

โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ผ่านคลิกพอลิเมอไรเซชัน
Synthesis of Conjugated Polymer via Click Polymerization

ชื่อนิสิต 1. นายวศิน ธรรมศร
2. นายพัฒนพงศ์ สุทรภักติ

ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2557



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ผ่านคลิกพอลิเมอไรเซชัน
Synthesis of Conjugated Polymer via Click Polymerization



โดย

นายวศิน ธรรมศร

นายพัฒนพงศ์ สุทธิภักดี

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

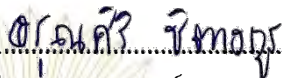
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

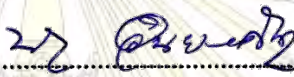
ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การสังเคราะห์คอนจุกตพอลิเมอร์ผ่านคลิกพอลิเมอร์ไฮเซชัน
โดย นายวศิน ธรรมศร และนายพัฒนพงศ์ สุทธิภักดิ์
ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

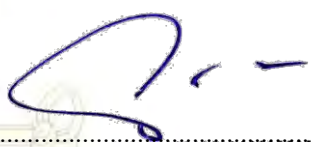
คณะกรรมการสอบโครงการ

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรุณศิริ ชิตางกูร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงค์กิต์ ศรีธนาอนันต์)

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร. นวพร วินยเวคิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 22 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2558

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ผ่านคลิกพอลิเมโรเซชัน

ชื่อนิสิตในโครงการ นายวศิน ธรรมศร เลขประจำตัว 5433140423

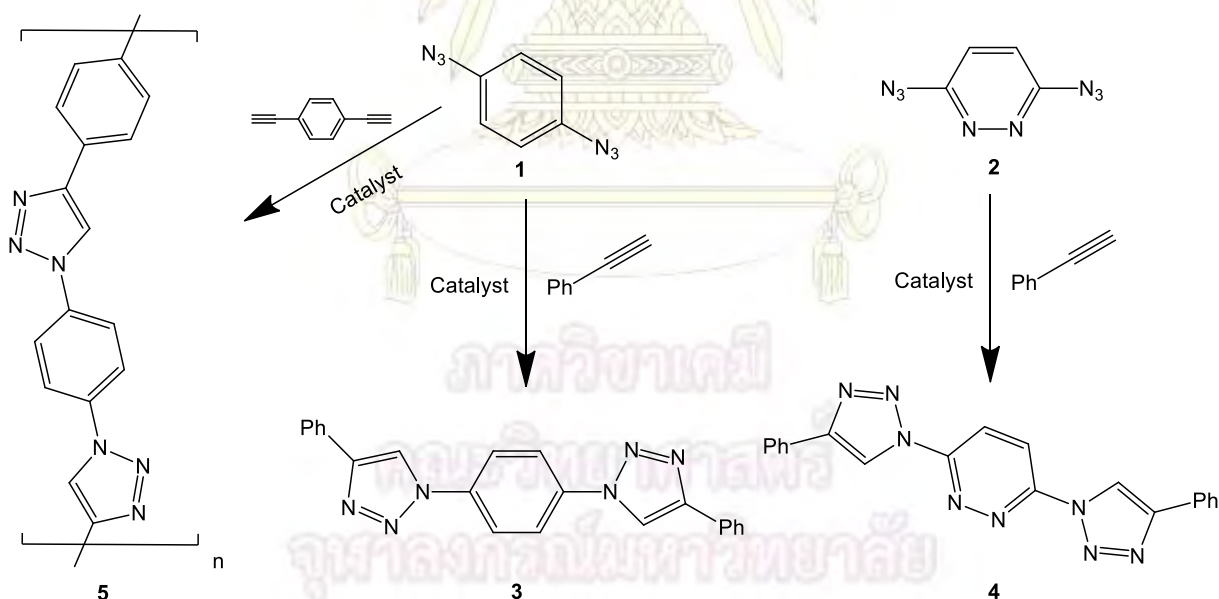
นายพัฒนพงศ์ สุทธภักติ เลขประจำตัว 5433122123

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการใช้ปฏิกิริยาคลิกพอลิเมโรเซชันในการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยหน่วยย่อยของไตรอะโซลเป็นส่วนหนึ่งในสายโซ่หลัก โดยเป็นการทำปฏิกิริยาคลิกระหว่างสารประกอบไดเอไซด์และไดแอลไคน์ และมีคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้นสาร 1 สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา diazotization ตามด้วย azidation ได้ในปริมาณร้อยละ 78.0 ส่วนสาร 2 สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา nucleophilic aromatic substitution ได้ในปริมาณร้อยละ 49.6 ปฏิกิริยาคลิกของสาร 1 กับ phenyl acetylene ได้ผลิตภัณฑ์สาร 3 ในปริมาณร้อยละ 31.3 ส่วนปฏิกิริยาคลิกของสาร 2 กับ phenyl acetylene ได้สาร 4 ที่ยังไม่บริสุทธิ์ ในส่วนของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ สาร 1 ทำปฏิกิริยากับ 1,4-diethynylbenzene ผ่านปฏิกิริยาคลิกพอลิเมโรเซชันพบว่าได้ของผสมของพอลิเมอร์ 5 และผลิตภัณฑ์ขนาดเล็กอื่นๆที่เกิดจากปฏิกิริยา



คำสำคัญ: ปฏิกิริยาคลิกพอลิเมโรเซชัน, คอนจูเกตพอลิเมอร์, ไตรอะโซล, CuAAC

Title Synthesis of Conjugated Polymer via Click Polymerization

Student names 1. Mr. Vasin Thummasorn ID 5433140423

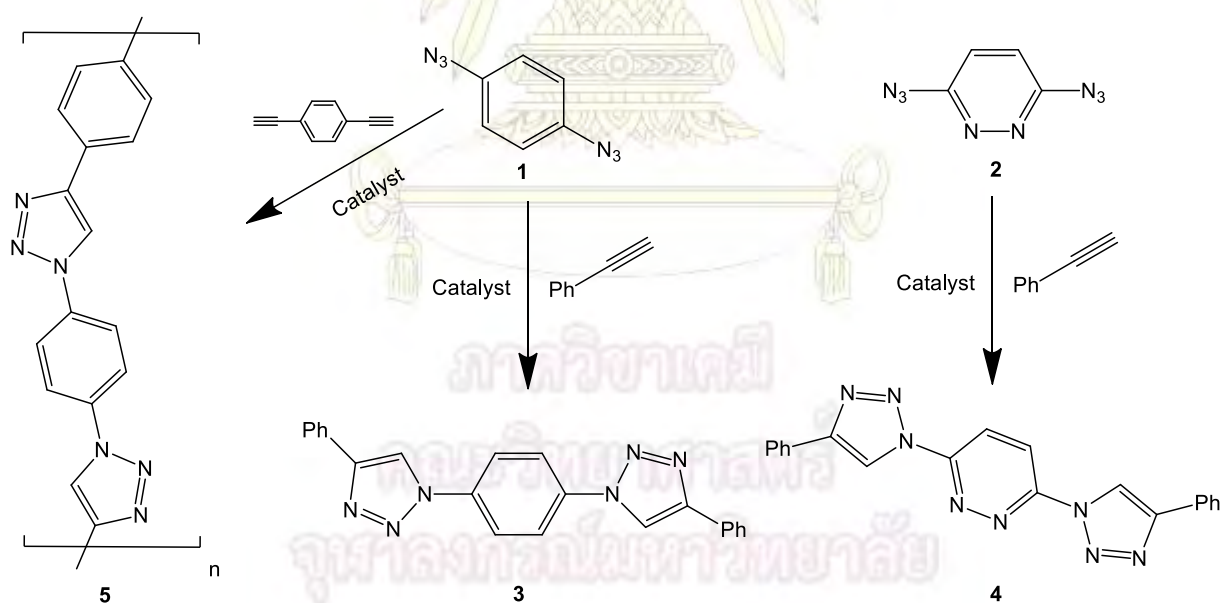
2. Mr. Pattanapong Sutthapak ID 5433122123

Advisor Assistant Professor Dr. Yongsak Sritana-anant

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2014

Abstract

This research focused on using click polymerization to synthesize conjugated polymers containing triazole units in the main chain. The polymers were prepared from copper-catalyzed diazide-dialkyne cycloaddition (CuAAC) click reaction. The precursor, compound **1** was synthesized through diazotization followed by azidation reaction in 78.0% yield. Compound **2** was synthesized through nucleophilic aromatic substitution reaction in 49.6% yield. Click reaction of compound **1** and phenyl acetylene gave compound **3** in 31.3% yield. The same click reaction of compound **2** and phenyl acetylene gave the compound **4** that could not be purified. The attempt to obtain a polymer through click polymerization of compound **1** and 1,4-diethynylbenzene yielded mixture of the polymer **5** and many other smaller products from the reaction.



Keywords: click polymerization, conjugated polymer, triazole, CuAAC

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งได้ให้ความรู้ คำแนะนำ และคำปรึกษาต่างๆ ที่มีประโยชน์ตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย ตลอดจนให้ความช่วยเหลือด้านอุปกรณ์ และสารเคมีที่จำเป็นต้องใช้ในการทำวิจัย รวมไปถึงการให้คำแนะนำในการเขียนรายงานฉบับนี้ ทำให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรุณศิริ ชิตางกูร และอาจารย์ ดร. นวพร วินยเวคิน ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าและให้เกียรติเป็นคณะกรรมการสอบในครั้งนี้ และขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ของคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนในการดำเนินการวิจัยในครั้งนี้ รวมทั้งภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องสถานที่และสารเคมีที่ใช้ทำการทดลอง ตลอดจนบุคลากรภาควิชาเคมีทุกท่านที่ให้การสนับสนุนให้งานวิจัยนี้สำเร็จไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณสมาชิกในกลุ่มวิจัยของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ รวมถึงสมาชิกในห้องปฏิบัติการ 1408 ทุกท่าน ที่คอยให้คำปรึกษา และคำแนะนำต่างๆ อันมีประโยชน์อย่างยิ่งต่องานวิจัย รวมทั้งคุณพ่อคุณแม่ ครอบครัว และเพื่อนๆ ทุกคนที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญภาพประกอบ	ช
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฉ

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา	
1.1.1 ปฏิกิริยาคลิก (Click reaction)	1
1.1.2 ชนิดของปฏิกิริยาคลิก	3
1.1.3 Conjugated Polymer	7
1.1.4 ความสัมพันธ์ของ Conjugation และ Conducting polymer	7
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย	10

บทที่ 2 การทดลอง

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	11
2.2 สารเคมี	11
2.3 วิธีการทดลอง	
2.3.1 การสังเคราะห์ phenyl azide	12
2.3.2 การสังเคราะห์ 1,4-diazidobenzene (1)	12
2.3.3 การสังเคราะห์ 3,6-diazidopyridazine (2)	13
2.3.4 การสังเคราะห์ 1,4-bis(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)benzene (3)	13
2.3.5 การสังเคราะห์ 3,6-bis(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)pyridazine (4)	14
2.3.6 การสังเคราะห์ polymer 5 จาก Click polymerization	14

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์ phenyl azide	15
3.2 การสังเคราะห์สาร 1	16
3.3 การสังเคราะห์สาร 2	17
3.4 การสังเคราะห์สาร 3	18
3.5 การสังเคราะห์สาร 4	19
3.6 การสังเคราะห์สาร 5 จาก Click polymerization	20
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	22
เอกสารอ้างอิง	24
ภาคผนวก	27
ประวัติผู้ทำการวิจัย	33



สารบัญภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ตัวอย่างการเชื่อมกันระหว่างโมเลกุลขนาดเล็กสองตัว ผ่านปฏิกิริยาคลิก	1
รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาคลิกพอลิเมอไรเซชันของ dialkynes และ diazides มอนอเมอร์	2
รูปที่ 1.3 ตัวอย่างการเปิดวงของ cyclic electrophiles ที่มาจาก olefin	3
รูปที่ 1.4 ผลของตัวทำละลายต่อปฏิกิริยาการเปิดวงโครงสร้างของ epoxide	4
รูปที่ 1.5 The Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition ของไฮไดรด์กับแอลไคน์	4
รูปที่ 1.6 ตัวอย่างปฏิกิริยา CuAAC ในการสังเคราะห์ 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole	5
รูปที่ 1.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยา CuAAC (L = ligand)	6
รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยา cycloaddition ของ diazide และ dialkyne โดยใช้ Cu (I) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	6
รูปที่ 1.9 การสังเคราะห์ poly(aroyltriazole)s (PATAs) โดยปฏิกิริยา thermal 1,3-dipolar cycloaddition ระหว่าง bis(aroylacetylene)s และ diazides	8
รูปที่ 1.10 การสังเคราะห์ tetraphenylethene (TPE)-containing polytriazoles ผ่านปฏิกิริยา click polymerization แบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่าง diyne กับ diazide	9
รูปที่ 1.11 การสังเคราะห์ poly[silylene-1,4-phenylene-(1,2,3-triazole-4-yl)-1,4-phenylene]s ผ่านปฏิกิริยา step-growth click coupling polymerization	10
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ phenyl azide	12
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 1	12
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 2	13
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 3	13
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ สาร 4	14
รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 5 จาก Click polymerization	14
รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา diazotization และ azidation ของ aniline	16
รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา SNAr ของ 3,6-dichloropyridazene	17
รูปที่ 3.3 สารข้างเคียงที่มีโอกาสเกิดขึ้นภายในปฏิกิริยาแทนที่ของ 3,6-dichloropyridazene	17
รูปที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา click แบบ CuAAC	18
รูปที่ 3.5 โครงสร้างและตำแหน่งโปรตอนแต่ละชนิด ของสาร 6	19
รูปที่ 3.6 โครงสร้างและตำแหน่งโปรตอนแต่ละชนิด ของสาร 4	20
รูปที่ 3.7 โครงสร้างและตำแหน่งโปรตอนแต่ละชนิด ของสาร 7	21

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

หน่วย

°C	degree Celsius
Eq	equivalent
g	gram
mL	milliliter
mmol	millimole

สารเคมี

ACN	acetonitrile
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO	dimethyl sulfoxide
EtOAc	ethyl acetate
MeOH	ethanol
THF	tetrahydrofuran
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -butanol

สัญลักษณ์และคำย่อ

ca.	circa (around)
NMR	nuclear magnetic resonance
R _f	retardation factor
δ	chemical shift
TLC	thin layer chromatography
T _d	degradation temperature

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

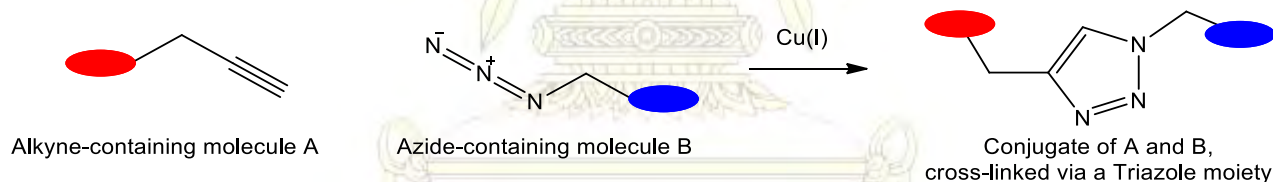
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา

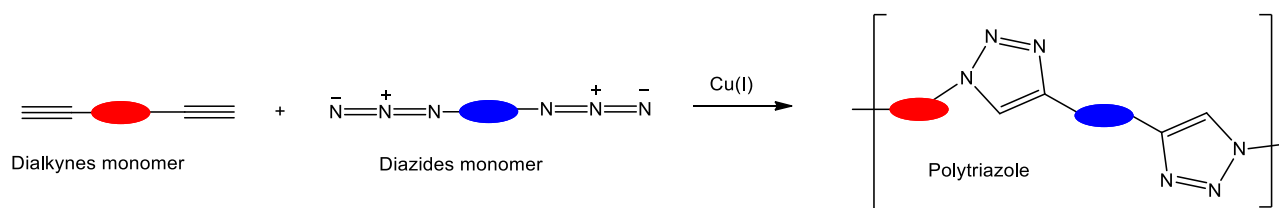
1.1.1 ปฏิกิริยาคลิก (Click Reaction)

