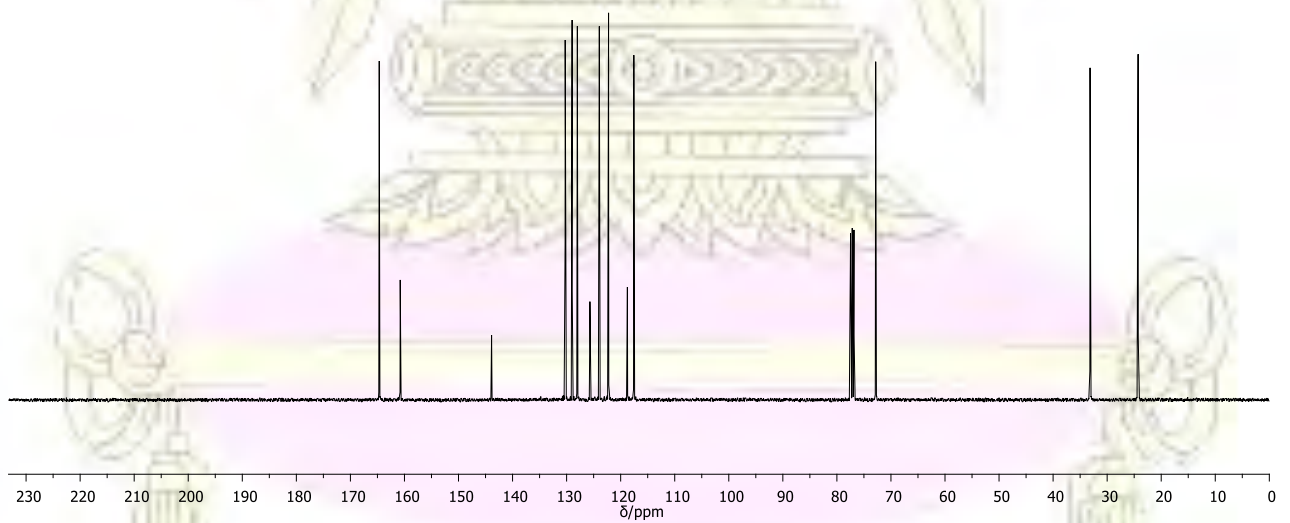
รูปที่ 17  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum ของ H<sub>2</sub>T

H<sub>2</sub>-S1T

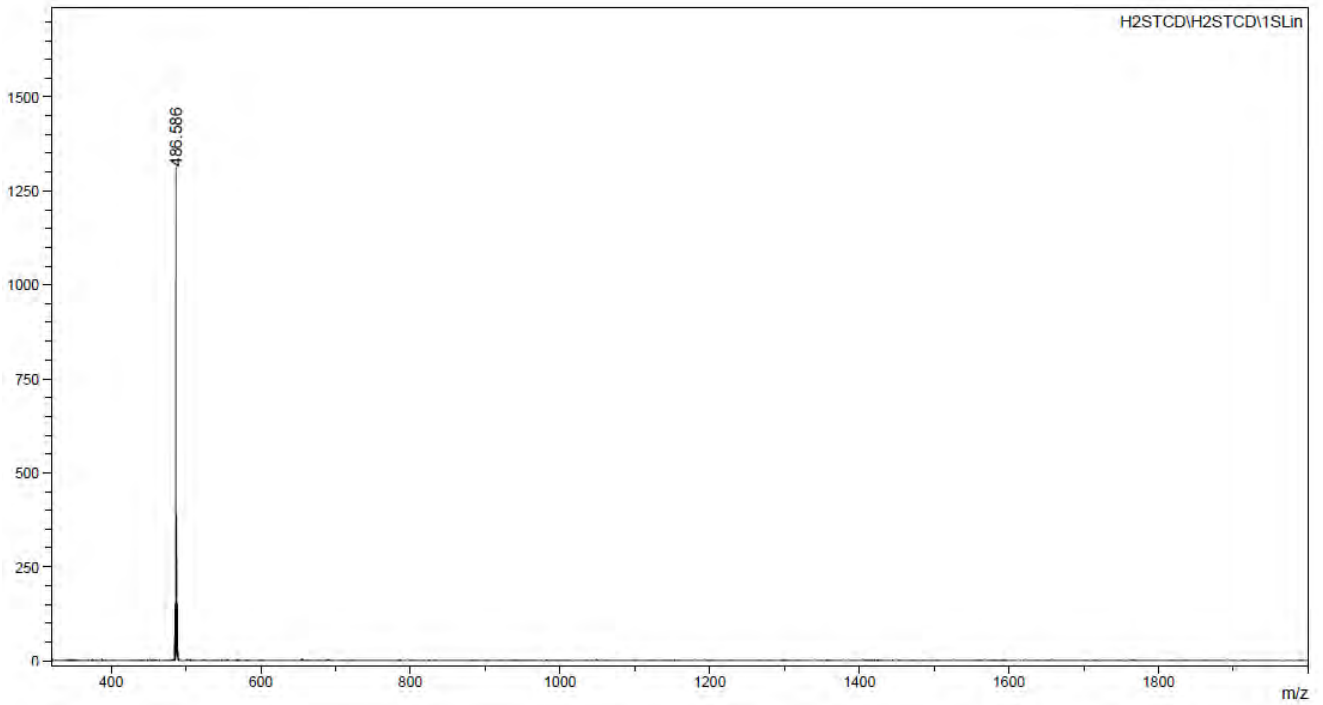
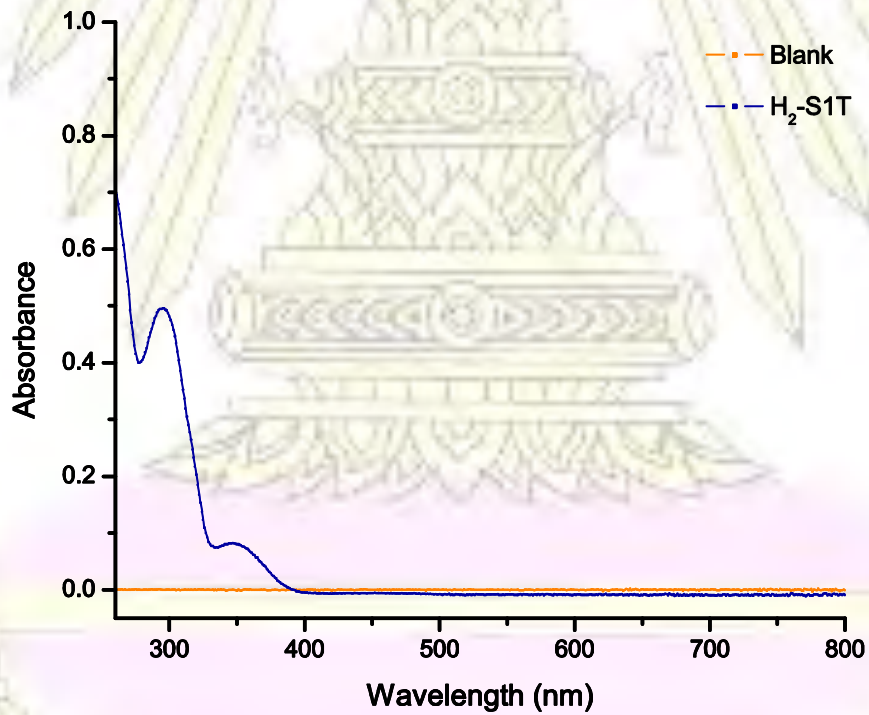