ปฏิกิริยาคลิก เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่เป็นการต่อกันระหว่างโมเลกุลขนาดเล็ก 2 ชนิดอย่างจำเพาะเจาะจง และมีประสิทธิภาพสูง (ตัวอย่างเช่นในรูปที่ 1.1) ในปี 2001 ปฏิกิริยาคลิก ได้ถูกค้นพบและเสนอโดย คณะวิจัยของ Sharpless [1] ซึ่งได้อธิบายไว้ว่า เป็นปฏิกิริยาที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะในการสังเคราะห์สารประกอบใหม่ หรือใช้ในการรวมโมเลกุลเข้าด้วยกันโดยผ่านการสร้างพันธะของ heteroatom กับคาร์บอนในรูปแบบจำเพาะต่างๆ ปฏิกิริยาคลิก จะมีประสิทธิภาพและการเลือกจำเพาะในการสังเคราะห์สูง เลือกใช้สภาวะในการเกิดที่ง่าย มี reagent ที่ไม่มีความพิศษมากนัก รวมถึงมีวิธีการทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์ที่ง่าย และผลิตภัณฑ์มีความเสถียรสูง [2]



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างการเชื่อมกันระหว่างโมเลกุลขนาดเล็กสองตัว ผ่านปฏิกิริยาคลิก

แนวความคิดของปฏิกิริยาคลิกได้เริ่มมีการกระบวนกรค้นคว้าทางด้านวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์อย่างแท้จริง ในปี 2004 โดยคณะวิจัยของ Hawker [3] ได้สังเคราะห์ triazole dendrimer จากปฏิกิริยาคลิกที่มีประสิทธิภาพสูง และได้ทดลองใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ [4] โดยปกติแล้วปฏิกิริยาที่นิยมในการทำ polymerization จะมีอยู่ 2 ปฏิกิริยา คือการทำปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) และการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบคู่ควบ (coupling polymerization) ซึ่งแต่ละปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นได้ช้า เพราะความว่องไวของมอนอเมอร์นั้นต่ำ และมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนต่ำ [5] แต่ในทางกลับกันในปฏิกิริยา click polymerization มอนอเมอร์จะมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาสูง น่าจะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว และให้พอลิเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาคลิกพอลิเมอไรเซชันของ dialkyne และ diazide มอนอเมอร์

คลิกเป็นปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมากเพราะปฏิกิริยามีข้อดีหลายข้อ ยกตัวอย่างเช่น

- ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็ว และสามารถวัดค่าเชิงปริมาณได้ (quantitative)
- ทำปฏิกิริยาด้วยรีเอเจนต์ธรรมดาทั่วไป
- ไม่ค่อยเกิด by-product
- แยกผลิตภัณฑ์ออกมาได้ง่าย
- ไม่มีผลของปฏิกิริยาข้างเคียง
- ได้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ที่สูง

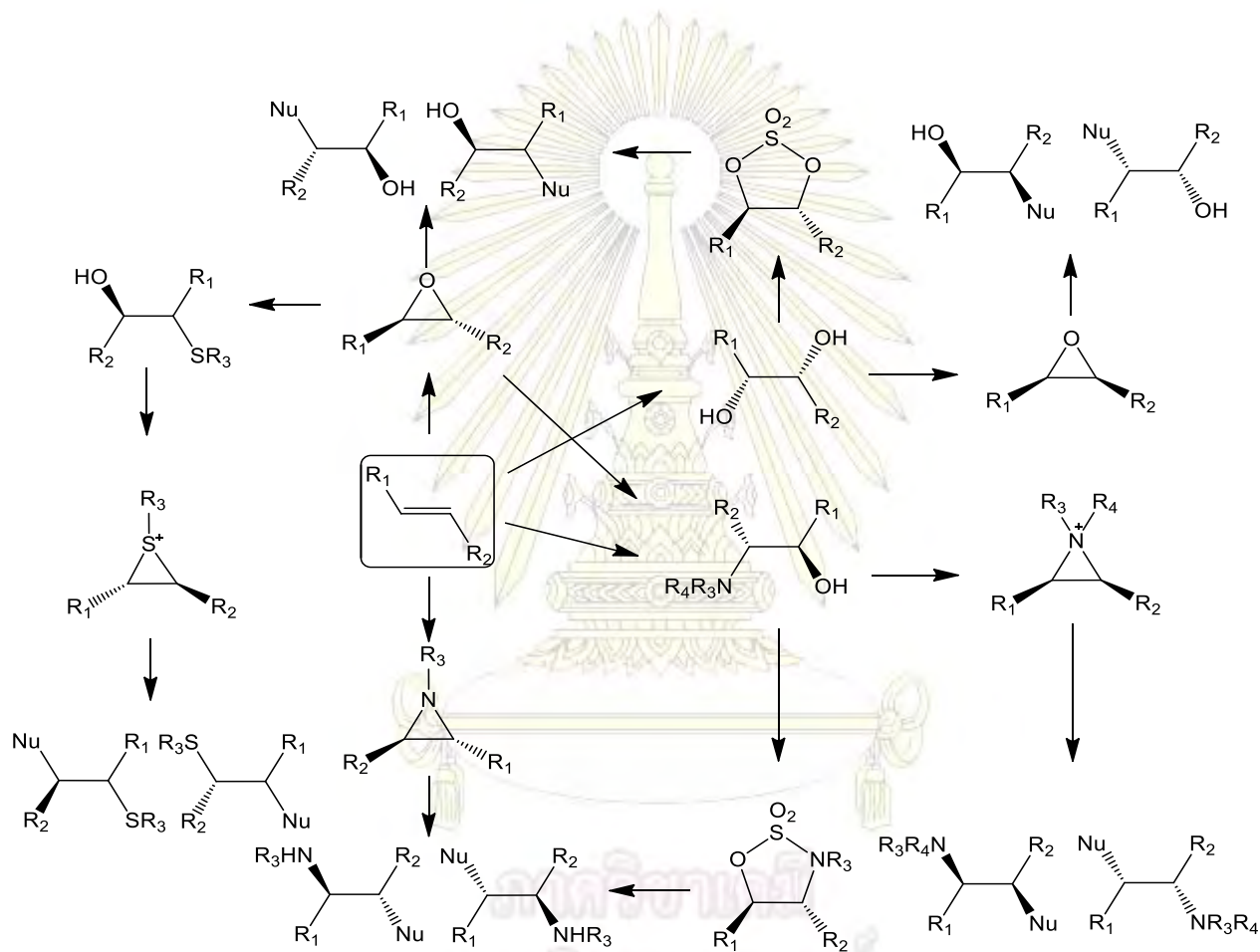
จากประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ปฏิกิริยาคลิกให้ผลค่อนข้างสูง สามารถนำไปใช้ในงานหลายๆด้าน เช่น

- ด้านเทคโนโลยีชีวภาพ
 - การดัดแปลงสาย peptides, peptoids, oligonucleotide
 - ใช้ในการทำ natural product
 - สังเคราะห์ carbohydrate cluster และ carbohydrate conjunction
 - ใช้ทำให้สายของ protein/peptide polymer ให้มีระบบ conjugate
 - การวิเคราะห์ DNA
- นาโนเทคโนโลยี
 - ทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก
- พอลิเมอร์
 - สังเคราะห์พอลิเมอร์ได้หลายชนิด เช่น polytriazole
 - ทำปฏิกิริยาคลิกพอลิเมอไรเซชันบนพื้นผิววัสดุ และบนเรซิน
- Dendrimer
 - สังเคราะห์ และดัดแปลง dendrimer
 - ออกแบบ dendrimer

1.1.2 ชนิดของปฏิกิริยาคลิก

1.1.2.1 Nucleophilic Opening of Spring-Loaded Rings

ปฏิกิริยา S_N2 ที่ใช้เปิดวงของโครงสร้าง three membered ring heterocycle เป็นประเภทหนึ่งของปฏิกิริยาคลิก โดย epoxide, aziridines, cyclic sulfate, episulfonium ions และ aziridinium ions เป็นสารตั้งต้นที่ถูกใช้ในกระบวนการเปิดวงโดยใช้ปฏิกิริยา S_N2 [1] สารที่ใช้ในปฏิกิริยานี้จะเป็นสารประกอบ heterocycles epoxides และ aziridines



รูปที่ 1.3 ตัวอย่างการเปิดวงของ cyclic electrophiles ที่มาจาก olefin [1]

ในทุกปฏิกิริยาของการเปิดวงโครงสร้างที่แสดงในรูปที่ 1.3 สามารถใช้ตัวทำละลายได้หลายอย่างเช่น แอลกอฮอล์, น้ำ, ตัวทำละลายผสมของแอลกอฮอล์ และน้ำ หรือไม่ใช้ตัวทำละลาย ตำแหน่งที่ทำปฏิกิริยาของสารจะถูกควบคุมโดยตัวทำละลายที่ใช้ ยกตัวอย่างเช่นการเปิดวงโครงสร้างของ cis-1,4-cyclohexadiene epoxide กับ benzylamine ที่แสดงในรูปที่ 1.4 ในกรณีที่ไม่ใส่ตัวทำละลายจะให้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,3-diol แต่ในทางกลับกัน ถ้าใส่เมทานอลเป็นตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะให้ผลที่ต่างกันได้คือจะได้ 1,4-diol (90 %yield) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะสามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกในสารละลาย [1]

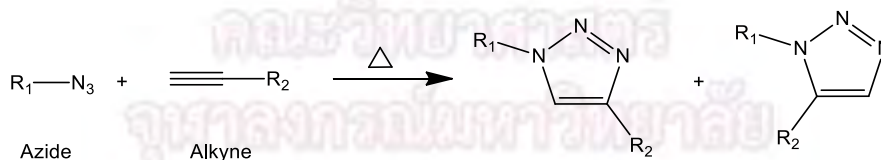


รูปที่ 1.4 ผลของตัวทำละลายต่อปฏิกิริยาการเปิดวงโครงสร้างของ epoxide

1.1.2.2 ปฏิกิริยาไซโคลแอดดิชัน (Cycloaddition Reaction)

ปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมของปฏิกิริยาคลิกคือ ปฏิกิริยา cycloaddition ที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบที่มี heteroatom ยกตัวอย่างเช่น Hetero-Diels-Alder และ 1,3-dipolar cycloadditions เป็นต้น ปฏิกิริยานี้จะเป็นการรวมเอาโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว 2 โมเลกุลเข้าด้วยกันเพื่อสร้างผลิตภัณฑ์ที่เป็นโครงสร้างของ five-membered ring หรือ six-membered ring ปฏิกิริยาคลิกที่เป็นปฏิกิริยา cycloaddition ที่พบมากที่สุดคือ Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition ระหว่าง azides และ alkyne ที่จะให้ผลิตภัณฑ์มีโครงสร้างเป็น triazole [6]

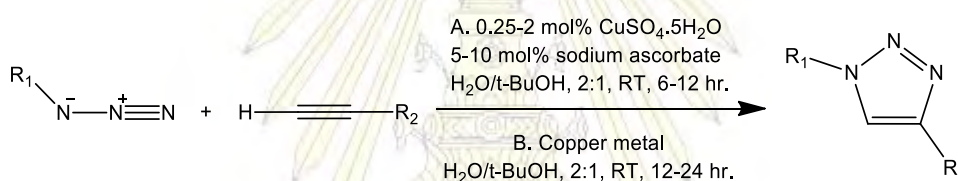
ธรรมชาติของ Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition ของ azides กับ alkynes จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของผสมของ 1,4-disubstituted และ 1,5-disubstituted ของ triazole ดังรูปที่ 1.5 regioselectivity ของ triazole จะสามารถควบคุมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาที่ใช้ Cu เป็นตัวเร่งจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น 1,4-disubstituted ของ triazole แต่เมื่อใช้ Ru เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,5-disubstituted ของ triazole



รูปที่ 1.5 The Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition ของเอไซด์กับแอลไคน์

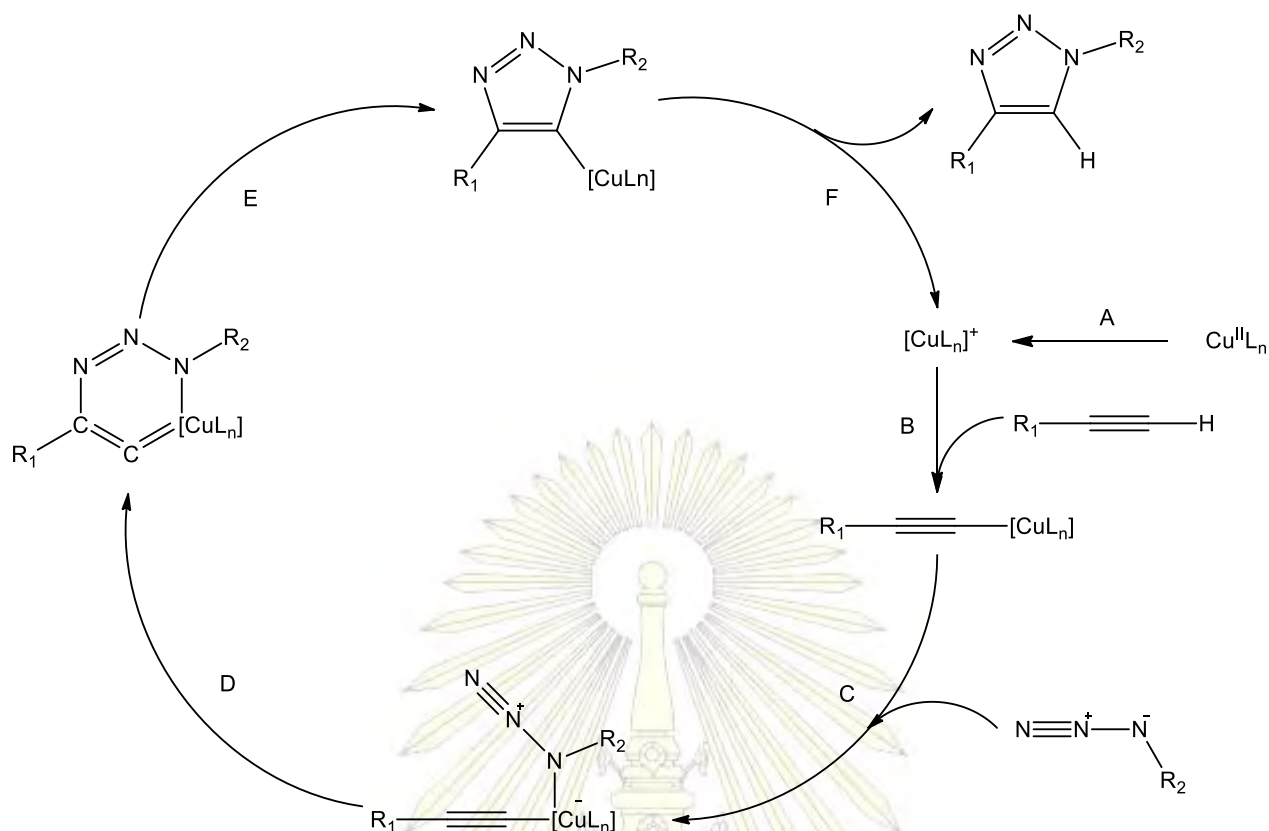
ปฏิกิริยา cycloaddition ของ azides และ alkynes โดยใช้ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition, CuAAC) ถูกเสนอโดยคณะวิจัยของ Sharpless ในปี 2002 [7] ปฏิกิริยา CuAAC ของสารประกอบ azides และสารประกอบ terminal alkynes จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น 1,4-disubstituted ของ triazole โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยานี้จะเกิดได้อย่างรวดเร็ว (10^7 - 10^8 เท่า) เมื่อเทียบกับปฏิกิริยา cycloaddition ที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา CuAAC จะใช้เกลือของ Cu(I) เช่น copper(I) bromide, copper(I) iodide หรือใช้เกลือของ Cu(II) เช่น CuSO_4 และใช้ตัวรีดิวซ์ เช่น sodium ascorbate เพื่อไปรีดิวซ์ Cu จากเลขออกซิเดชัน (+2) เป็น (+1) ปฏิกิริยานี้สามารถใช้ตัวทำละลายได้หลากหลาย และมักใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ผสมกับน้ำ เช่น alcohol, DMSO, DMF, *tert*-butanol และ acetone

ในปี 2005 คณะวิจัยของ Sharpless ได้ศึกษาการสังเคราะห์ azoles โดยใช้ปฏิกิริยา Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบ azides และสารประกอบ terminal alkynes และตัวเร่งของปฏิกิริยาอาจเป็น CuSO_4 (วิธีการทดลอง A) หรือ โลหะ Cu (วิธีการทดลอง B) ดังรูปที่ 1.6 CuSO_4 จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Cu(I) โดย sodium ascorbate หรือ ascorbic acid ที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ โดย R_1 และ R_2 เป็นหมู่ methyl [8]



รูปที่ 1.6 ตัวอย่างปฏิกิริยา CuAAC ในการสังเคราะห์ 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole

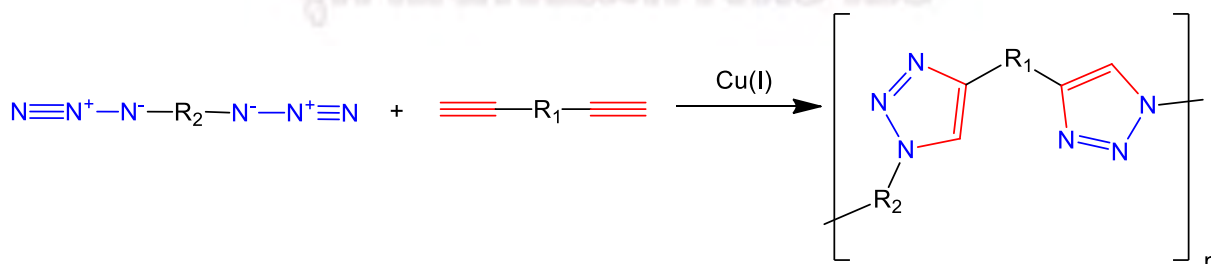
กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยา CuAAC จะแสดงไว้ในรูปที่ 1.7 ในขั้นตอนแรก จะต้องใช้ตัวรีดิวซ์เปลี่ยน Cu(II) เป็น Cu(I) (ขั้น A) Cu(I) จะเข้าไปแลกเปลี่ยนกับโปรตอนของสารประกอบ terminal alkyne เกิดเป็น copper(I) acetylide (ขั้น B) หลังจากนั้น copper(I) acetylide จะไปสร้างพันธะกับสารประกอบ azide เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน copper-azide-acetylide (ขั้น C) จากนั้นโมเลกุลจะเกิดการปิดวงของโครงสร้างเป็น six-membered metallacycle (ขั้น D) จากนั้นวง six-membered metallacycle จะถูกเปลี่ยนเป็น copper(I) triazolide (ขั้น E) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะได้ออกมาจากการแลกเปลี่ยน Cu กับ alkyne และกลับไปทำปฏิกิริยาต่อ [9]



รูปที่ 1.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยา CuAAC (L = ligand) [9]

ปฏิกิริยาคลิกเป็นปฏิกิริยาที่สามารถทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ได้อย่างง่ายดาย และปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างรวดเร็ว และสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยปฏิกิริยานี้ได้ถูกนำไปใช้ในขอบข่ายงานของวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ในปี 2004 โดยคณะของ Hawker [3] ปฏิกิริยา click polymerization สามารถให้โครงสร้างที่เป็น block, star, comb อยู่ในพอลิเมอร์

ในที่นี้ปฏิกิริยา click polymerization จะเน้นเฉพาะระบบปฏิกิริยา cycloaddition ของ azide-alkyne ที่ใช้ Cu(I) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (CuAAC) โดยใช้มอนอเมอร์ของสารประกอบ azide และ alkyne (รูปที่ 1.8) เป็นวิธีหลักในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เกิดเป็นโครงสร้างของ triazole อยู่บนโครงสร้างสายหลักของพอลิเมอร์ ปฏิกิริยา click polymerization แบบ CuAAC ได้มีการนำเข้ามาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ครั้งแรกในการสังเคราะห์โมเลกุล triazole dendrimer หรือ polytriazole [3-4,10-14]



รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยา cycloaddition ของ diazide และ dialkyne โดยใช้ Cu(I) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1.3 Conjugated Polymer

เมื่อปี 1977 คณะวิจัยของ Shirakawa ได้ค้นพบพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้สูงเป็นครั้งแรก จากการสังเกตปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สอะเซทิลีน กับไอของธาตุฮาโลเจน สร้างฟิล์มของ polyacetylene [15] ทำให้ได้รับรางวัลโนเบล สาขาเคมี ในปี 2000 สำหรับการค้นพบ และพัฒนาพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าถูกพัฒนาต่อโดยใช้สารประเภท conjugated poly(heterocycles) ยกตัวอย่างเช่น poly(pyrrole) หรือ poly(thiophene)[16] ได้นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นประเภท organic semiconductor ให้ข้อดีมากกว่า inorganic semiconductor หลายประการ เช่น น้ำหนักเบา ราคาถูก เก็บรักษาง่าย มีความยืดหยุ่นสูง และกระบวนการสังเคราะห์ง่าย

Conjugated polymer เป็น organic macromolecule ซึ่งมีสายหลัก ที่ประกอบไปด้วยพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอน หรือคาร์บอนกับไนโตรเจน สายพอลิเมอร์ของ conjugated polymer ประกอบด้วย อะตอมคาร์บอน sp^2 -hybrid orbitals ที่มีรูปแบบของการ delocalized π -orbital ที่สลับกันระหว่างพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ นอกจากนี้ π -electron ยังสามารถเคลื่อนที่ได้ง่าย จากพันธะหนึ่งไปยังอีกพันธะหนึ่ง ซึ่งจะทำให้ conjugated polymer อยู่ในรูปของสารกึ่งตัวนำ มีความยืดหยุ่นคล้ายผลิตภัณฑ์พลาสติก นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่ดีที่สุดที่ใช้ในการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพราะมีคุณสมบัติที่สามารถแก้ไขปรับปรุงด้วยตัวแปรภายนอก ทั้งการสังเคราะห์สารเคมี ความกว้างของ band ที่แน่นอน และความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ที่สามารถทำให้เกิดการประดิษฐ์รูปแบบใหม่และราคาถูก ยืดหยุ่นรูปแบบโค้งงอ ยืดหยุ่นเพื่อเหมาะกับการเป็นตัวรับและอื่นๆ

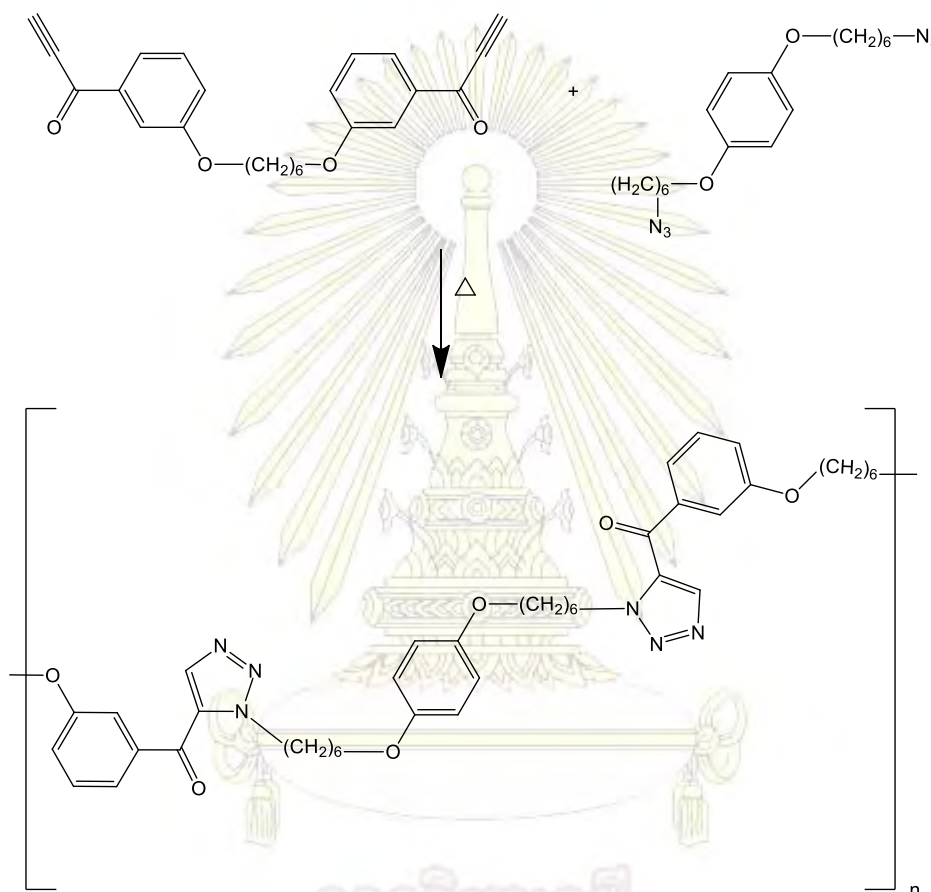
1.1.4 ความสัมพันธ์ของ Conjugation และ Conducting Polymer

ในการศึกษาและออกแบบโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (Conducting polymer) นั้นบนสายโครงสร้างหลักของพอลิเมอร์ จะต้องมียระบบ π -conjugation ของพันธะคู่อยู่บนสายหลัก เมื่อพิจารณาที่ระบบ conjugation พันธะที่อยู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอนจะเป็นพันธะเดี่ยวและพันธะคู่สลับกัน ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนจาก π -orbital สามารถถูก delocalized ได้ง่าย [15] แต่การมี π -conjugation ในระบบยังไม่เพียงพอที่จะทำให้พอลิเมอร์นั้นนำไฟฟ้าได้ แต่จะต้องได้รับการกระตุ้นจากภายนอก (doping) ระบบ π -conjugation ภายในโครงสร้างจำนวนมากยิ่งส่งผลทำให้ band gap ระหว่างระดับชั้นพลังงาน HOMO และ LUMO แคบลง ทำให้เกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนได้ง่าย ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้ดี

ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้นั้นมีหลากหลายวิธี แต่โดยงานวิจัยนี้เน้นการพัฒนาโครงสร้างที่มีลักษณะที่มีระบบ π -conjugation ต่อเนื่องบนพอลิเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาคลิก เพราะปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่มีความจำเพาะสูง มีประสิทธิภาพดีในการสังเคราะห์ รวมถึงการเชื่อมต่อกันระหว่างมอนอเมอร์ที่เป็นสารประกอบประเภท azides และ terminal alkynes เกิดเป็นวง triazole เกิดขึ้น ซึ่ง triazole เป็นโครงสร้างวงอะโรมาติกที่ยังคงความเป็น π -conjugation ภายในโมเลกุลที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา click polymerization ทำให้เมื่อมีการใช้มอนอเมอร์ที่มีระบบ conjugation อยู่แล้ว เมื่อนำมาทำปฏิกิริยา polymerization จะได้พอลิเมอร์ที่มีระบบ conjugation ที่ต่อเนื่องกันได้เป็น conjugated polymer ซึ่งเป็นสารใหม่ที่ยังไม่มีรายงานมาก่อน

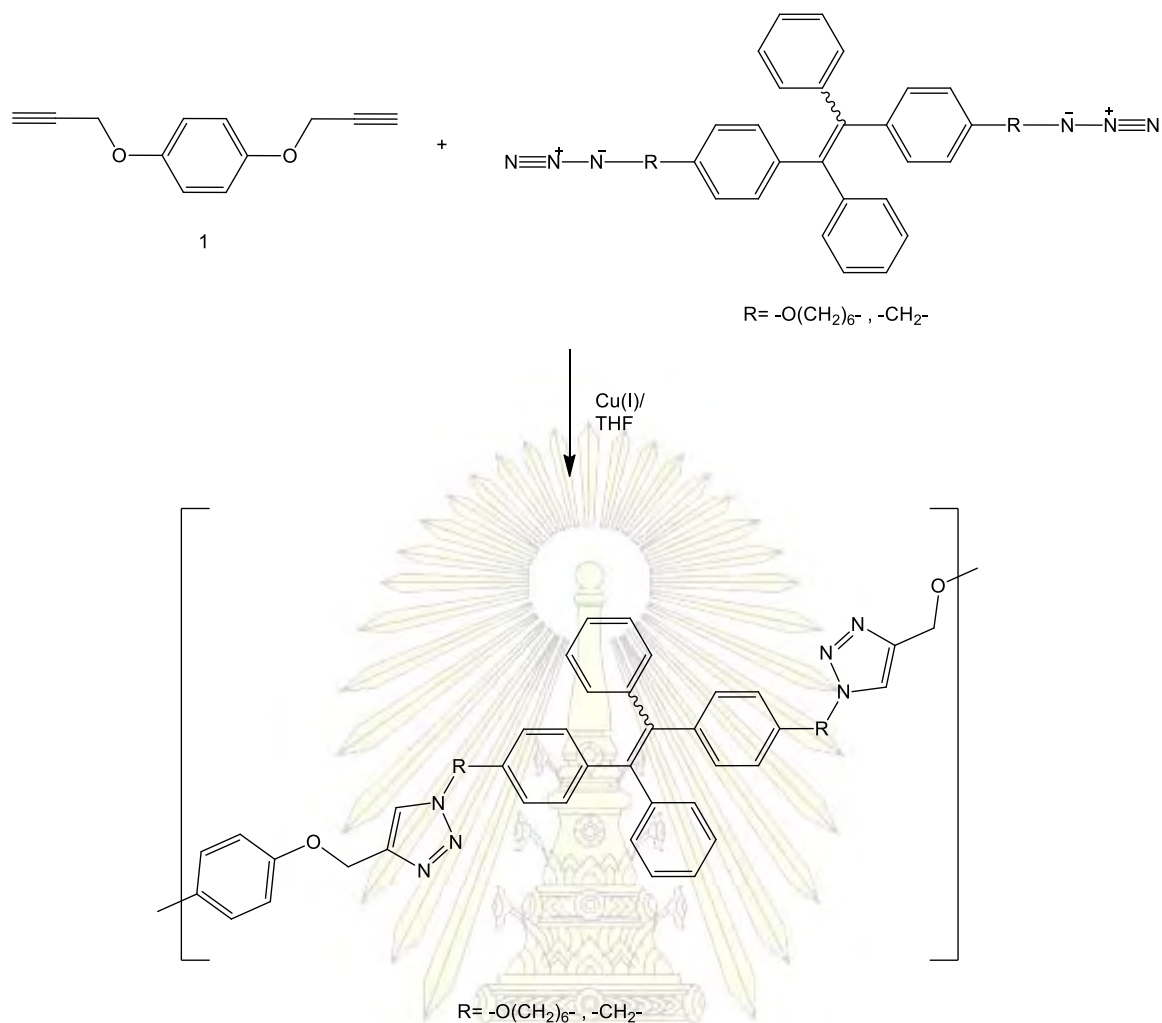
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

คณะวิจัยของ Qin เสนอการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่เป็นสายตรงของ poly(aroyltriazole)s (PATAs) โดยปฏิกิริยา thermal 1,3-dipolar cycloaddition ระหว่าง bis(aroylacetylene)s และ diazides ดังรูปที่ 1.9 ใช้ตัวทำละลาย DMF/toluene ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีขั้ว ที่อุณหภูมิปานกลาง 100°C และในกรณีที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากถึง 26700 และได้ %yield สูงประมาณ 98% พอลิเมอร์ PATAs ละลายในตัวละลายอินทรีย์ได้ดี และทนต่อความร้อน สลายตัวเล็กน้อยเมื่อให้ความร้อนที่ประมาณ 360 °C [17]



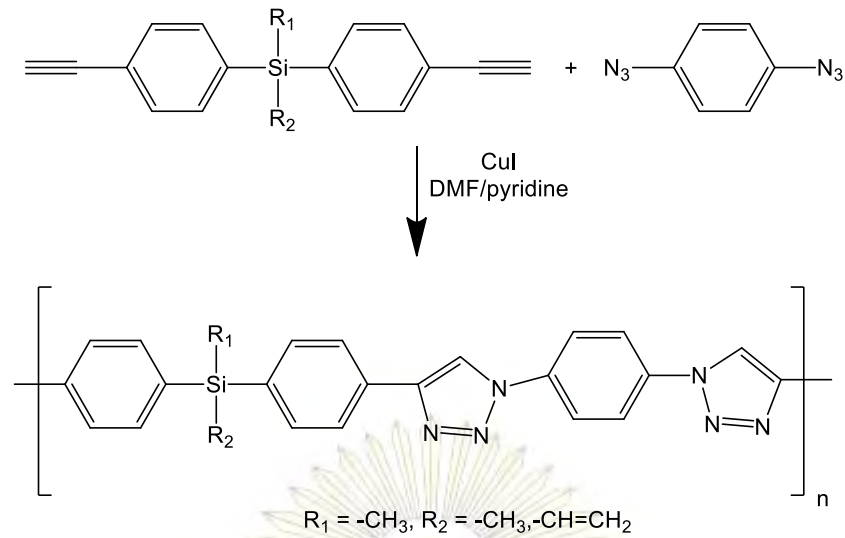
รูปที่ 1.9 การสังเคราะห์ poly(aroyltriazole)s (PATAs) โดยปฏิกิริยา thermal 1,3-dipolar cycloaddition ระหว่าง bis(aroylacetylene)s และ diazides [17]