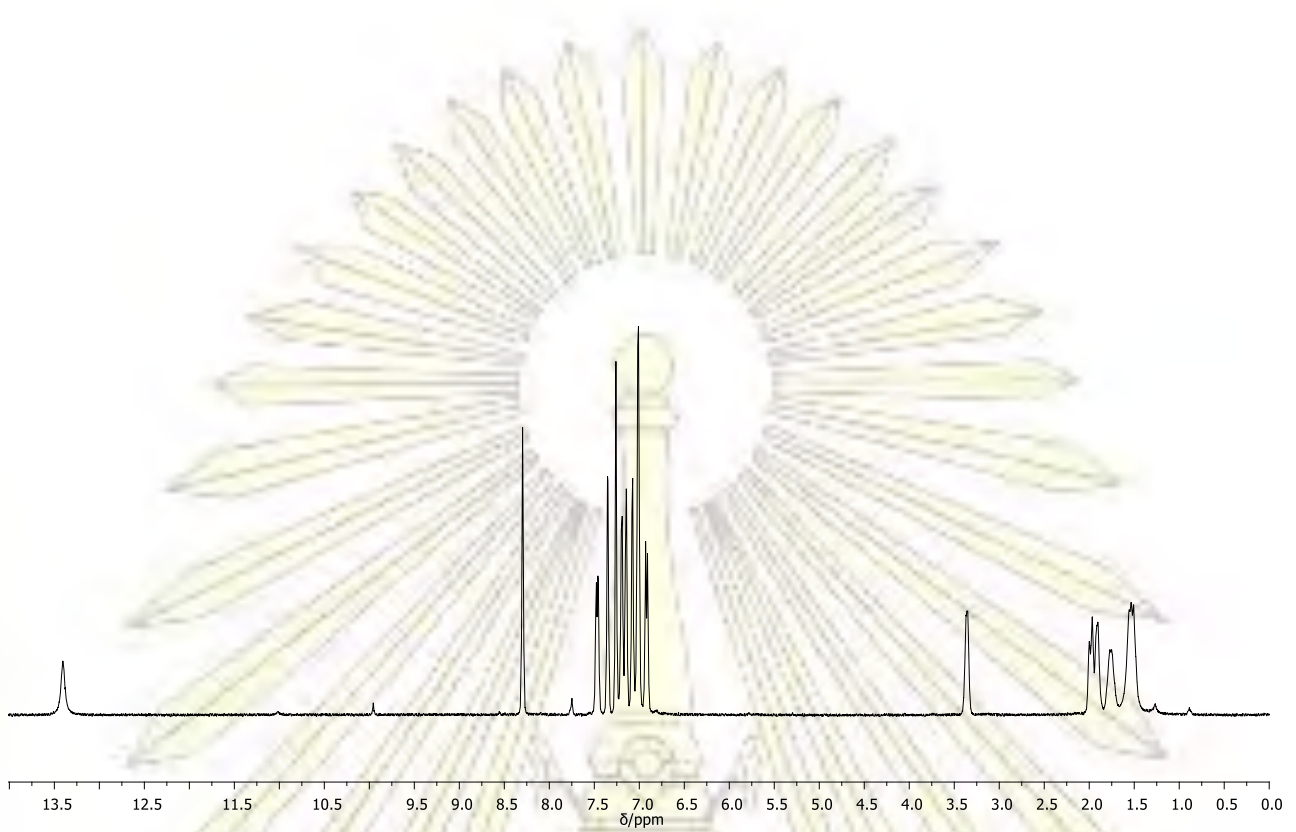
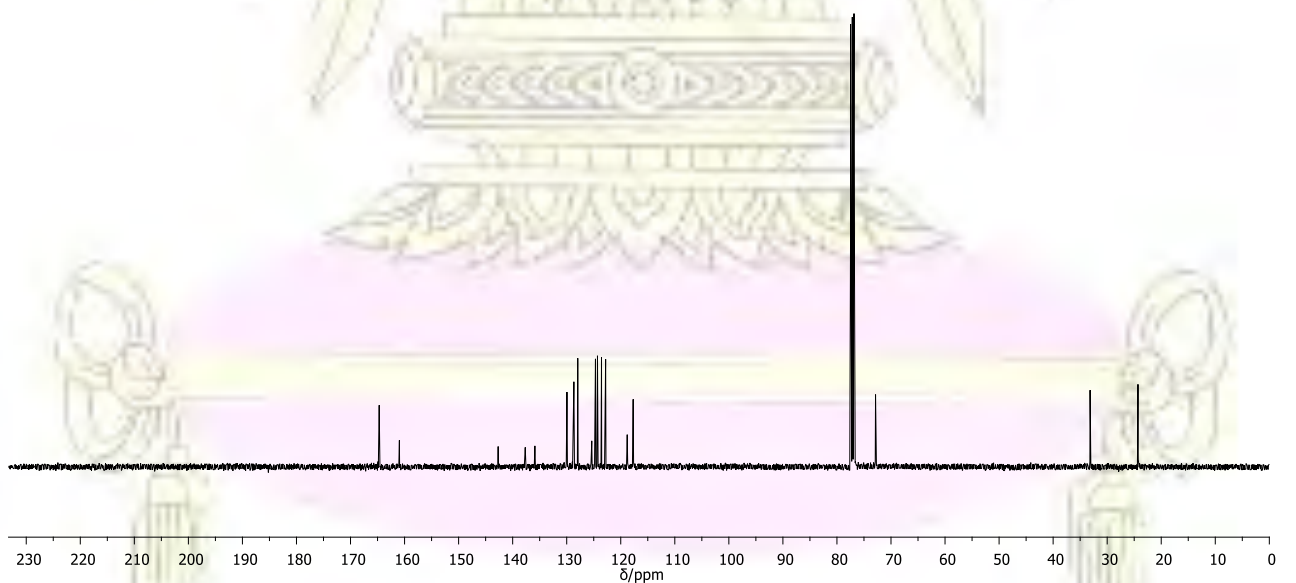
รูปที่ 18  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ  $\text{H}_2\text{-S1T}$