ในปี 2009 นักวิจัยกลุ่มนี้ได้เสนอสารในกลุ่ม tetraphenylethene (TPE)-containing polytriazoles โดยสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา click polymerization แบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่าง diyne กับ diazide ซึ่งปฏิกิริยาที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ ใน THF เมื่อเวลาผ่านไป 101 ชั่วโมง ซึ่งใช้ระยะเวลานาน และ diyne มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ แต่ถ้าใช้ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลสูง ได้ %yield สูงและทนต่อความร้อน ($T_d \geq 340$ °C) ดังรูป 1.10 ปฏิกิริยา click polymerization ที่ใช้ Cu(I) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้เวลาเฉลยลง เมื่อเทียบกับที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา polytriazole นี้สามารถนำมาประยุกต์เป็น chromosensor เพื่อใช้ตรวจจับวัฏธระเบิด ทั้งในแบบสะกัดและของแข็ง [18]



รูปที่ 1.10 การสังเคราะห์ tetraphenylethene (TPE)-containing polytriazoles ผ่านปฏิกิริยา click polymerization แบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่าง diyne กับ diazide [18]

คณะวิจัยของ Wang เสนอการสังเคราะห์ poly[silylene-1,4-phenylene-(1,2,3-triazole-4-yl)-1,4-phenylene]s ผ่านปฏิกิริยา step-growth click coupling polymerization ระหว่าง bis(pethynylphenyl) silanes และ 1,4-diazidobenzene [19] (รูป 1.11) click coupling polymerization จะเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ ในตัวทำละลายผสมของ DMF/pyridine โดยใช้ copper(I) iodide (CuI) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 60 °C ใช้เวลา 24 ชั่วโมง จะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากและทนต่อความร้อนสูง การที่มี organosilicon เป็นองค์ประกอบในสายหลักจะช่วยทำให้การละลายของพอลิเมอร์ดีขึ้น และมี $\sigma-\pi$ conjugation ผ่านอะตอมซิลิคอน เกิดการคายแสงสีน้ำเงิน (ca. 440 nm) ใน fluorescence emission spectrum และพอลิเมอร์เหล่านี้สามารถนำไปใช้เป็นสารเรืองแสงที่มีประสิทธิภาพใน OLEDs ได้



รูปที่ 1.11 การสังเคราะห์ poly[silylene-1,4-phenylene-(1,2,3-triazole-4-yl)-1,4-phenylene]s ผ่านปฏิกิริยา step-growth click coupling polymerization

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์ 1,4-diazidobenzene และ 3,6-diazidopyridazine เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา CuAAC click polymerization
2. สังเคราะห์พอลิเมอร์ 1',4'-bis(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)benzene (พอลิเมอร์ 5) จากปฏิกิริยา click polymerization

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. Rotary Evaporator (R-200, Buchi-Rotavapor, Switzerland)
2. เครื่องชั่ง (Mettler Toledo PB403-S Classic)
3. NMR Spectrometer (Varian Mercury +400)
4. UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu UV-2550)
5. Fourier Transform Infrared Spectrometer (Thermo Scientific Nicolet 6700)

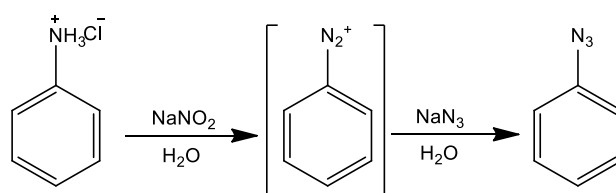
2.2 สารเคมี

- | | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1. acetic acid | 11. 3,6-dichloropyridazene | 21. phenylacetylene |
| 2. acetone | 12. dichloromethane | 22. <i>p</i> -phenylenediamine |
| 3. acetonitrile | 13. diethyl ether | 23. sodium azide |
| 4. ammonia | 14. 1,4-diethynylbenzene | 24. sodium ascorbate |
| 5. aniline hydrochloride | 15. <i>N,N</i> -dimethylformamide | 25. sodium hydroxide |
| 6. calcium carbide | 16. dimethyl sulfoxide | 26. sodium nitrite |
| 7. copper(II) acetate | 17. ethyl acetate | 27. <i>tert</i> -butanol |
| 8. copper(II) sulfate pentahydrate | 18. glacial acetic acid | |
| 9. chloroform-d | 19. hexane | |
| 10. 1,4-dibromobutene | 20. methanol | |

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 วิธีการทดลอง

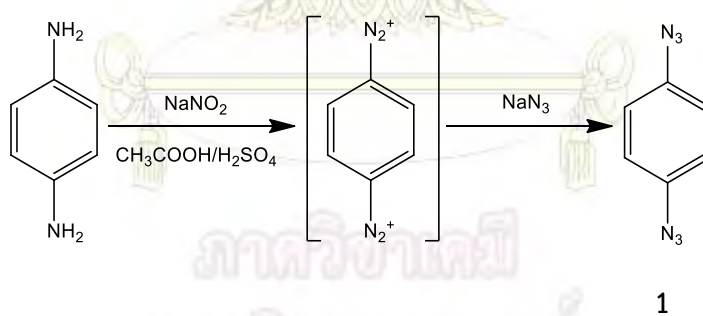
2.3.1 การสังเคราะห์ phenyl azide [21]



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ phenyl azide

ชั่ง aniline hydrochloride (0.388 g, 3 mmol) ลงในขวดก้นกลม ขนาด 50 mL และชั่ง sodium nitrite (NaNO_2) (0.311 g, 4.5 mmol) ละลายน้ำในขวดก้นกลม จากนั้นนำขวดก้นกลมไปแช่ในอ่างน้ำแข็ง คนทิ้งไว้ให้สารทำปฏิกิริยากัน 30 นาที จากนั้นชั่ง sodium azide (NaN_3) (0.195 g, 3 mmol) ละลายน้ำและแช่ในอ่างน้ำแข็งจนอุณหภูมิต่ำกว่า 5°C แล้วนำไปผสมกับสารในขวดก้นกลม โดยยังคงแช่ในอ่างน้ำแข็งอุณหภูมิ 0°C และคนสารละลายให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = 4:1 hexane:EtOAc) จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดด้วย dichloromethane และล้างด้วยน้ำ ตามลำดับ นำขึ้น dichloromethane ไประเหยออกแล้วชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้ คำนวณ %yield แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคทาง spectroscopy

2.3.2 การสังเคราะห์ 1,4-diazidobenzene (1) [21]

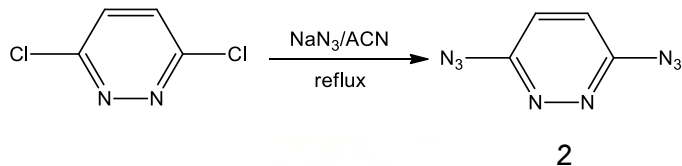


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 1

ชั่ง sodium nitrite (NaNO_2) (0.415 g, 6 mmol) ลงในขวดก้นกลม จากนั้นละลายด้วย conc. H_2SO_4 (3 mL) และแช่สารละลายลงในอ่างน้ำแข็ง หลังจากนั้นชั่ง p-phenylenediamine (0.227 g, 2 mmol) ลงในขวดก้นกลมอีกใบหนึ่งและละลายด้วย glacial acetic acid (3 mL) แช่ในอ่างน้ำแข็งจนอุณหภูมิลดลงไปประมาณ 0°C แล้วค่อยๆหยดสารละลายหลังนี้ลงไปพร้อมกับสารละลาย sodium nitrite ในขวดก้นกลมใบแรกและควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 0°C ตลอดการหยด จากนั้นชั่ง sodium azide (NaN_3) (0.381 g, 6 mmol) ละลายในน้ำ (3 mL) และแช่ลงในอ่างน้ำแข็ง แล้วหยดลงในขวดก้นกลมที่กล่าวมาข้างต้น โดยค่อยๆหยดและพยายามอย่าให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงเกิน 10°C และตั้งคนทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 0°C จากนั้นตรวจสอบปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TLC (eluent = hexane) และนำสารที่ได้มาสกัดด้วย dichloromethane และล้างด้วยน้ำ ตามลำดับ

นำขึ้น dichloromethane ไประเหยออกและทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography (eluent = hexane) แล้วชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ คำนวณ %yield แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคทาง spectroscopy

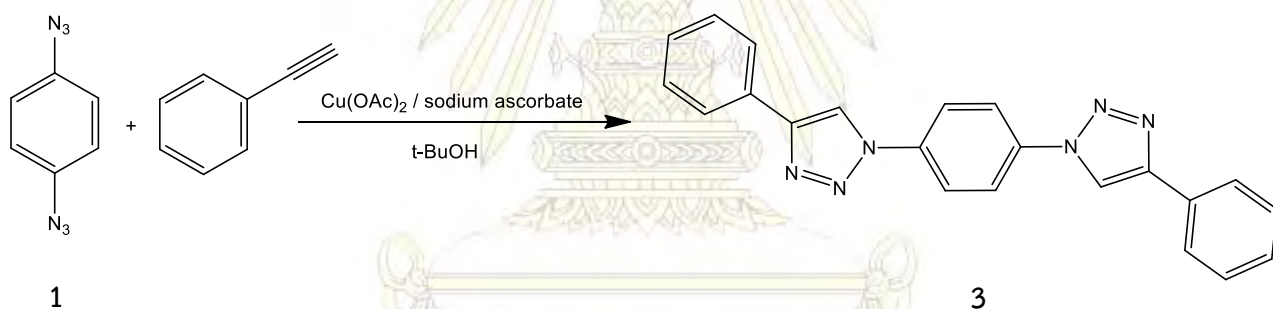
2.3.3 การสังเคราะห์ 3,6-diazidopyridazine (2)



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 2

ชั่ง 3,6-dichloropyridazine (0.149 g, 1 mmol) ใส่ในขวดก้นกลม จากนั้นชั่ง sodium azide (NaN_3) (0.195 g, 3 mmol) ละลายด้วย ACN (3 mL) และเทรวมลงในขวดก้นกลม ตั้งปฏิกิริยาให้ reflux เป็นเวลา 1 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC เทียบกับสารตั้งต้น (eluent = dichloromethane) จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดด้วย EtOAc นำขึ้น EtOAc ไประเหยออกแล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคทาง spectroscopy

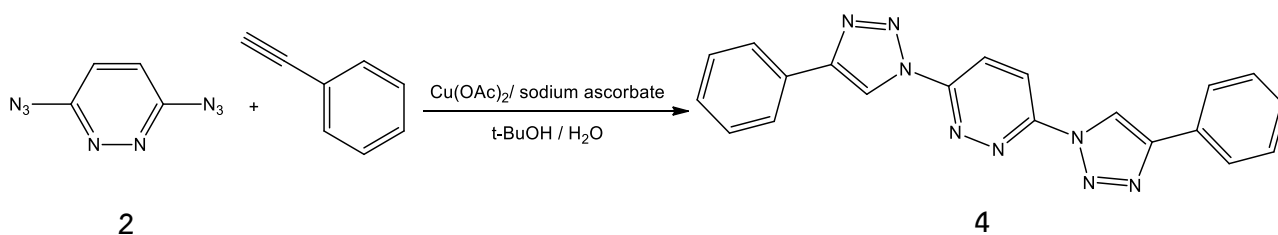
2.3.4 การสังเคราะห์ 1,4-bis(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)benzene (3) [22]



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 3

ชั่งสาร 1 (0.281 g, 2 mmol) ใส่ขวดก้นกลม จากนั้นชั่ง phenylacetylene (0.907 g, 8 mmol) แล้วเทรวมกันในขวดก้นกลม ใส่ตัวทำละลาย *tert*-butanol ลงไป 10 mL ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา copper(II) acetate ลงไป (0.373 g, 2 mmol) และ sodium ascorbate (0.079 g, 0.4 mmol) จากนั้นตั้งคนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง ตรวจสอบปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC เทียบกับสารตั้งต้น (eluent = 4:1 hexane:EtOAc) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ (ใช้เวลาประมาณ 4 วัน) นำสารที่ได้มากรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอน ด้วย EtOAc แล้วนำตะกอนที่ได้มาละลายด้วย dil. H_2SO_4 (10% v/v) จนตะกอนละลายหมดแล้วจึงปรับกลับมาเป็นเบสด้วย conc. NaOH (100% w/v) แล้วนำสารไปสกัดด้วย EtOAc นำขึ้น EtOAc ไประเหยออกและแยกสารด้วย column chromatography (eluent = 4:1 hexane:EtOAc) นำสารที่แยกได้ไปวิเคราะห์โครงสร้าง สมบัติ และคำนวณ %yield

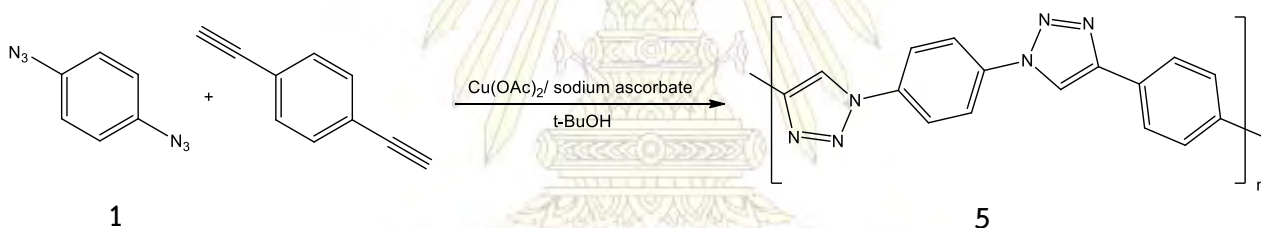
2.3.5 การสังเคราะห์ที่ 3,6-bis(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)pyridazine (4) [22]



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร 4

ซึ่ง สาร 2 (0.076 g, 0.47 mmol) ใส่ขวดก้นกลม จากนั้นซึ่ง phenylacetylene (0.140 g, 1.18 mmol) แล้วเทในขวดก้นกลมที่มี สาร 2 ใช้ตัวทำละลาย *tert*-butanol (5 mL) ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา copper(II) acetate (0.085 g, 0.47 mmol), sodium ascorbate (0.019 g, 0.09 mmol) และใส่น้ำ 2 ml จากนั้นตั้งคนทิ้งไว้ที่ อุณหภูมิห้อง (ใช้เวลาประมาณ 2 วัน) ตรวจสอบปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC เทียบสารตั้งต้น (eluent = 4:1 hexane:EtOAc) จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดแยกด้วย EtOAc นำขึ้น EtOAc ไประเหยออกและแยกสารด้วย column chromatography (eluent = 4:1 hexane:EtOAc) และนำสารที่แยกได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง spectroscopy

2.3.6 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 จาก Click polymerization [22]



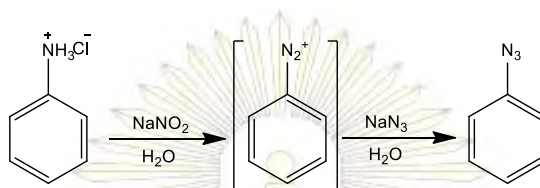
รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 จาก Click polymerization

ซึ่งสาร 1 (0.098 g, 0.612 mmol) ใส่ในขวดก้นกลม และซึ่ง 1,4-diethynylbenzene (0.077 g, 0.612 mmol) แล้วเทลงในขวดก้นกลมใส่ตัวทำละลาย *tert*-butanol (4 mL) และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา copper(II) acetate (0.012 g, 0.1 mmol) กับ sodium ascorbate (0.012 g, 0.1 mmol) และน้ำ (2 mL) จากนั้นตั้งคนทิ้งไว้ที่ อุณหภูมิห้อง ตรวจสอบปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC เทียบกับสารตั้งต้น (eluent = 4:1 hexane:EtOAc) เมื่อปฏิกิริยา เกิดอย่างสมบูรณ์ (ใช้เวลาประมาณ 6 วัน) กรองสุญญากาศและล้างตะกอนด้วยน้ำ และทำตะกอนให้แห้งด้วยการชะ ด้วย acetone แล้วนำไปเก็บไว้ใน desiccator ทิ้งไว้ในแห้ง 1 คืน แล้วนำมาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคทาง spectroscopy

บทที่ 3

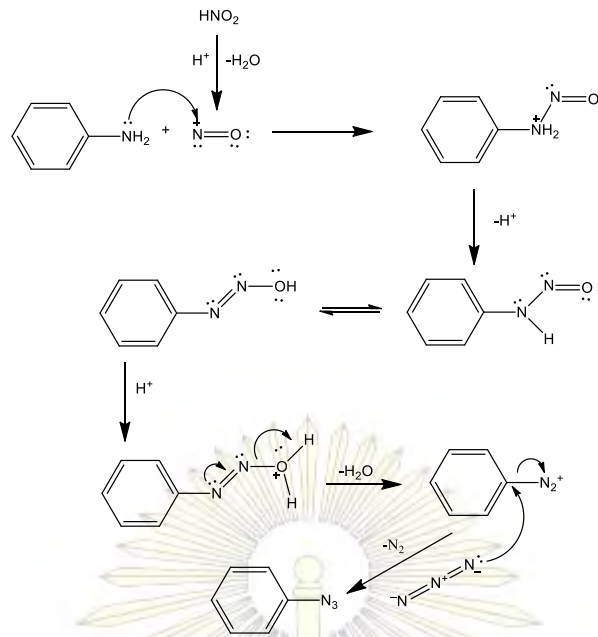
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ phenyl azide



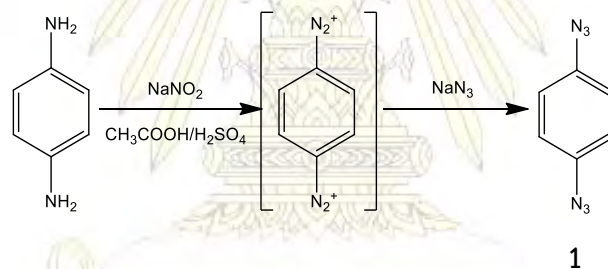
phenyl azide สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา diazotization และ azidation ตามวิธีในเอกสารอ้างอิง [20] โดยขั้นแรกจะทำปฏิกิริยา diazotization ระหว่าง aniline hydrochloride กับ sodium nitrite ที่อุณหภูมิ $0\text{ }^\circ\text{C}$ เกิดเป็น benzenediazonium salt และทำปฏิกิริยา azidation ด้วย sodium azide เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ $0\text{ }^\circ\text{C}$ โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.1 จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลายคือ 4:1 hexane:EtOAc ผลิตภัณฑ์มีค่า R_f เท่ากับ 0.74 มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลอ่อน (น้ำหนัก 0.124 g, 34.7 %yield) ซึ่งประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ค่อนข้างต่ำ อาจจะเป็นเพราะยังควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาไม่ต่ำพอ ทำให้สารตั้งต้นเสียไปและเกิดเป็น phenol เกิดขึ้น โดยปฏิกิริยามีน้ำเป็นตัวทำละลาย ทำให้มีโอกาสสูงที่หมู่ $-\text{OH}$ จะเข้าทำปฏิกิริยาแทน sodium azide เกิดเป็น phenol

จากข้อมูล ^1H NMR spectrum (ภาคผนวก รูปที่ ผ.1) พบสัญญาณของโปรตอนที่ตำแหน่ง δ 7.29 (t), 7.08 (t) และ 6.97 (d) ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนที่ตำแหน่ง *meta*, *para* และ *ortho* ตามลำดับ สอดคล้องกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง [20]



รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา diazotization และ azidation ของ aniline

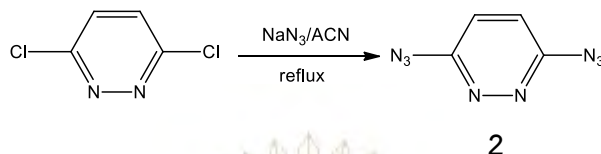
3.2 การสังเคราะห์สาร 1



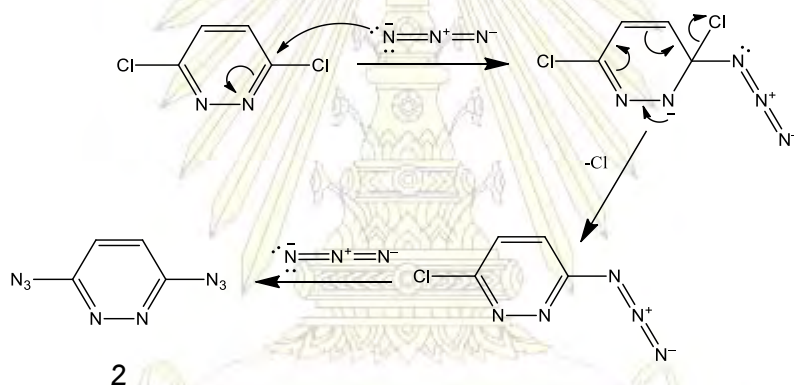
สาร 1 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา diazotization และ azidation ในทำนองเดียวกับ 3.1 แต่ใช้ภาวะที่รุนแรงกว่า [21] โดยขั้นแรกทำปฏิกิริยาระหว่าง phenylene diamine ที่ละลายใน acetic acid กับ sodium nitrite ใน conc. H_2SO_4 ที่อุณหภูมิ 0°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเกิดเป็น benzene-1,4-bis(diazonium) salt จากนั้นทำปฏิกิริยา azidation ที่อุณหภูมิ 0°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลาย คือ hexane มีค่า R_f เท่ากับ 0.43 ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล มีลักษณะเป็นผลึกขาว (น้ำหนัก 0.514 g, 78 %yield) ในการสังเคราะห์ครั้งนี้ได้มีการควบคุมอุณหภูมิเป็นอย่างดี ทำให้การเกิด phenol ที่ เป็น by-product ของปฏิกิริยาน้อยลง ทำให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ดีขึ้น และในปฏิกิริยานี้ไม่มีน้ำในปฏิกิริยา ทำให้โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดได้น้อยลงเช่นกัน

เมื่อนำสารไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย ^1H NMR spectroscopy (ภาคผนวก **รูปที่ ผ.2**) พบว่ามีสัญญาณที่ตำแหน่ง δ 7.03 (s) ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนเพียงชนิดเดียวที่อยู่บนวงอะโรมาติก เนื่องจากโมเลกุลมีโครงสร้างสมมาตร สอดคล้องกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง [21]

3.3 การสังเคราะห์สาร 2

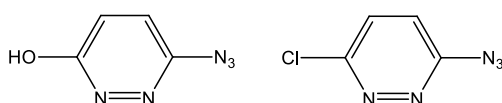


สาร **2** สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ระหว่าง 3,6-dichloropyridazine กับ sodium azide โดยมี ACN เป็นตัวทำละลาย และตั้ง reflux ที่อุณหภูมิประมาณ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 วัน ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยา $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ของสาร **2** แสดงใน **รูปที่ 3.2** ตรวจสอบผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค TLC และใช้ระบบตัวทำละลาย คือ dichloromethane มีค่า R_f เท่ากับ 0.48 สารมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน



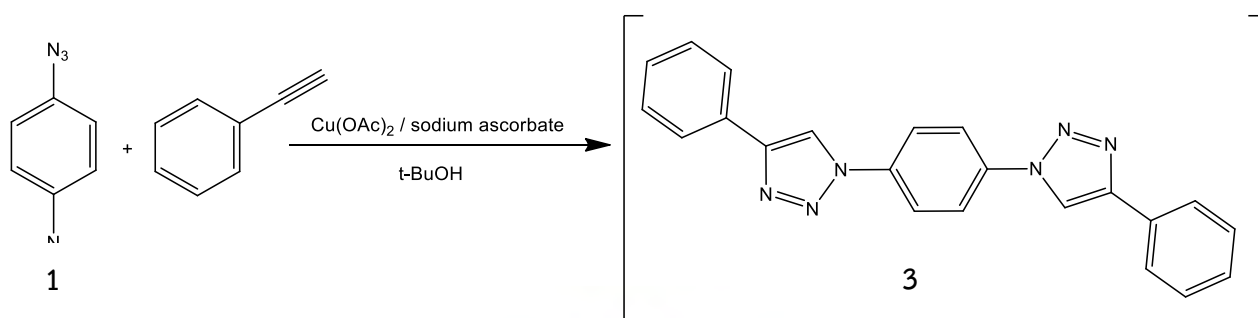
รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ของ 3,6-dichloropyridazine

จากข้อมูล ^1H NMR spectrum (ภาคผนวก **รูปที่ ผ.3**) พบว่ามีสัญญาณที่ δ 7.5 (s) ppm เป็นสัญญาณของผลิตภัณฑ์ 3,6-diazidopyridazine (**2**) ซึ่งมีสัญญาณเดียวเนื่องจากโมเลกุลสมมาตร แต่ยังมีพบว่ามีสารอื่นเจือปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งมีสัญญาณขึ้นที่ δ 8.3 (d) และ 7.1 (d) ppm ซึ่งเป็นไปได้ว่าอาจเป็นสัญญาณของสารที่ azide เข้าทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์โดยเข้าทำปฏิกิริยาเพียงด้านเดียวของสารตั้งต้น เกิดเป็นอนุพันธ์ 1-azido-4-chloro ดัง **รูปที่ 3.3** หรือในอีกกรณีหนึ่งสารตั้งต้นอาจเกิดปฏิกิริยากับน้ำในระบบเข้าแข่งขันเกิดเป็นอนุพันธ์ phenol และมีสัญญาณขึ้นที่ δ 2.0 (s) ppm ซึ่งคาดว่าเป็นสัญญาณของ $-\text{OH}$ ในอนุพันธ์ phenol โดย δ ที่ตำแหน่ง 4.05 (m), 1.97 (s) และ 1.16 (m) ppm จะเป็นสัญญาณของ EtOAc ที่ใช้ในการสกัดที่ยังระเหยออกไม่หมด

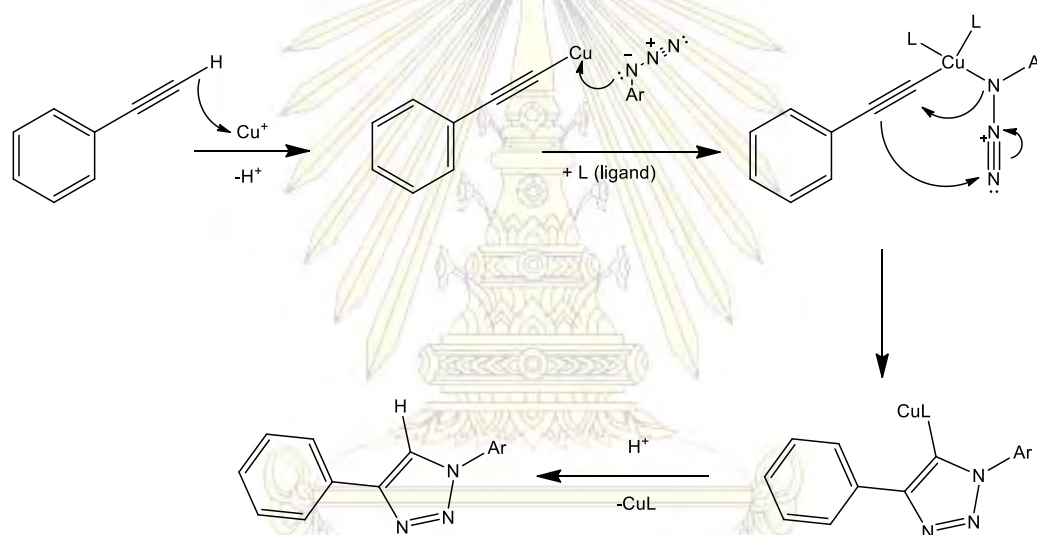


รูปที่ 3.3 สารข้างเคียงที่มีโอกาสเกิดขึ้นภายในปฏิกิริยาแทนที่ของสาร 3,6-dichloropyridazine

3.4 การสังเคราะห์สาร 3



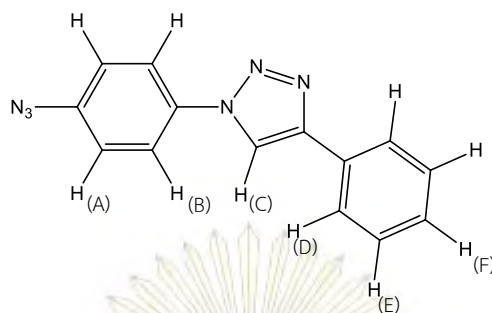
ปฏิกิริยา click แบบ CuAAC ระหว่าง สาร 1 กับ phenylacetylene โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น copper(II) acetate มี sodium ascorbate เป็นตัวรีดิวซ์ copper(II) เป็น copper(I) ใน *tert*-butanol มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา click แบบ CuAAC

แต่พบว่าไม่ได้ผลผลิตตามที่ตรงอะไหล่ตามที่ต้องการ เมื่ออ้างอิงจากข้อมูล ^1H NMR spectrum (ภาคผนวก รูปที่ ๓.4) พบว่าผลผลิตที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยาเพียงด้านเดียวของสารตั้งต้น diazides (สาร 6, รูปที่ 3.5) โดยพบสัญญาณที่ตำแหน่ง δ 7.91 (d) และ 7.79 (d) ppm จะเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง (A) และ (B) ตามลำดับ ที่ตำแหน่ง δ 8.17 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง (C) ส่วนสัญญาณที่ตำแหน่ง δ 7.19 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง (D) ที่ตำแหน่ง δ 7.46 (t) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง (E) และที่ตำแหน่ง δ 7.38 (t) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง (F) ซึ่งจากข้อมูลทั้งหมดสามารถอธิบายได้ว่าผลผลิตที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยา click เพียงด้านเดียวของ diazide เพราะมีสัดส่วน integration ของสัญญาณสอดคล้องกับโครงสร้างนี้ โดยเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค TLC ใช้ระบบตัวทำละลาย คือ 4:1 hexane:EtOAc ผลผลิตนี้มีค่า R_f เท่ากับ 0.42 มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง (0.164 g, 31.3 %yield) การที่ไม่สามารถสังเคราะห์สาร 3 ได้รวมทั้งประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ค่อนข้างต่ำอาจจะเป็นเพราะในระบบไม่มีน้ำอยู่ คาดว่าน้ำจะสามารถแยกสารประกอบเชิงซ้อน Cu ออกจากโมเลกุลของสารที่ต้องการทำปฏิกิริยา การที่ไม่มีน้ำอยู่จึงไม่สามารถนำสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu ไปทำ

ปฏิกิริยาต่อได้ไม่เต็มที่ และทำให้ขาดตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังอาจมีการสูญเสียผลิตภัณฑ์ไปกับตะกอนของ Cu ที่กรองทิ้งไประหว่างหยุดปฏิกิริยารวมถึง phenylacetylene เริ่มต้นที่ใช้ไม่บริสุทธิ์ ทำให้สารตั้งต้นมีน้อยกว่าที่คำนวณไว้ ซึ่งทั้งหมดเป็นสาเหตุที่นี้ทำให้ปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ และเกิดแค่ด้านเดียวของสาร 1