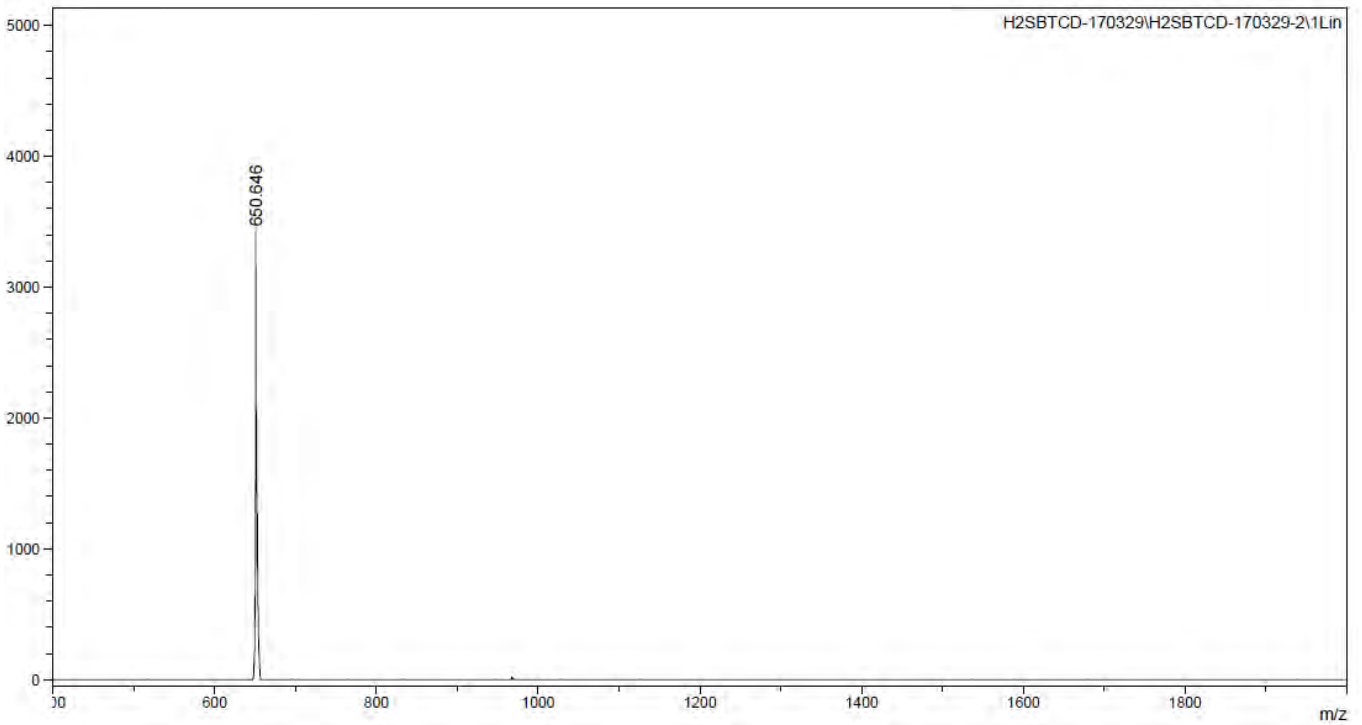


รูปที่ 19  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum ของ  $\text{H}_2\text{-S1T}$

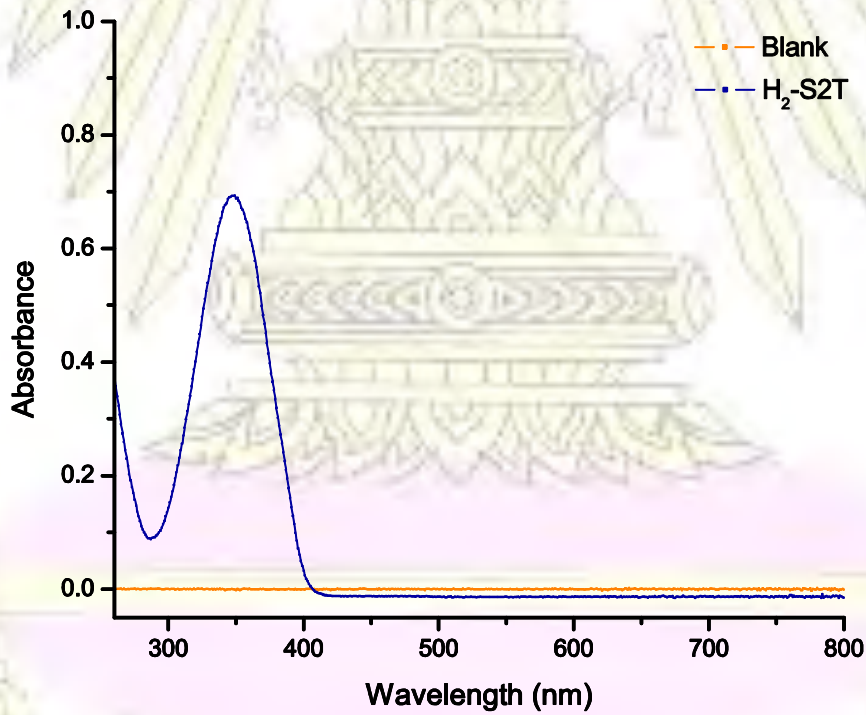
รูปที่ 20 mass spectrum ของ H<sub>2</sub>-S1Tรูปที่ 21 UV-Vis spectrum ของ H<sub>2</sub>-S1T



H<sub>2</sub>-S2Tรูปที่ 22 <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ H<sub>2</sub>-S2Tรูปที่ 23 <sup>13</sup>C-NMR spectrum ของ H<sub>2</sub>-S2T