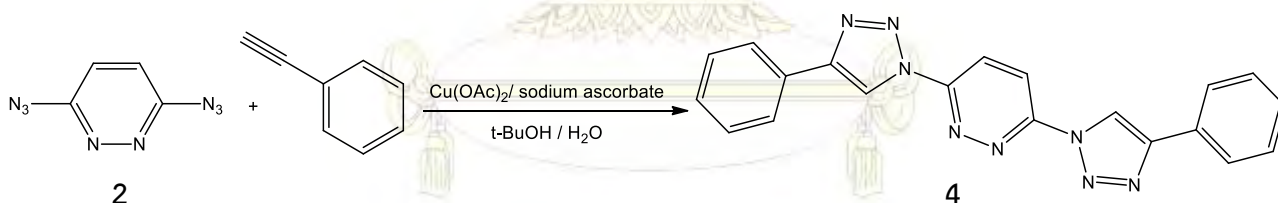


6

รูปที่ 3.5 โครงสร้างและตำแหน่งโปรตอนแต่ละชนิด ของสาร 6

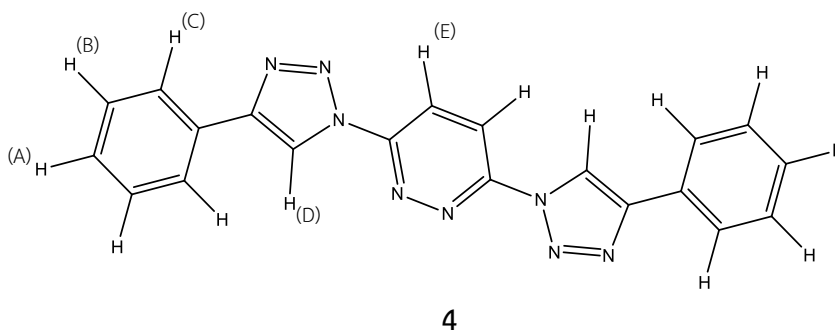
เมื่อพิจารณาจากข้อมูล UV-visible spectrum (ภาคผนวก รูปที่ ผ.5) พบว่าไม่มีค่า λ_{max} ในช่วง visible ซึ่งคาดว่าระบบคอนจูเกตภายในโมเลกุลยังมีขนาดไม่ใหญ่มากทำให้ไม่เกิดการ red-shifted ของสัญญาณ และเมื่อนำสารไปตรวจสอบต่อด้วยเทคนิค IR spectrum (ภาคผนวก รูปที่ ผ.6) พบว่ามีสัญญาณที่ประมาณ 2100 cm^{-1} เป็นสัญญาณของ azide เป็นการยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็น azide

3.5 การสังเคราะห์สาร 4



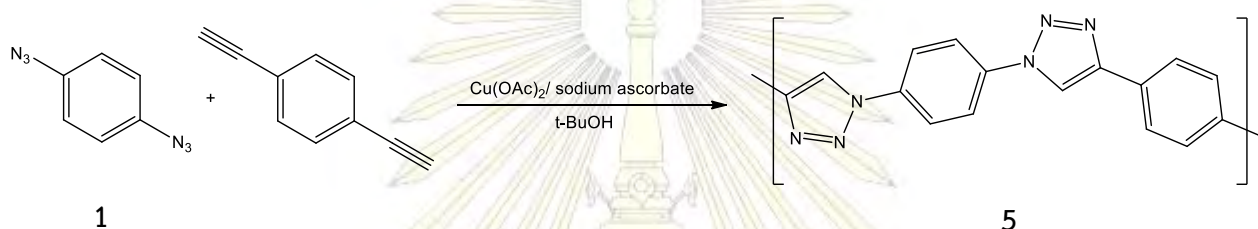
ปฏิกิริยา click แบบ CuAAC ระหว่าง สาร 2 กับ phenylacetylene ใน t-butanol และน้ำ โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาคลายกับรูปที่ 3.4 โดยเมื่อตรวจสอบเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลาย คือ 4:1 hexane:EtOAc และมีค่า R_f เท่ากับ 0.36 มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน (0.078 g, 45.3 %yield) ซึ่งประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ค่อนข้างต่ำอาจเป็นเพราะ phenylacetylene ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นไม่บริสุทธิ์ ทำให้สารมีน้อยกว่าที่คำนวณไว้ ปฏิกิริยาจึงดำเนินไปได้ช้า และเป็นผลทำให้ %yield ต่ำ และเป็นสาเหตุเดียวกับการสังเคราะห์สาร 3

จาก ^1H NMR spectrum (ภาคผนวก รูปที่ ผ.7) พบสัญญาณที่ตำแหน่ง δ 8.62 ppm และ 8.84 (s) ppm เป็นสัญญาณที่ตำแหน่ง (E) และ (D) ตามลำดับ ที่ตำแหน่ง δ 7.91 (d) ppm จะเป็นสัญญาณที่ตำแหน่ง (C) ส่วนที่ตำแหน่ง δ 7.46 (t) และ 7.40 (t) ppm เป็นสัญญาณตำแหน่งที่ (B) และ (A) ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์ สาร 4 ได้แต่ยังไม่บริสุทธิ์



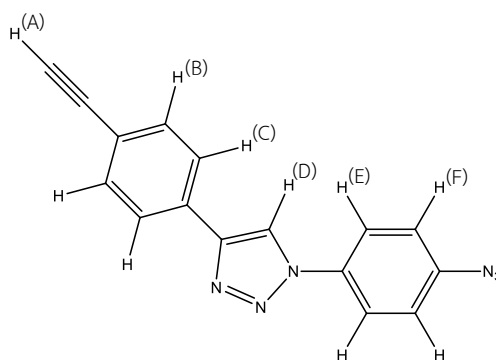
รูปที่ 3.6 โครงสร้างและตำแหน่งโปรตอนแต่ละชนิด ของสาร 4

3.6 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 จาก Click polymerization



พอลิเมอร์ 5 จากการทำปฏิกิริยา click polymerization ระหว่าง สาร 1 กับ 1,4-diethynylbenzene โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น copper(II) acetate และมี sodium ascorbate เป็นตัวรีดิวซ์ copper(II) เป็น copper(I) ใน *t*-butanol มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาตามรูปที่ 3.4 โดยเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค TLC ใช้ระบบตัวทำละลาย 4:1 hexane:EtOAc ผลิตภัณฑ์มีค่า R_f เท่ากับ 0.36 มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน (0.041 g, 23.4 %yield) และปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ต่ำกว่าคาดว่าเมื่อสารทำปฏิกิริยาและเริ่มต่อกันเป็นพอลิเมอร์ จะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและการละลายของพอลิเมอร์ 5 จะต่ำลง จึงมีการตกตะกอนลงมาบางส่วนหรือเกิดการ aggregation ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดำเนินต่อไปได้ช้าจนหยุด เป็นผลทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้างต่ำ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถแยกได้เป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่ละลาย และส่วนที่ไม่ละลายใน $CDCl_3$ ส่วนที่ละลายใน $CDCl_3$ (สาร 7) นำไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค H NMR และ FTIR และส่วนที่ไม่ละลายใน $CDCl_3$ (สาร 5) นำไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค UV-visible

จากข้อมูล 1H NMR spectrum (ภาคผนวก รูปที่ ผ.8) ของสารที่ละลายได้ใน $CDCl_3$ มีสัญญาณที่ตำแหน่ง δ 8.18 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนพันธะคู่ของ carbon บริเวณวง triazole ที่ตำแหน่ง (D) สัญญาณโปรตอน δ 7.87 (d) ppm และ 7.77 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนพันธะคู่ของ carbon ตำแหน่ง (F) และ (E) ตามลำดับ ส่วนสัญญาณโปรตอนของสเปกตรัมที่ตำแหน่ง δ 7.59 (d) และ 7.20 (d) ppm คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง (B) และ (C) ตามลำดับ และที่ δ 3.16 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่ตำแหน่ง terminal alkyne (A) แสดงให้เห็นดังรูปที่ 3.7 ซึ่งข้อมูล 1H NMR spectrum สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร 7



7

รูปที่ 3.7 โครงสร้างและตำแหน่งโปรตอนแต่ละชนิด ของสาร 7

จากข้อมูล IR spectrum ของสาร 7 (ภาคผนวก รูปที่ ผ.9) พบว่ามีสัญญาณที่ประมาณ 2100 cm^{-1} เป็นสัญญาณของหมู่ azide และพบสัญญาณที่ประมาณ 3300 cm^{-1} เป็นสัญญาณของ C-H stretching ของ terminal alkyne เป็นการยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็น azide และมี terminal alkyne อยู่บนโครงสร้างสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร 7

ในส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลายใน CDCl_3 (สาร 5) นำไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค UV-visible spectrum ของแข็ง (ภาคผนวก รูปที่ ผ.10) พบว่ามี λ_{max} อยู่ที่ 586 nm ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลมีระบบ conjugate ภายในโมเลกุลมากขึ้น และโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเทียบกับ λ_{max} ของสาร 6 ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก และมีระบบ conjugation ลักษณะเดียวกันแต่สั้นกว่า ซึ่งให้ผลที่สนับสนุนว่าสาร 5 เป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่ต้องการ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

Phenyl azide สามารถสังเคราะห์ได้จาก aniline hydrochloride ผ่านปฏิกิริยา diazotization และ azidation ได้สารผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลอ่อน น้ำหนัก 0.124 g, คิดเป็น 34.7 %yield ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลายคือ 4:1 hexane:EtOAc มีค่า R_f เท่ากับ 0.74 และยืนยันเอกลักษณ์ของสารได้จาก เทคนิค $^1\text{H NMR}$ ให้ผลสอดคล้องกับโครงสร้างและข้อมูลตามเอกสารอ้างอิง [20]

สาร 1 สามารถสังเคราะห์ได้จาก phenyl diamine ผ่านปฏิกิริยา diazotization และ azidation ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล มีลักษณะเป็นผลึกขาว น้ำหนัก 0.514 g, คิดเป็น 78 %yield ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลาย คือ hexane มีค่า R_f เท่ากับ 0.43 และยืนยันเอกลักษณ์ของสารได้จาก เทคนิค $^1\text{H NMR}$ ให้ผลสอดคล้องกับโครงสร้างและข้อมูลตามเอกสารอ้างอิง [21]

สาร 2 สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา S_NAr ระหว่าง 3,6-dichloropyridazine กับ sodium azide ได้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวเหลือง ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลาย คือ dichloromethane โดยมีค่า R_f เท่ากับ 0.48 และทดสอบเอกลักษณ์ของสารจากเทคนิค $^1\text{H NMR}$ ให้ผลว่าสารไม่บริสุทธิ์

สาร 3 สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา click polymerization ระหว่าง สาร 1 กับ phenyl alkyne ได้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง น้ำหนัก 0.164 g, คิดเป็น 31.3 %yield ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลาย คือ 4:1 hexane:EtOAc มีค่า R_f เท่ากับ 0.42 และยืนยันเอกลักษณ์ของสารได้จาก เทคนิค $^1\text{H NMR}$ ให้ผลสอดคล้องกับโครงสร้าง

สาร 4 สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา click polymerization ระหว่าง สาร 2 กับ phenylacetylene ได้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลาย คือ 4:1 hexane:EtOAc มีค่า R_f เท่ากับ 0.36 และยืนยันเอกลักษณ์ของสารได้จากเทคนิค $^1\text{H NMR}$ ให้ผลว่าสารไม่บริสุทธิ์

พอลิเมอร์ 5 สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา click polymerization ระหว่าง สาร 1 กับ phenyl dialkyne ได้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ระบบตัวทำละลาย 4:1 hexane:EtOAc โดยมีค่า R_f เท่ากับ 0.36 และยืนยันเอกลักษณ์ของสารจากเทคนิค $^1\text{H NMR}$ ให้ผลว่าสารไม่บริสุทธิ์

ข้อเสนอแนะ

1. การสังเคราะห์ 1,4-diazidobenzene ควรควบคุมอุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิต่ำกว่า $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงการเกิดอนุพันธ์ของ phenol
2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 5 ควรให้ระยะเวลาในการทำการทดลองมากกว่าในครั้งนี้ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ รวมถึงได้พอลิเมอร์ที่มีขนาดของโมเลกุลใหญ่ขึ้น และมีระบบคอนจูเกตมากยิ่งขึ้น
3. ในกรณีที่มีปัญหาเกี่ยวกับพอลิเมอร์ไม่สามารถละลาย และไม่สามารถนำไปวิเคราะห์ผลได้อย่างสมบูรณ์ จะต้องออกแบบโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่จะสังเคราะห์ให้มีหมู่ช่วยละลาย (solubilizing group) เช่น หมู่แอลคิลที่มีจำนวนคาร์บอนมากๆ เพื่อที่จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ได้



เอกสารอ้างอิง

- [1] Kolb, H. C.; Finn, M.; Sharpless, K. B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [2] Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today* **2003**, *8*, 1128-1137.
- [3] Wu, P.; Feldman, A. K.; Nugent, A. K.; Hawker, C. J.; Scheel, A.; Voit, B.; Fokin, V. V. Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(I)-catalyzed ligation of azides and alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928-3932.
- [4] Scheel, A. J.; Komber, H.; Voit, B. I. Novel Hyperbranched Poly ([1,2,3]-triazole)s Derived from AB₂ Monomers by a 1,3-Dipolar Cycloaddition. *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 1175-1180.
- [5] Qin, A.; Lam, J. W.; Tang, B. Z. Click polymerization: progresses, challenges, and opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8693-8702.
- [6] Huisgen, R. 1,3-dipolar cycloadditions. Past and future. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565-598.
- [7] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711.
- [8] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *1*, 210-216.
- [9] Kuang, G.-C.; Guha, P. M.; Brotherton, W. S.; Simmons, J. T.; Stanke, L. A.; Nguyen, B. T.; Zhu, L. Experimental Investigation on the Mechanism of Chelation-Assisted, Copper(II) Acetate-Accelerated Azide-Alkyne Cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13984-14001.

- [10] Li, Z. A.; Yu, G.; Hu, P.; Ye, C.; Liu, Y.; Qin, J.; Li, Z. New azo-chromophore-containing hyperbranched polytriazoles derived from AB₂ monomers via click chemistry under copper(I) catalysis. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1589-1596.
- [11] Meudtner, R. M.; Hecht, S. Responsive Backbones Based on Alternating Triazole-Pyridine/Benzene Copolymers: From Helically Folding Polymers to Metallosupramolecularly Crosslinked Gels. *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 347-351.
- [12] Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. Step-growth “click” coupling of telechelic polymers prepared by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3558-3561.
- [13] Hartwig, S.; Hecht, S. Polypseudopeptides with Variable Stereochemistry: Synthesis via Click-Chemistry, Postfunctionalization, and Conformational Behavior in Solution. *Macromolecules* **2009**, *42*, 242-248.
- [14] Qin, A.; Lam, J. W.; Jim, C. K.; Zhang, L.; Yan, J.; Häussler, M.; Tang, B. Z. Hyperbranched polytriazoles: click polymerization, regioisomeric structure, light emission, and fluorescent patterning. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3808-3822.
- [15] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578-580.
- [16] Diaz, A.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635-636.
- [17] Qin, A.; Jim, C. K.; Lu, W.; Lam, J. W.; Häussler, M.; Dong, Y.; Tang, B. Z. Click polymerization: facile synthesis of functional poly (aroyltriazole)s by metal-free, regioselective 1,3-dipolar polycycloaddition. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2308-2317.
- [18] Qin, A.; Lam, J. W.; Tang, L.; Jim, C. K.; Zhao, H.; Sun, J.; Tang, B. Z. Polytriazoles with aggregation-induced emission characteristics: synthesis by click polymerization and application as explosive chemosensors. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1421-1424.
- [19] Wang, Y.; Wang, D.; Xu, C.; Wang, R.; Han, J.; Feng, S. Click polymerization: Synthesis of novel σ - π conjugated organosilicon polymers. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3000-3005.

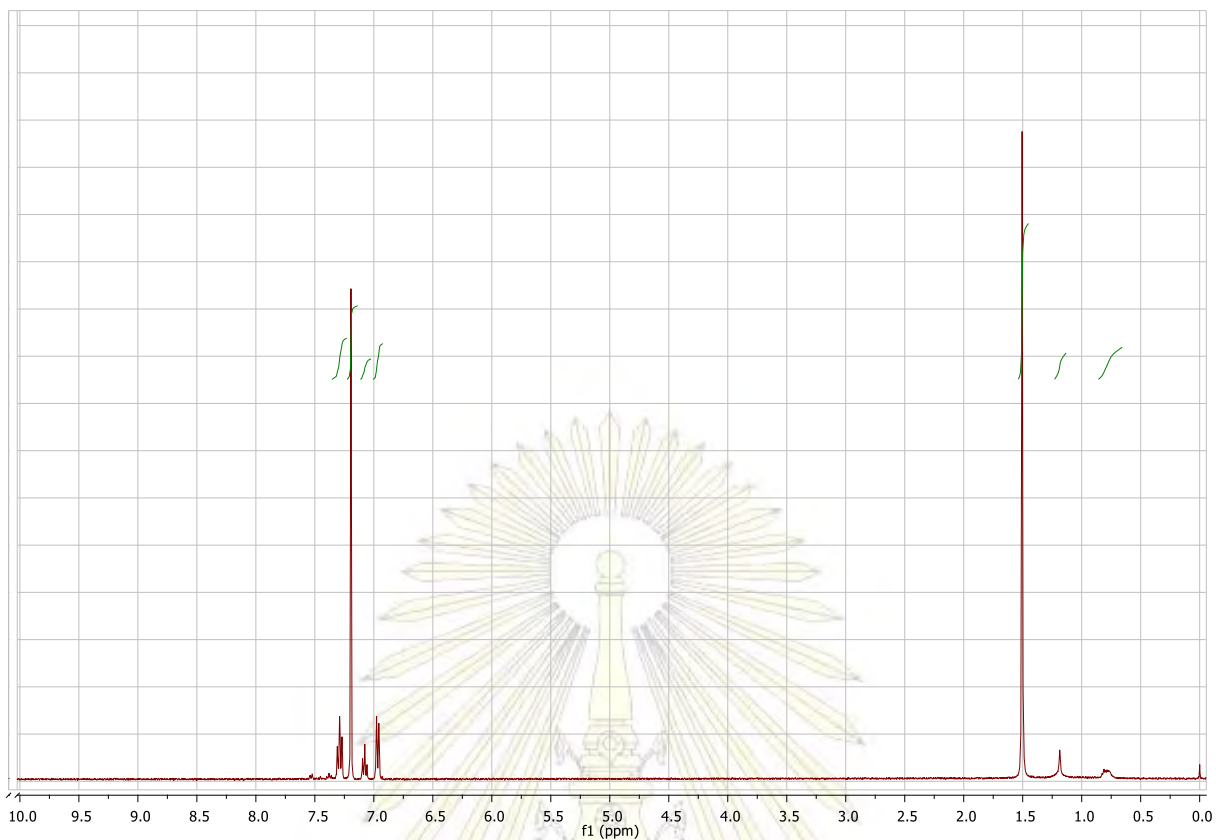
- [20] Xin, P.; Qi, W.; Yogesh, M.; Jinbin, X.; Reichert, D. E.; Malik, M.; Taylor, M.; Luedtke, R. R.; Mach, R. H. Synthesis, pharmacological evaluation and molecular modeling studies of triazole containing dopamine D3 receptor ligands. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 519-523.
- [21] Li, L.; Xin, W.; Yutao, J.; Aiqing, W.; Yonggang, W. Synthesis of Conjugated Hyperbranched Polytriazoles Containing Truxene Units by Click Polymerization. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 861-868.
- [22] Bakbak, S.; Leech, P. J.; Carson, B.; Saxena, S.; King, W. P.; Bunz, U. H. F. 1,3-Dipolar Cycloaddition for the Generation of Nanostructured Semiconductors by Heated Probe Tips. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6793-6795.



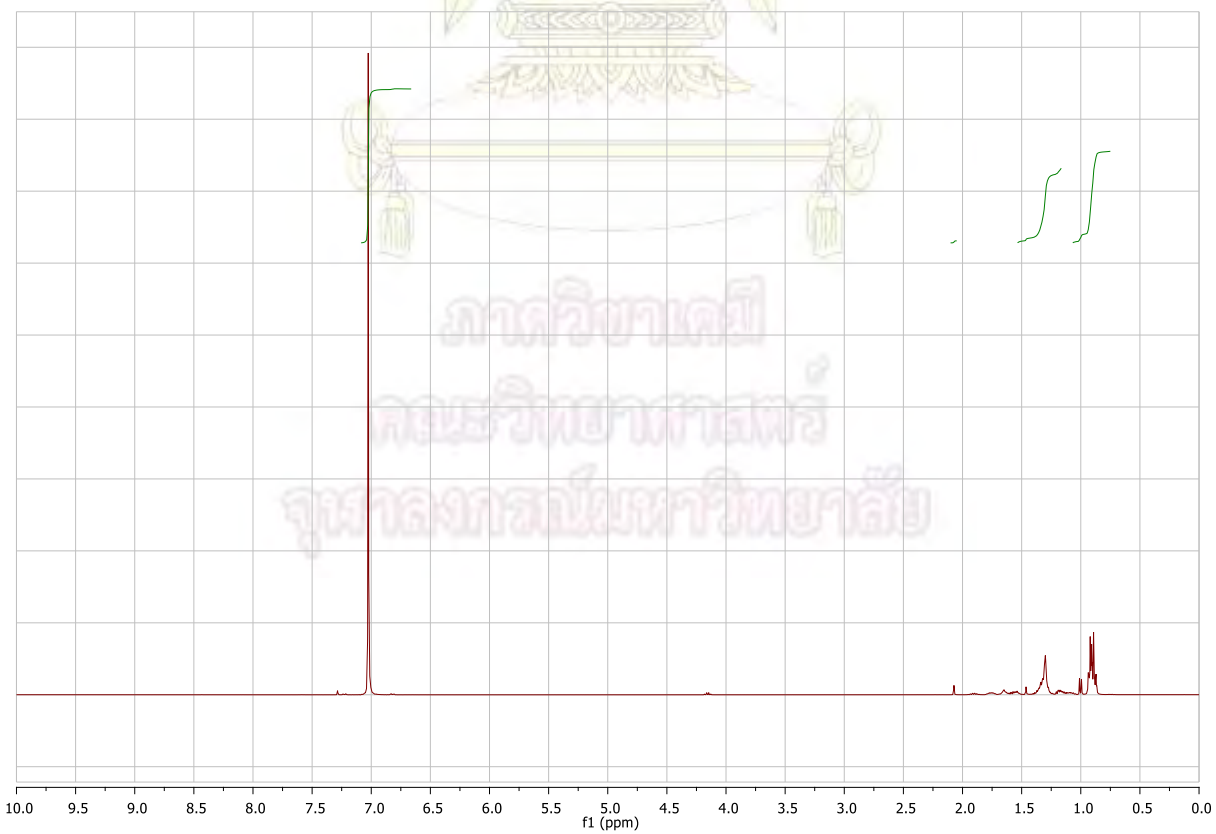


ภาคผนวก

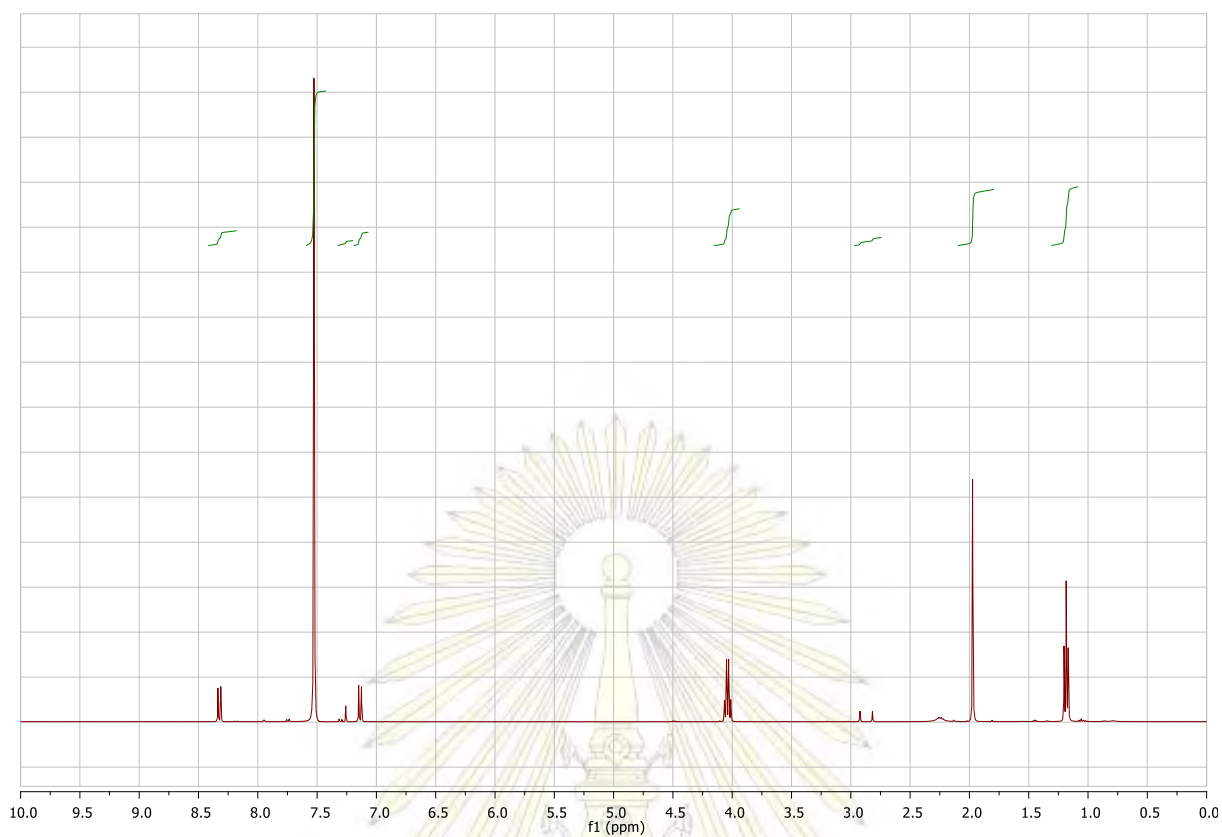
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



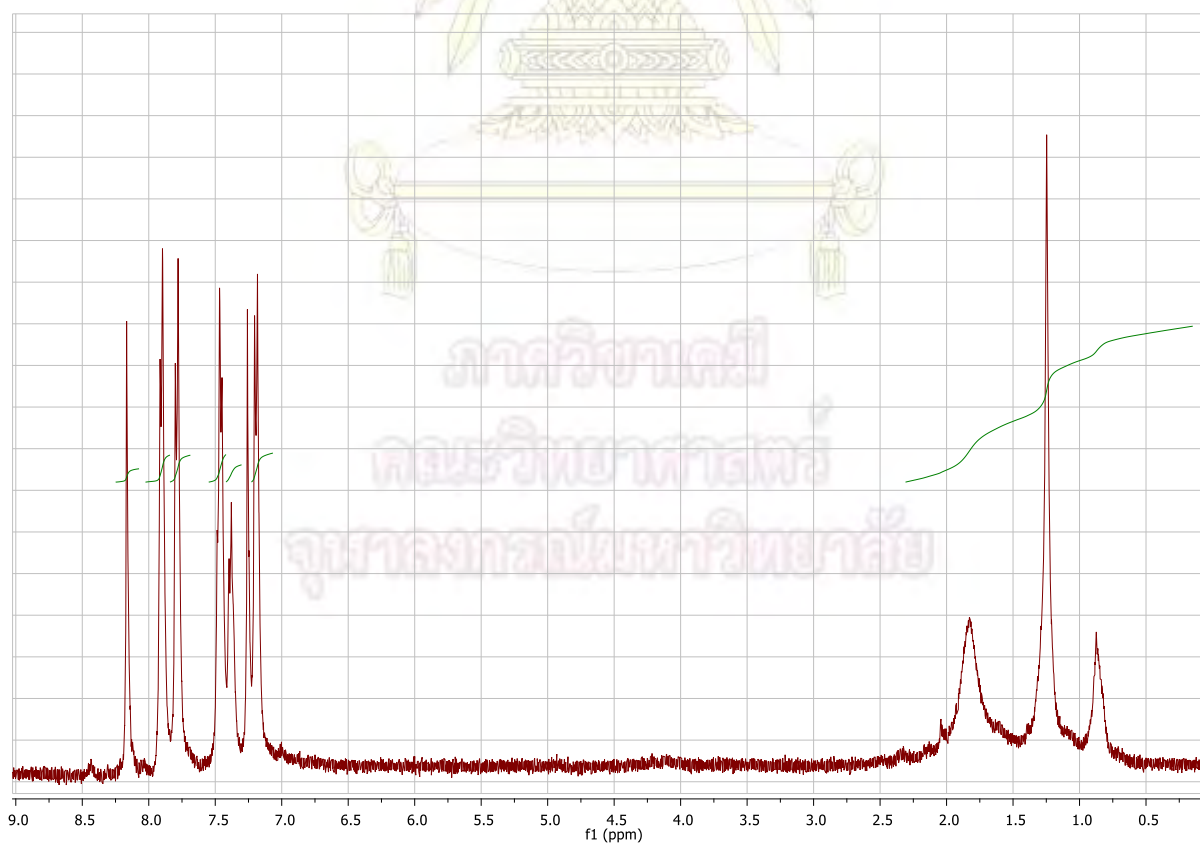
รูปที่ ผ.1 ^1H NMR spectrum ของสาร phenyl azide (solvent = CDCl_3)



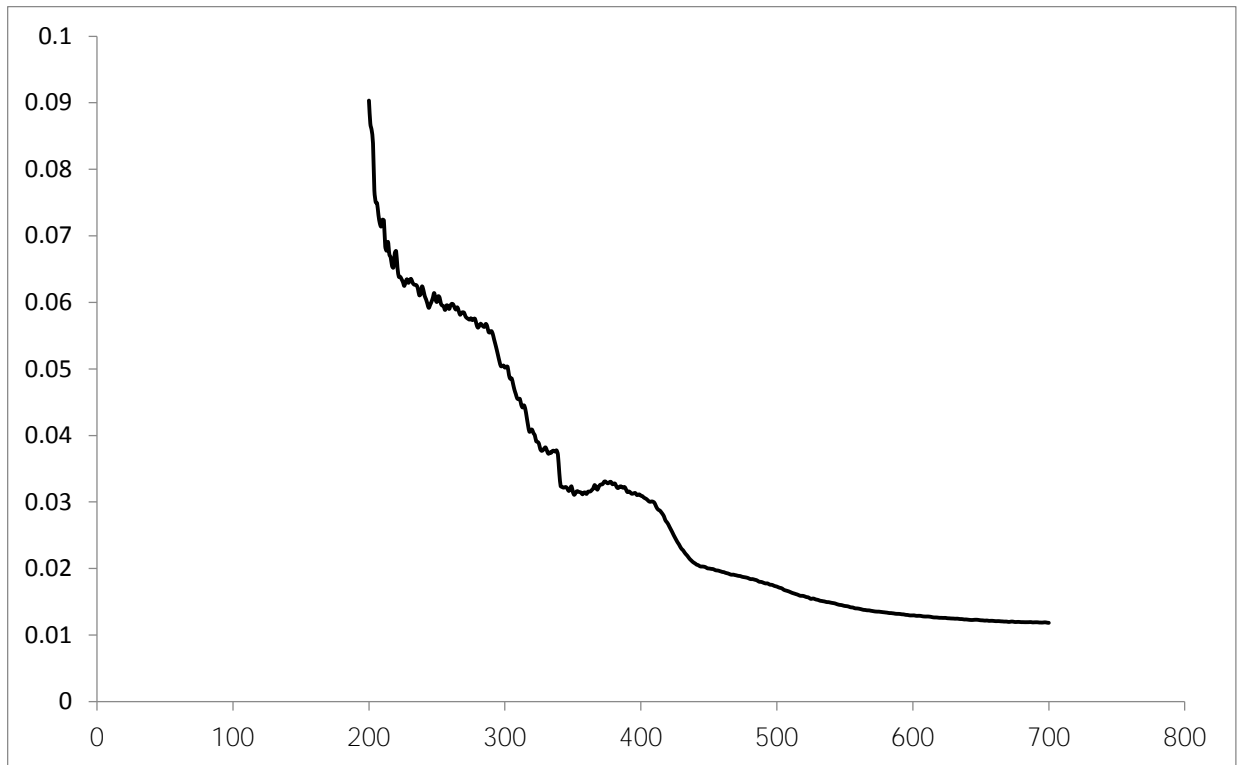
รูปที่ ผ.2 ^1H NMR spectrum ของสาร 1 (solvent = CDCl_3)