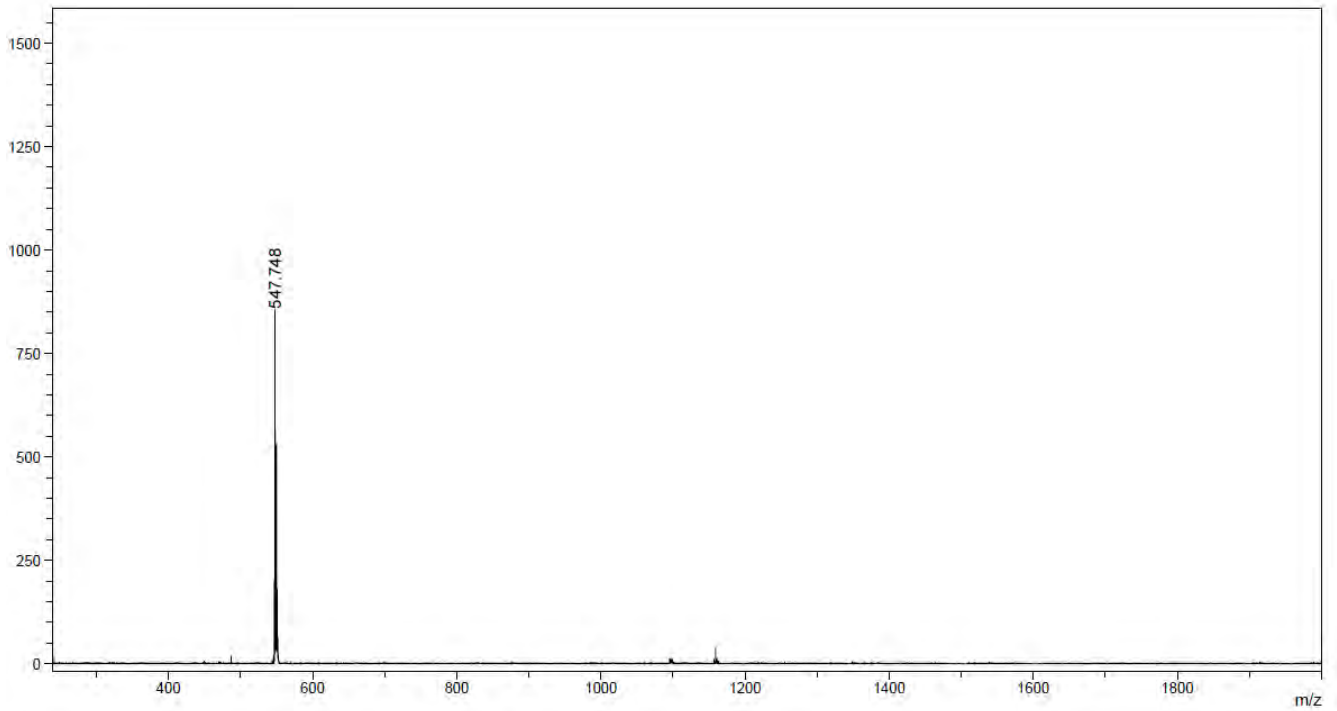
รูปที่ 24 mass spectrum ของ H<sub>2</sub>-S2T



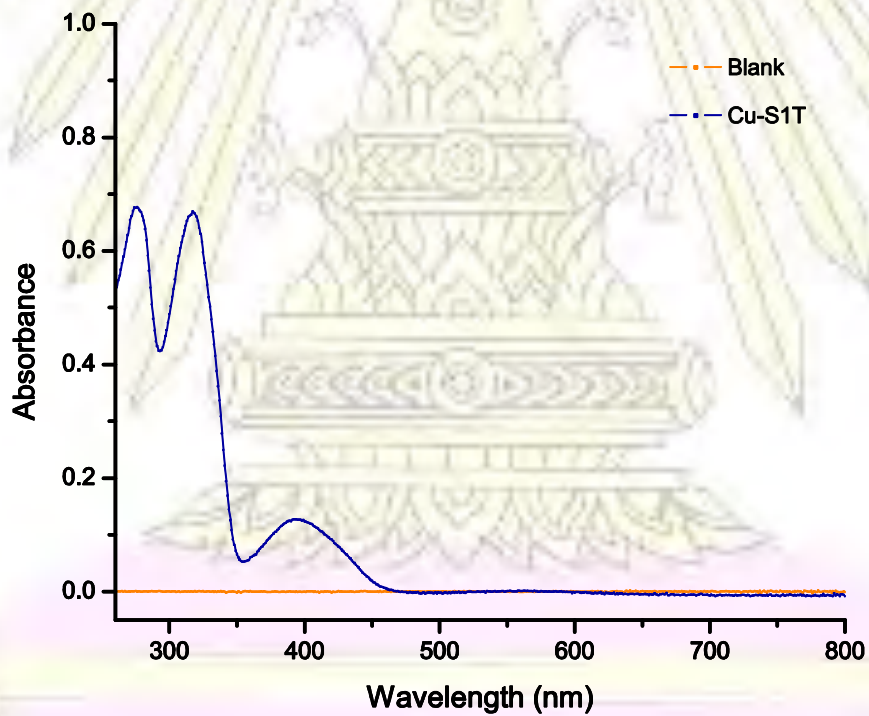
รูปที่ 25 UV-Vis spectrum ของ H<sub>2</sub>-S2T

Cu-S1T

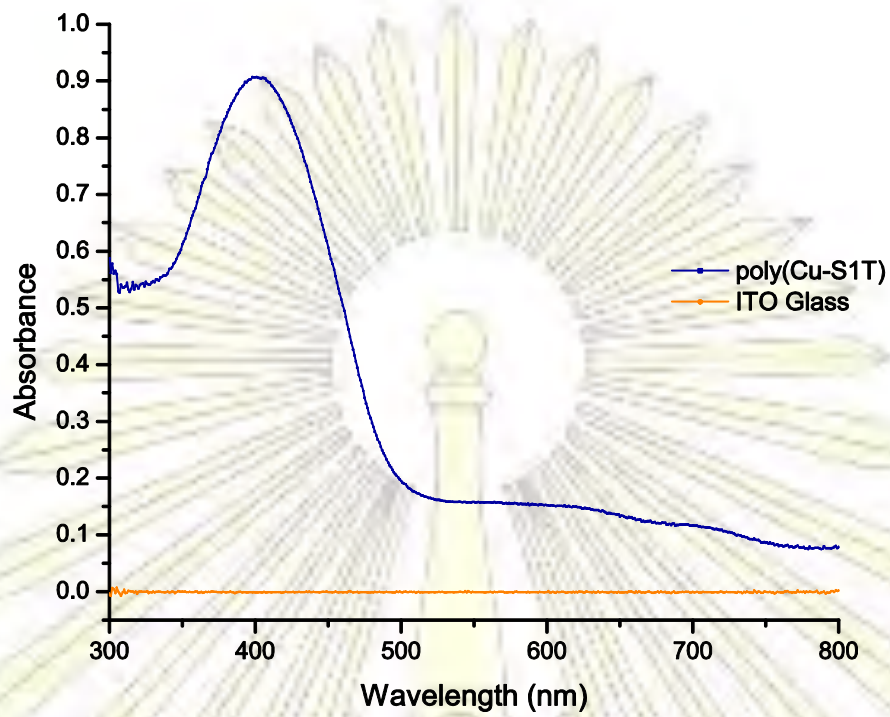




รูปที่ 26 mass spectrum ของ Cu-S1T

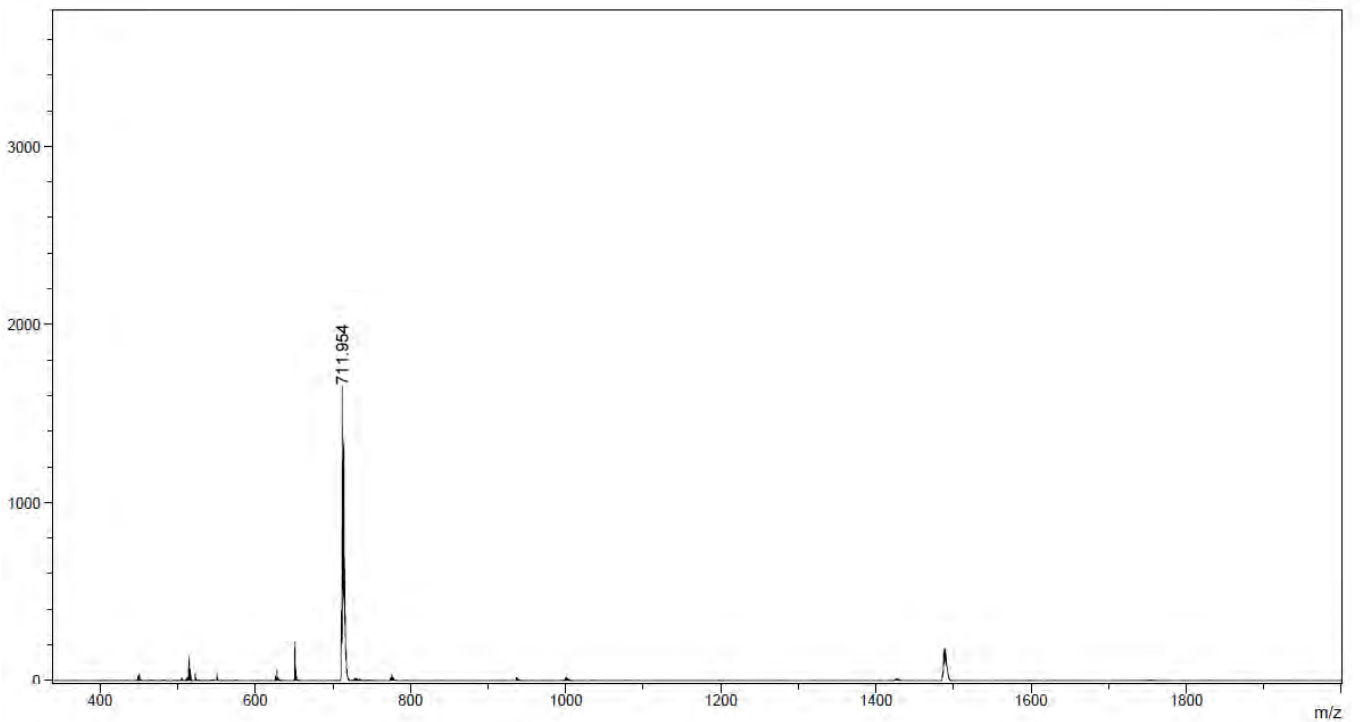


รูปที่ 27 UV-Vis spectrum ของ Cu-S1T



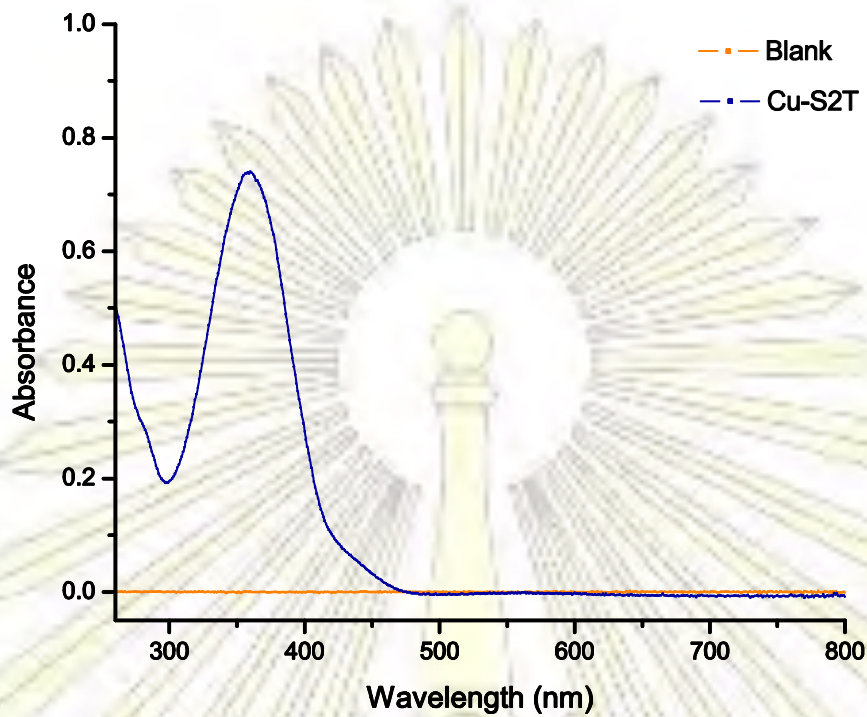
รูปที่ 28 UV-Vis spectrum ของฟิล์ม poly(Cu-S1T)

Cu-S2T

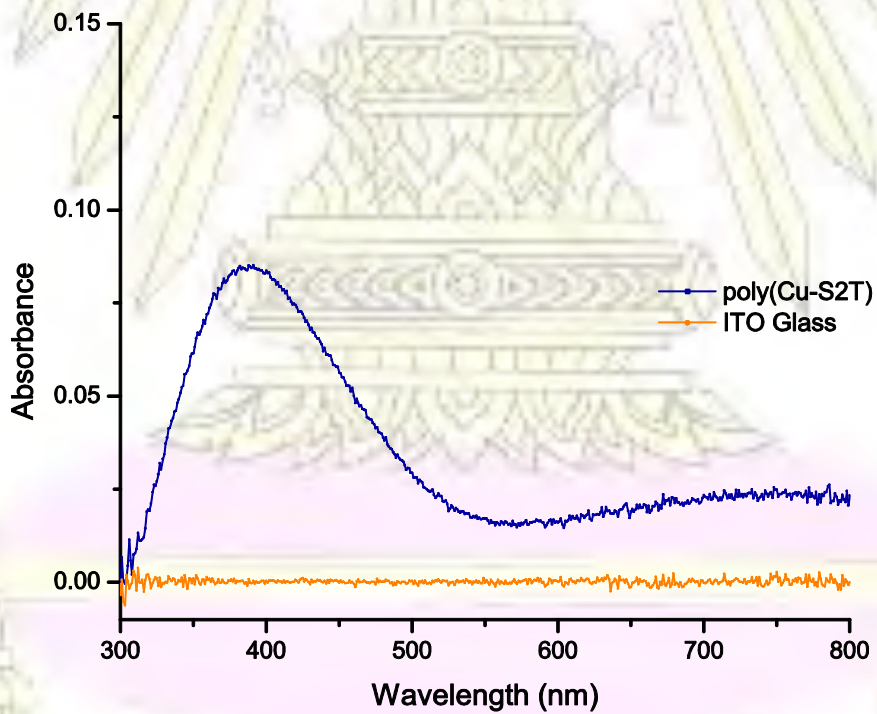


รูปที่ 29 mass spectrum ของ Cu-S2T



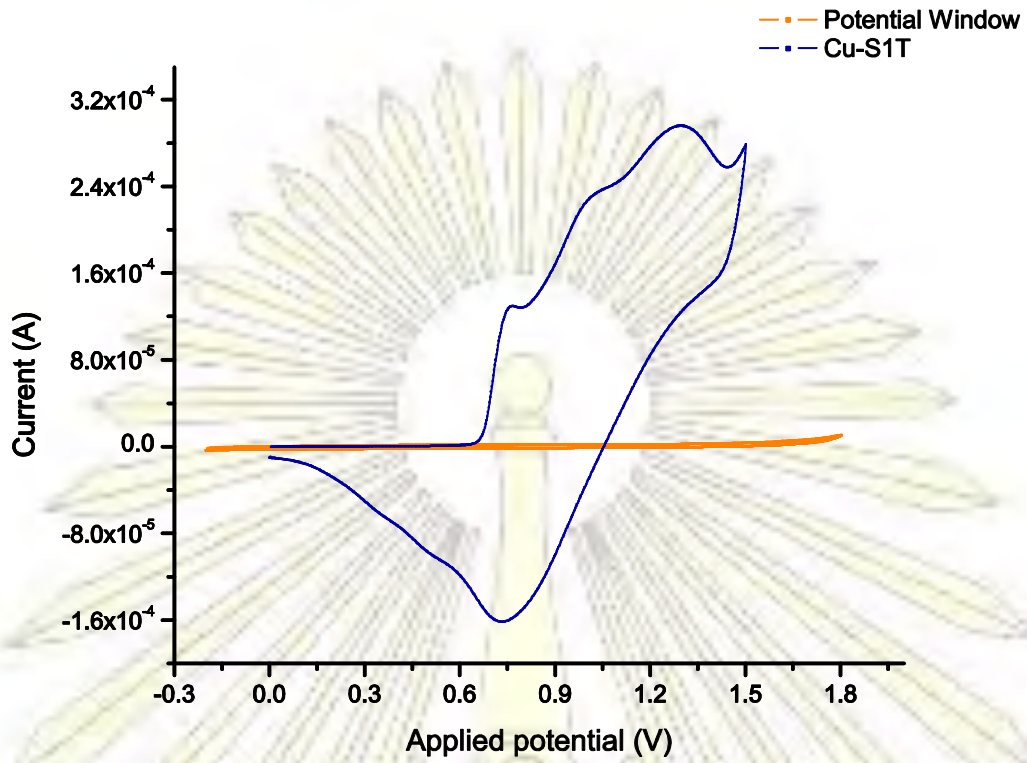


รูปที่ 30 UV-Vis spectrum ของ Cu-S2T

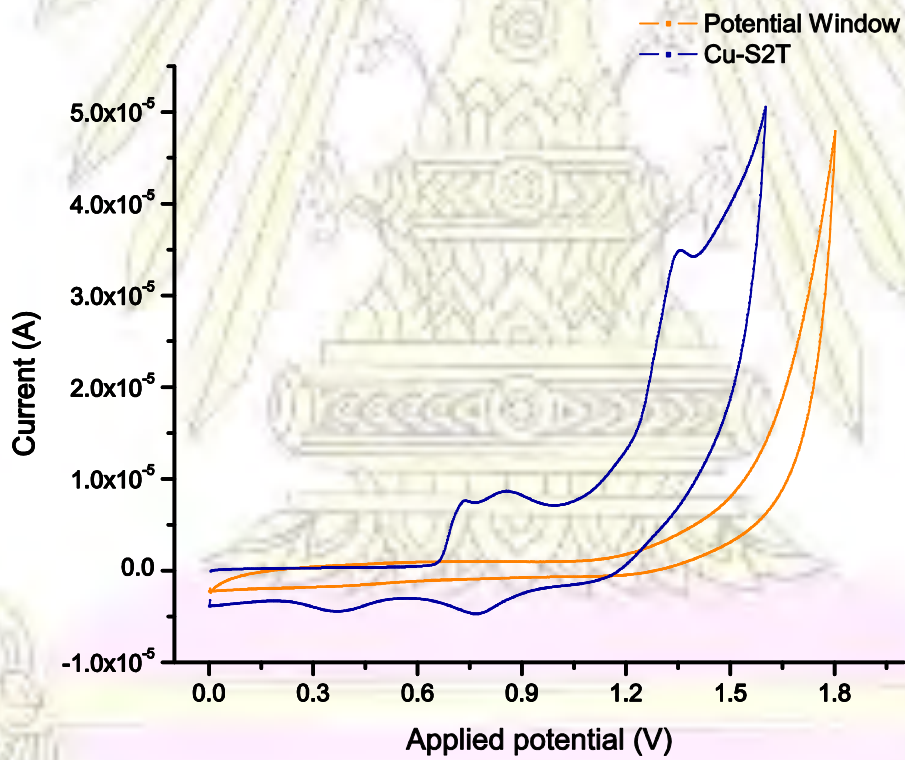


รูปที่ 31 UV-Vis spectrum ของฟิล์ม poly(Cu-S2T)

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการหาช่วงศักย์ไฟฟ้าในการสร้างฟิล์ม



รูปที่ 32 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Cu-S1T



รูปที่ 33 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ Cu-S2T

### ประวัติผู้วิจัย

นายอภินันท์ จงพาศิลกุล เกิดเมื่อวันที่ 8 เดือนกันยายน พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนกรุงเทพคริสเตียนวิทยาลัย จังหวัดกรุงเทพมหานคร เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2556 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 212/224 ซอยเพชรเกษม 16 ถนนเพชรเกษม แขวงวัดท่าพระ เขตบางกอกใหญ่ จังหวัดกรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10600 อีเมล c.apinut@gmail.com