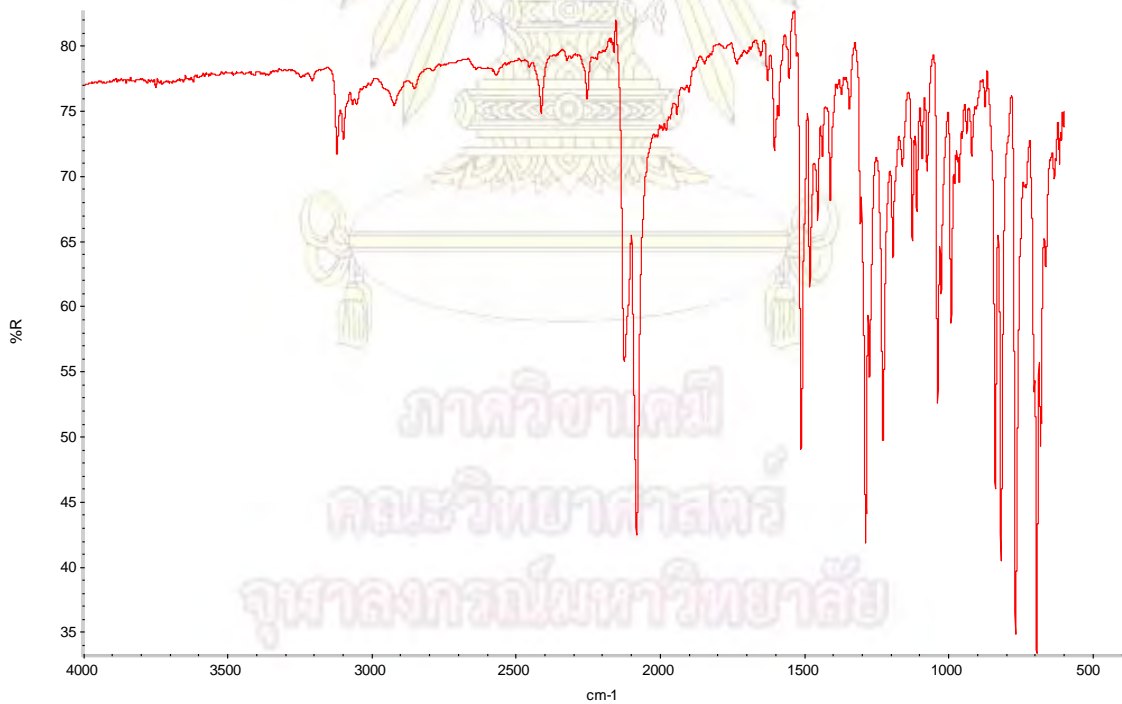
รูปที่ ผ.3 ^1H NMR spectrum ของสาร 2 (solvent = CDCl_3)



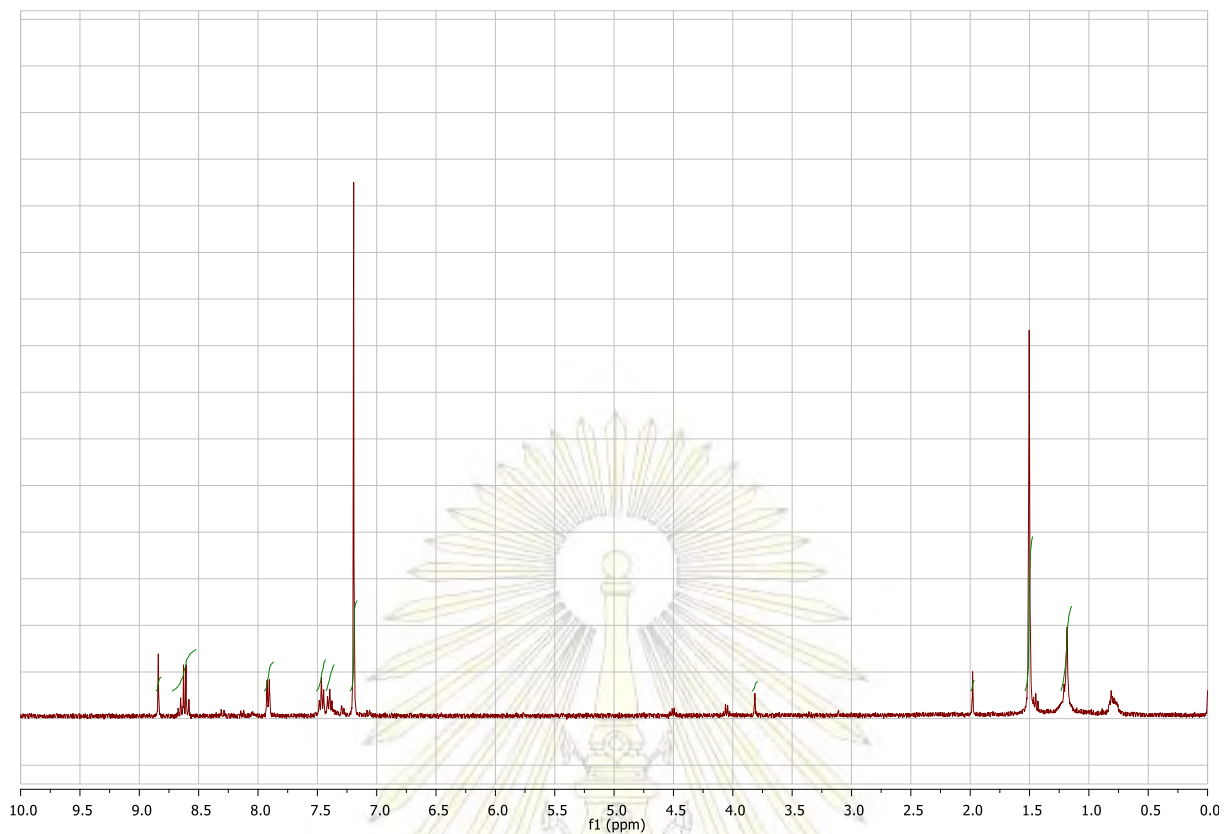
รูปที่ ผ.4 ^1H NMR spectrum ของสาร 6 (solvent = CDCl_3)



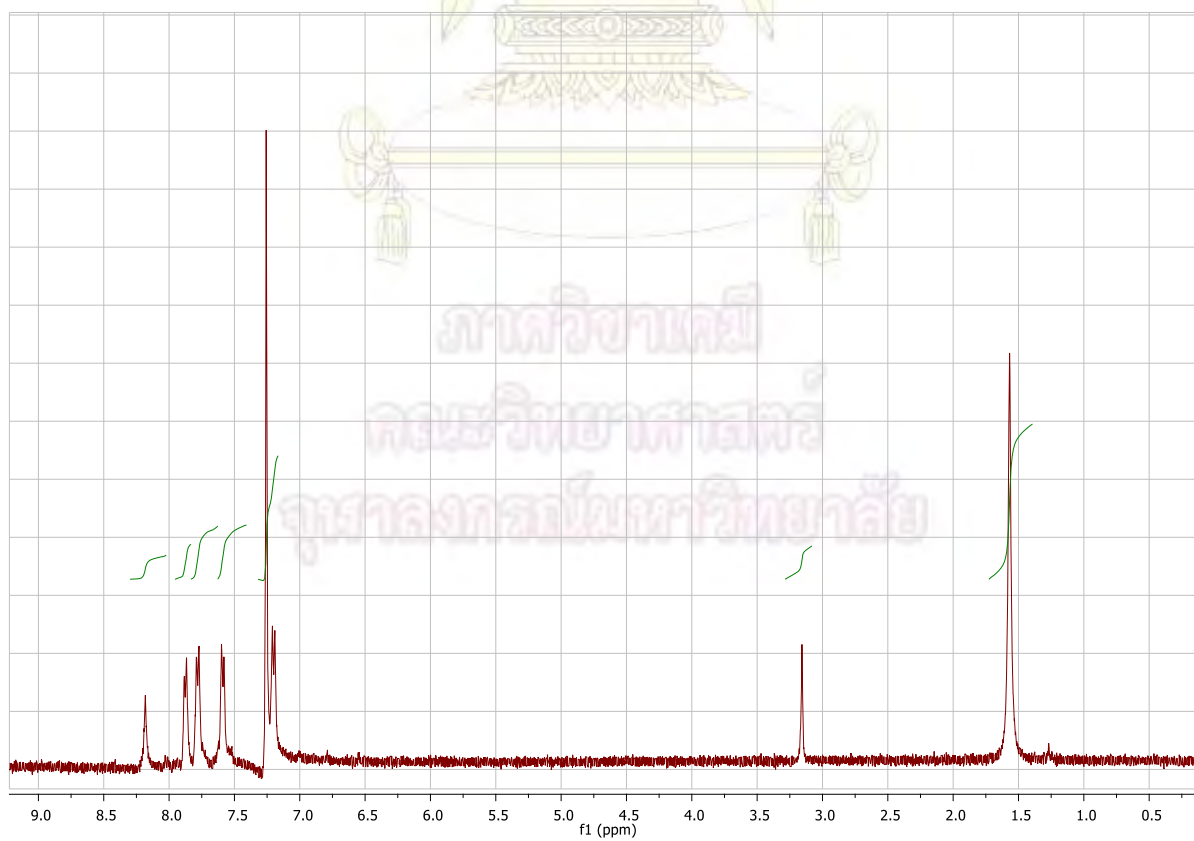
รูปที่ ๕.5 UV-visible spectrum ของสาร 6



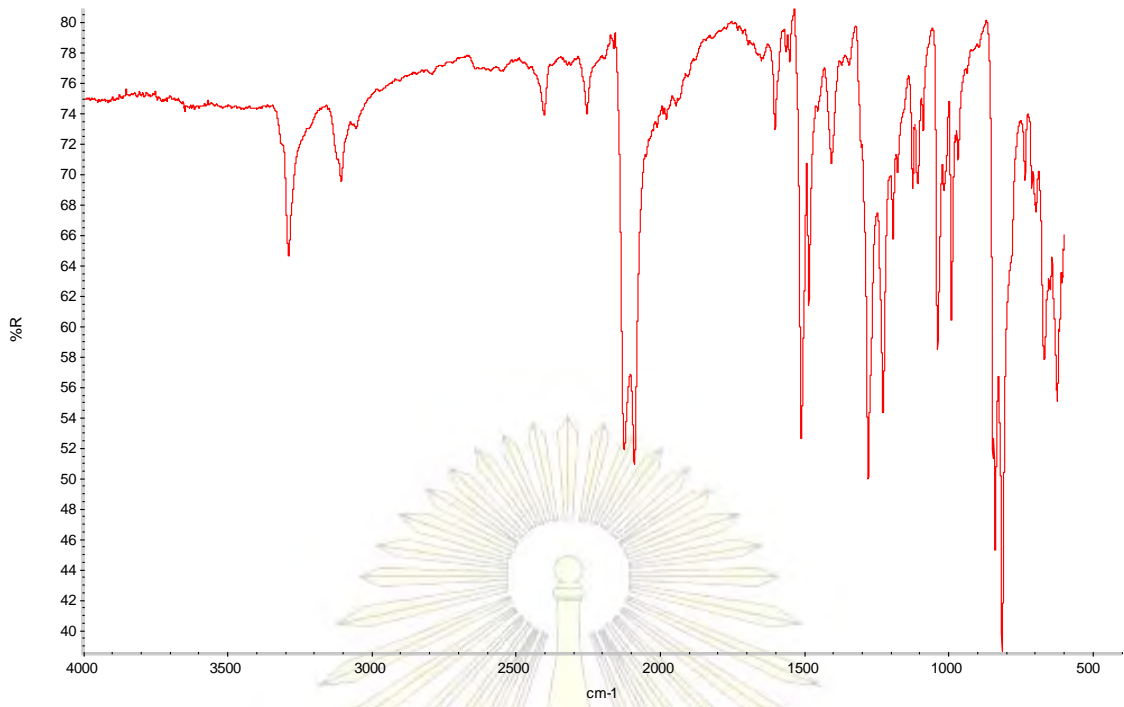
รูปที่ ๕.6 FT-IR spectrum ของสาร 6



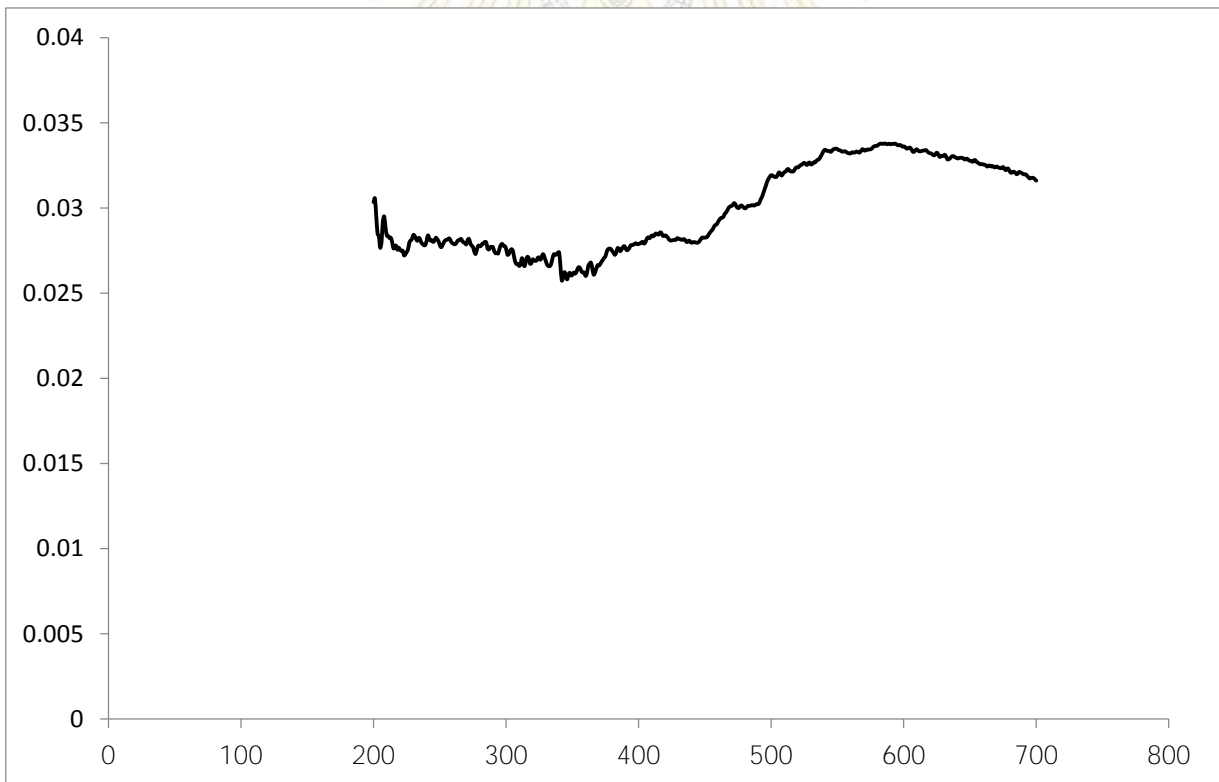
รูปที่ ผ.7 ^1H NMR spectrum ของสาร 4 (solvent = CDCl_3)



รูปที่ ผ.8 ^1H NMR spectrum ของสาร 7 (solvent = CDCl_3)



รูปที่ ผ.9 FT-IR spectrum ของสาร 5



รูปที่ ผ.10 UV-visible spectrum ของสาร 5

ประวัติผู้ทำการวิจัย

นายวศิน ธรรมศร เกิดเมื่อวันที่ 3 มีนาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสวนกุหลาบวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 และได้รับทุนเรียนดีวิทยาศาสตรแห่งประเทศไทย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ หลังจบการศึกษาระดับปริญญาตรี 69/31 หมู่ 7 หมู่บ้านคุนาลัย-รัตนานิเบศร์ ถนนรัตนานิเบศร์ ตำบลเสาธงหิน อำเภอบางใหญ่ จังหวัดนนทบุรี 11140

นายพัฒนพงศ์ สุทธภักติ เกิดเมื่อวันที่ 18 ธันวาคม พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดแพร่ สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนพิริยาลัยจังหวัดแพร่ เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 และได้รับทุนห้องเรียนพิเศษวิทยาศาสตร์ (สสวท. สพฐ.และ วมว.) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาระดับปริญญาตรี 301 ถนนเจริญเมือง ตำบลในเวียง อำเภอเมืองแพร่ จังหวัดแพร่ 54000



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย