



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline เพื่อใช้เป็นหน่วยรับอิเล็กตรอน ชนิดใหม่ Synthesis of [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline as a new electron acceptor unit
ชื่อนิสิต	นายณพวิทย์ ครรชิตวารกุล
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2562

การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline เพื่อใช้เป็นหน่วยรับอิเล็กตรอน
ชนิดใหม่

Synthesis of [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline as a new electron
acceptor unit

โดย

นายณพวิทย์ ครรชิตาวรรกุล

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

ปีการศึกษา 2562

โครงการ การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline เพื่อใช้เป็นหน่วยรับอิเล็กตรอน ชนิดใหม่

โดย นายณพวิทย์ ครรชิตวารกุล

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|---|------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โฮเว่น | ประธานกรรมการ |
| 2. รองศาสตราจารย์ ดร. เสาวรักษ์ เพ็องสวัสดิ์ | กรรมการ |
| 3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์)
อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2563

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline เพื่อใช้เป็นหน่วยรับอิเล็กตรอนชนิดใหม่

ชื่อนิติโนโครงการ นายณพวิทย์ ครรชิตวารกุล เลขประจำตัว 5933028323

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์หรือเซลล์สุริยะเป็นที่นิยมถูกนำมาใช้ในหลากหลายอุตสาหกรรม มีผู้คนต่างให้ความสนใจศึกษาเทคโนโลยีนี้เป็นจำนวนมาก จึงได้มีการตีพิมพ์บทความการศึกษาเกี่ยวกับเรื่องนี้อยู่เสมอ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง โซลาร์เซลล์ชนิดพอลิเมอร์อินทรีย์ ซึ่งเป็นหนึ่งในชนิดที่คนให้ความสนใจมากที่สุด โดยปกติแล้วโซลาร์เซลล์ชนิดพอลิเมอร์อินทรีย์ จะประกอบไปด้วยสองหน่วยย่อยคือ หน่วยรับอิเล็กตรอน และหน่วยให้อิเล็กตรอนซึ่งต่อกันเรียงสลับกันเป็นสายยาวโพลิเมอร์ ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะศึกษา [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และ อนุพันธ์ ซึ่งเป็นสารเคมีชนิดใหม่และ ผู้วิจัยเชื่อว่าสารเคมีนี้มีคุณสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี จากการเป็นทั้งหน่วยให้อิเล็กตรอนและหน่วยรับอิเล็กตรอนในโครงสร้างเดียว ในการสังเคราะห์สาร [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และ อนุพันธ์นั้นจะผ่านขั้นตอนทั้งหมด 3 ขั้นตอน คือ การทำปฏิกิริยาไนเตรชัน การทำปฏิกิริยารีดักชัน และการทำปฏิกิริยาปิดวงไดอะโซไทโอเซชัน โดยมี 2,5-dichlorothiophene เป็นสารตั้งต้น หลังจากทำปฏิกิริยาทั้งหมดเราค้นพบว่า [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline นั้นไม่เสถียรในสภาวะปกติ จึงต้องหาวิธีทำให้มีเสถียรภาพมากขึ้น เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานจริงและตรวจวิเคราะห์ได้ โดยผ่านอีก 2 ขั้นตอนคือการทำปฏิกิริยาโบรมิเนชัน และการทำปฏิกิริยาการแทนที่ในหมู่โรมาติก ท้ายที่สุดแล้วจะวิเคราะห์อัตลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยวิธี ^1H NMR และ ^{13}C NMR จากผลการทดลองพบว่าเราประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และอนุพันธ์จริง โดยเราคาดหวังว่า [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และ อนุพันธ์ จะเป็นสารเคมีชนิดใหม่ที่สามารถใช้เป็นหน่วยย่อยของโซลาร์เซลล์ชนิดพอลิเมอร์อินทรีย์ ซึ่งใช้งานได้จริงอย่างมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ: โซลาร์เซลล์ชนิดพอลิเมอร์อินทรีย์; หน่วยให้อิเล็กตรอน; หน่วยรับอิเล็กตรอน

Project Title Synthesis of [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline as a new electron acceptor unit

Student Name Mister Noppavit Kanchitavorakul Student ID 5933028323

Advisor Name Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

Recently, solar cell technology has been introduced in many fields. Due to the interesting in large numbers of people, there are many studies published lately. In particular, polymer-based solar cells or technically called "Organic Photovoltaics" are one of the most popular types in solar cell, which we choose to study in this research. Generally, polymer-based solar cell is consisted of two subunits which are electron donor subunit and electron acceptor subunit linked alternately became a polymer chain. In this research, we decided to study and synthesize an unprecedented [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline and its derivatives, which we believed having a good property of being semiconductor possessing both electron donor and acceptor properties. We synthesized [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline and derivatives through main three methods: nitration reaction, reduction reaction, diazotization-cyclization by using 2,5-dichlorothiophene as the initial substrate. Eventually, we found out that [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline is unstable at the normal condition. Therefore, we used two more reactions which are bromination and substitution in order to stabilize the compound. Finally, ^1H NMR and ^{13}C NMR have been used to identify the structures. Our results showed that we are successful in the attempt of the syntheses. We anticipate [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline and derivatives to be part of an unprecedented polymer-based solar cell subunits, which have a positive quality of being able to practically and effectively use in solar cell.

Keyword: Organic Photovoltaics; Electron donor subunit; Electron acceptor subunit

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ อาจารย์ที่ปรึกษาในงานวิจัยนี้ ที่ได้ให้คำแนะนำ ปรึกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ มาโดยตลอดด้วยความเอาใจใส่อย่างสูง ผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณนายวศิน ธรรมศร และ นายพลาธิป จันทร์ขาว นิสิตในกลุ่มวิจัยของอาจารย์ยงศักดิ์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ รวมถึงให้คำแนะนำในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด

สุดท้ายขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำงานวิจัย

สารบัญ

	หน้า
ชื่อโครงการและกรรมการตรวจเล่ม	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญรูป	ช
สารบัญตาราง	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	3
บทที่ 2 การทดลอง	5
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์	5
2.2 สารเคมี	6
2.3 วิธีการทดลอง	7
2.3.1 การสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene	7
2.3.2 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene	7
2.3.3 การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	8
2.3.4 การสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	9
2.3.5 การสังเคราะห์ 1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	10
2.3.6 การสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	10
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	11
3.1 การสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene	11
3.2 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene	14
3.3 การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	17
3.4 การสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	22
3.5 การสังเคราะห์ 1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	29
3.6 การสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	32
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	35
เอกสารอ้างอิง	36
ภาคผนวก	38

ประวัติผู้วิจัย

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 ตัวอย่างคอนจูเกตพอลิเมอร์	1
รูปที่ 1.2 ตัวอย่างหน่วยให้อิเล็กตรอน (donor)	2
รูปที่ 1.3 ตัวอย่างหน่วยรับอิเล็กตรอน (acceptor)	2
รูปที่ 1.4 รูปโครงสร้างของ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	3
รูปที่ 1.5 รูปโครงสร้างของ thieno[3,4-b]pyrazine (thienopyrazine)	3
รูปที่ 1.6 การสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ระหว่างอนุพันธ์ thieno[3,4-b]pyrazine กับอนุพันธ์ 2,1,3-benzothiadiazole ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation	4
รูปที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene	7
รูปที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene	7
รูปที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	8
รูปที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	9
รูปที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์ 1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	9
รูปที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	10
รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene	11
รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Nitration ของ 2,5-dichlorothiophene	13
รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene	14
รูปที่ 3.4 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene ให้อยู่ในรูปเอมีน	16
รูปที่ 3.5 การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	17
รูปที่ 3.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา diazotization-cyclization ของ 3,4-diaminothiophene	20
รูปที่ 3.7 การเกิดปฏิกิริยา oxidative polymerization ของ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	21
รูปที่ 3.8 การสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	22
รูปที่ 3.9 รูปขยายของ ^1H NMR ของสารผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจากการทดลองครั้งที่ 2	28
รูปที่ 3.10 รูปขยายของ ^{13}C NMR ของสารผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจากการทดลองครั้งที่ 2	28
รูปที่ 3.11 การสังเคราะห์ 1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	29
รูปที่ 3.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยา substitution ด้วย Di-tert-butyl dicarbonate	31
รูปที่ 3.13 การสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	32
รูปที่ 4.1 กระบวนการการสังเคราะห์อนุพันธ์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	35
รูปที่ ผ.1 ผล ^1H NMR (CDCl_3) ของ 3,4-diaminothiophene	39
รูปที่ ผ.2 ผล ^{13}C NMR (CDCl_3) ของ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene	40
รูปที่ ผ.3 ผล ^1H -NMR หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 1 (CDCl_3) ส่วนแรก	41

รูปที่ ผ.4 ผล $^1\text{H-NMR}$ หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 1 (CDCl_3) ส่วนสอง	42
รูปที่ ผ.5 ผล $^1\text{H-NMR}$ หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 2 (CDCl_3) ส่วนแรก	43
รูปที่ ผ.6 ผล $^{13}\text{C-NMR}$ หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 2 (CDCl_3) ส่วนแรก	44
รูปที่ ผ.7 ผล $^1\text{H-NMR}$ ของ 1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline (CDCl_3)	45

สารบัญตาราง

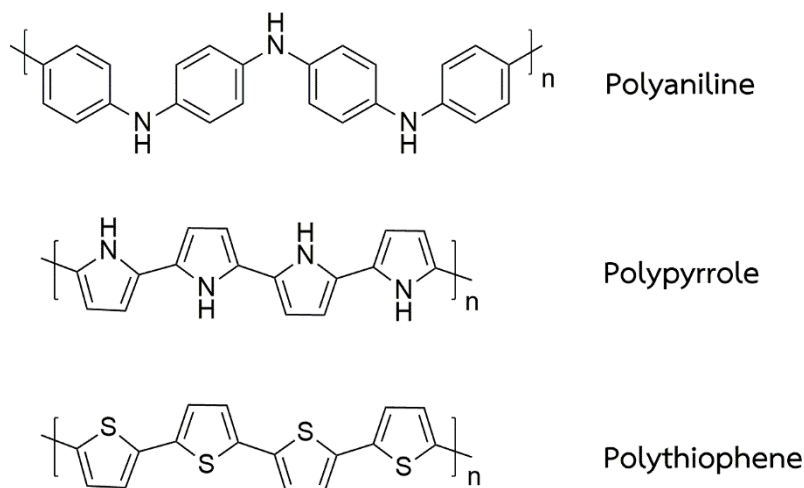
	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงผลการสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene	11
ตารางที่ 3.2 แสดงผลการสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene	14
ตารางที่ 3.3 แสดงผลการสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	17
ตารางที่ 3.4 แสดงผลการสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	22
ตารางที่ 3.5 แสดงผลการสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	29
ตารางที่ 3.6 แสดงผลการสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline	32

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันด้วยทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัด จึงได้เกิดการคิดค้นเทคโนโลยีใหม่ๆ โดยการนำทรัพยากรทางเลือกอื่นมาใช้ประโยชน์ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เทคโนโลยีเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์หรือโซลาร์เซลล์เป็นหนึ่งในการคิดค้นนั้น ปัจจุบันโซลาร์เซลล์มีประโยชน์แพร่หลายในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเลียม, อุตสาหกรรมไฟฟ้า, อุตสาหกรรมบ้านและคอนโด เป็นต้น โซลาร์เซลล์มีด้วยกันหลายหลายชนิด โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาโซลาร์เซลล์ชนิดพอลิเมอร์อินทรีย์ (organic photovoltaics, OPV) คือ พายคอนจูเกตพอลิเมอร์ (π -conjugated) จะอาศัยระบบพายอิเล็กตรอนซึ่งมีการเคลื่อนที่ไม่ประจำตำแหน่ง (delocalized electron) ผ่านพี-ออร์บิทัล (p-orbital) ที่เชื่อมต่อนั่นเองตลอดสายพอลิเมอร์ คอนจูเกตพอลิเมอร์มีสมบัติเชิงไฟฟ้าที่โดดเด่น เช่น ความสามารถในการเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) คล้ายกับในสารประกอบอินทรีย์ ร่วมกับสมบัติทางกายภาพของความเป็นพอลิเมอร์ เช่น ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ความเป็นไปได้ที่จะสังเคราะห์และปรับแต่งโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันได้อย่างหลากหลาย เป็นต้น ตัวอย่างคอนจูเกตพอลิเมอร์ เช่น polyaniline¹, polypyrrole², polythiophene³ (รูปที่ 1.1)



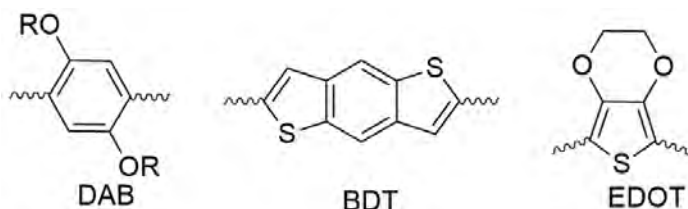
รูปที่ 1.1 ตัวอย่างคอนจูเกตพอลิเมอร์

ตัวแปรที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงไฟฟ้าของคอนจูเกตพอลิเมอร์คือ ค่าความแตกต่างของระดับพลังงาน (band gap, E_g)^{4,5} ระหว่างชั้นพลังงานสูงสุดของออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม (highest occupied molecular orbital, HOMO) กับชั้นพลังงานต่ำสุดของออร์บิทัลที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) โดยทั่วไปแล้ว คอนจูเกตพอลิเมอร์ที่มีค่า

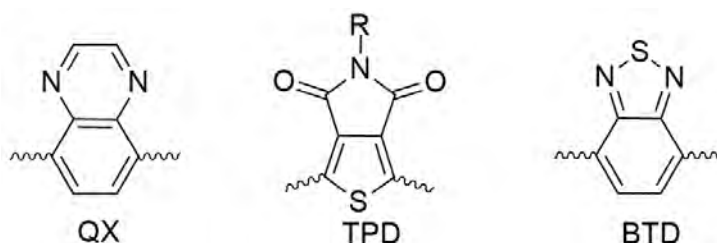
bandgap ต่ำ จะส่งผลให้จำนวน intrinsic charge carriers ในแถบนำไฟฟ้า (conduction band) สูงขึ้น และทำให้พอลิเมอร์นั้นยังมีสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าที่ดีขึ้น

นอกจากนี้ยังพบว่า คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมต่อสลับกัน (alternating) ระหว่างหน่วยย่อยที่มีอิเล็กตรอนมากหรือเป็นหน่วยให้อิเล็กตรอน (donor) กับหน่วยย่อยที่มีอิเล็กตรอนน้อยหรือเป็นหน่วยรับอิเล็กตรอน (acceptor) มีแนวโน้มที่จะให้ค่า bandgap ที่ต่ำ^{6,7} หน่วยให้อิเล็กตรอนโดยทั่วไปแล้วจะเป็นวงอะโรมาติกที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่น เช่น dialkoxy benzene (DAB), benzodithiophene (BDT), 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) (รูปที่ 1.2) ในขณะที่หน่วยรับอิเล็กตรอนจะเป็นวงอะโรมาติกที่ขาดแคลนอิเล็กตรอน เช่น quinoxaline (QX), thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD), benzothiadiazole (BTD) (รูปที่ 1.3)

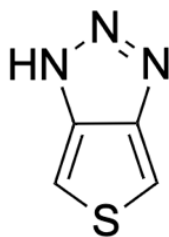
ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยเลือกศึกษา [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษคือเป็นทั้งหน่วยให้อิเล็กตรอนและหน่วยรับอิเล็กตรอนด้วยตัวมันเอง โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) ของสารนี้จึงมีสมบัติเทียบเท่ากับเป็นโคพอลิเมอร์ที่ต่อสลับกันของหน่วยให้และรับอิเล็กตรอน (donor-acceptor copolymer) ซึ่งจะส่งผลให้ขั้นตอนในการสังเคราะห์และเชื่อมต่อสายโพลิเมอร์ทำได้ง่ายขึ้นกว่าโคพอลิเมอร์จากหน่วยย่อยที่ต่างกัน อีกทั้ง [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline เป็นสารออกแกนิกทำให้สามารถละลายในตัวทำละลายออกแกนิกได้ เมื่อเพิ่มหมู่ที่ช่วยในการละลายที่อะตอมไนโตรเจน และสามารถปรับหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ได้อีกหลากหลายในอนาคต



รูปที่ 1.2 ตัวอย่างหน่วยให้อิเล็กตรอน (donor)



รูปที่ 1.3 ตัวอย่างหน่วยรับอิเล็กตรอน (acceptor)



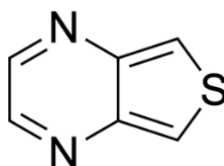
รูปที่ 1.4 รูปโครงสร้างของ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

เพื่อสังเคราะห์อนุพันธ์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และอนุพันธ์

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

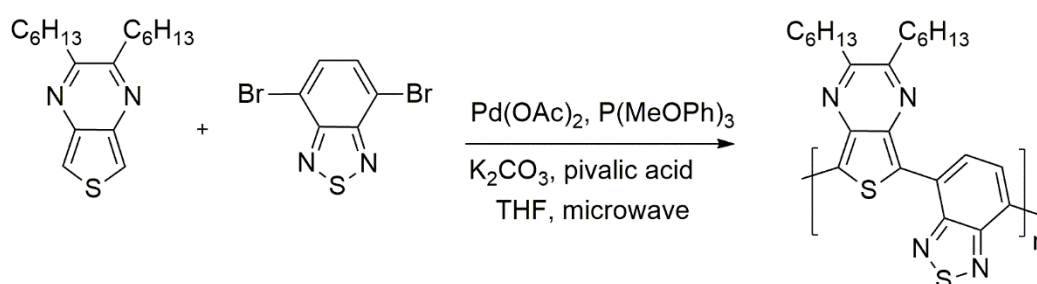
ในปี ค.ศ. 2011 Rasmussen และคณะ^๘ ได้รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเกี่ยวกับคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่มีอนุพันธ์ของ thieno[3,4-b]pyrazine (รูปที่ 1.5) เป็นส่วนประกอบ



รูปที่ 1.5 รูปโครงสร้างของ thieno[3,4-b]pyrazine (thienopyrazine)

ในปี ค.ศ. 2012 Lee และคณะ^๙ ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์จากอนุพันธ์ไฮโดรโธรมของ 3-hexylthiophene กับ 2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazine โดยอาศัยปฏิกิริยา direct C-H arylation polymerization และได้ผลผลิตไม่แตกต่างจากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Stille coupling ในปี ค.ศ. 2016 Delcamp และคณะ¹⁰ ทำการสังเคราะห์ D-A- π -A dye-sensitized solar cells (DSCs) ที่มีอนุพันธ์ของ thieno[3,4-b]pyrazine เป็น electron deficient π -bridge โดยอาศัยปฏิกิริยา direct C-H arylation ผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุดที่ได้มีค่า bandgap ต่ำอยู่ที่ 1.48 eV และมี power conversion efficiencies (PCEs) เท่ากับ 7.1 %

ในปี ค.ศ. 2017 Qidan และคณะ¹¹ ทำการสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ที่มีอนุพันธ์ของ thieno[3,4-b]pyrazine เป็นหน่วยรับอิเล็กตรอน และมีอนุพันธ์ benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene เป็นตัวให้อิเล็กตรอนโดยอาศัยปฏิกิริยา Stille coupling ได้พอลิเมอร์ที่มีค่า band gap ต่ำ ในปี ค.ศ. 2018 Rasmunssen และคณะ¹² ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์จาก thieno[3,4-b]pyrazine กับอนุพันธ์ 2,1,3-benzothiadiazole โดยอาศัยปฏิกิริยา direct C-H arylation polymerization ได้พอลิเมอร์ที่มีค่า bandgap เท่ากับ 0.97 ถึง 1.05 eV งานวิจัยนี้เป็นการนำสารกลุ่ม thieno[3,4-b]pyrazine มาใช้เป็นหน่วยให้อิเล็กตรอนในคอนจูเกตพอลิเมอร์เป็นครั้งแรก แสดงให้เห็นถึงสมบัติความเป็นได้ทั้งสองขั้ว (ambipolar) ของสารกลุ่มนี้ นอกจากนี้ยังเป็นหนึ่งในสองงานวิจัยที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์คอนจูเกตโคพอลิเมอร์ที่มีค่า bandgap ต่ำกว่า 1 eV (รูปที่ 1.6)



รูปที่ 1.6 การสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ระหว่างอนุพันธ์ thieno[3,4-b]pyrazine กับอนุพันธ์ 2,1,3-benzothiadiazole ผ่านปฏิกิริยา direct C-H arylation

จากเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จะเห็นว่าอนุพันธ์ thieno[3,4-b]pyrazine มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เหมาะแก่การเป็นหน่วยรับอิเล็กตรอนสำหรับโซลาร์เซลล์ คณะผู้วิจัยจึงสนใจศึกษา อนุพันธ์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างที่คล้ายกันแต่ซับซ้อนน้อยกว่าจึงง่ายต่อการสังเคราะห์มากกว่าและอาจจะรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า โดยที่สารชนิดนี้ยังไม่มีรายงานการสังเคราะห์มาก่อน ในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยจึงศึกษาการสังเคราะห์อนุพันธ์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารเพื่อเป็นแนวทางในการนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อไป

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์

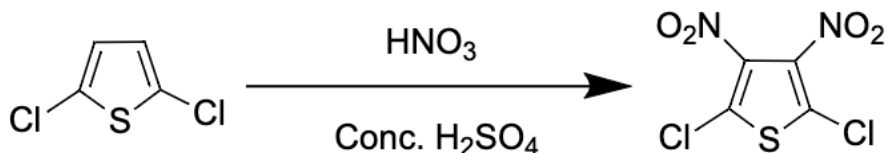
1. ปีกเกอร์ (Beaker)
2. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
3. หลอดทดลอง (Tube)
4. กรวยแยกสาร (Separatory funnel)
5. กระดาษกรอง (Filter paper)
6. กรวยกรอง (Funnel)
7. กรวยกรอง (Buchner funnel)
8. แผ่น TLC (TLC plates)
9. หลอดคาปิลลารี (Capillary tube)
10. คอลัมน์โครมาโทกราฟี (Column chromatography)
11. หลอดหยดสาร (Dropper)
12. หลอดเอ็นเอ็มอาร์ (NMR tube)
13. แคลมป์ (Clamp)
14. สเตนด (Stand)
15. เข็มฉีดยา (Syringe and needle) ขนาด 1 มล.
16. ถุงมือยาง (PT Glove)
17. หน้ากาก (Mask)
18. สำลี (Cotton)
19. เครื่องชั่งสาร (Analytical balance) รุ่น Mettler Toledo PB403-S
20. เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (Rotary evaporation) ยี่ห้อ Heidolph Hei-VAP
21. เครื่อง โซนิเคเตอร์ (Sonicator) รุ่น GT SONIC VGT-1730QT)
22. เครื่องวิเคราะห์ เอ็นเอ็มอาร์ (NMR Spectrometer) รุ่น Varian Mercury +400) และ (Bruker Avance 400)

2.2 รายการสารเคมี

1. Acetic acid (CH_3COOH)
2. Acetonitrile
3. Benzoyl chloride
4. N-Bromosuccinimide (NBS)
5. Chloroform-d (CDCl_3)
6. Concentrated sulfuric acid (conc. H_2SO_4)
7. Dichloromethane (CH_2Cl_2)
8. 2,5-Dichlorothiophene
9. Diethyl ether
10. Dimethyl sulfoxide (DMSO)
11. Di-tert-butyl dicarbonate
12. Ethanol
13. Ethyl acetate
14. Fuming nitric acid (HNO_3)
15. Hexane
16. 37 % Hydrochloric acid (HCl)
17. Magnesium sulfate anhydrous (MgSO_4 anhydrous)
18. Methanol
19. Potassium carbonate (K_2CO_3)
20. Potassium hydroxide (KOH)
21. Sodium carbonate (Na_2CO_3)
22. Sodium hydroxide (NaOH)
23. Sodium nitrite (NaNO_2)
24. Tin powder (Sn)
25. Triethyl amine (Et_3N)

2.3 วิธีทำการทดลอง

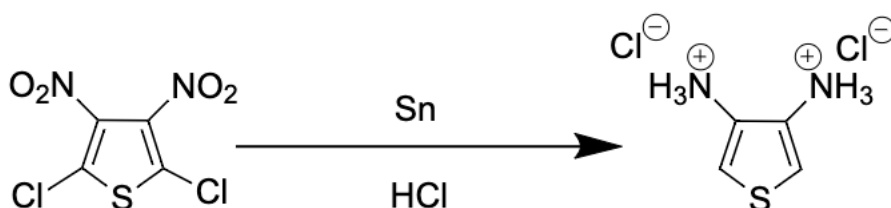
2.3.1 การสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene



รูปที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene¹⁴

เริ่มต้นจากนำ สารละลายกรดฟuming ไนตริก fuming nitric acid (HNO_3) ปริมาตร 7 มล. มาผสมกับ สารละลายกรดเข้มข้นซัลฟูริก Concentrated sulfuric acid (conc. H_2SO_4) ปริมาตร 30 มล. จากนั้นนำ สารผสมเทลงไปผสมกับสารตั้งต้น 2,5-dichlorothiophene ปริมาตร 2.1 มล. (20 mmol) ที่ตั้งรอไว้ในอ่าง น้ำแข็ง รอทำปฏิกิริยาประมาณ 2-3 ชั่วโมงหรือจนกว่าสารจะหมด ตรวจสอบโดยการเช็ค TLC สารตั้งต้น เทียบสารที่กำลังทำปฏิกิริยาว่ามีจุดของสารตั้งต้นเหลือหรือไม่ เมื่อทำปฏิกิริยาจนเสร็จสมบูรณ์แล้ว นำ สารละลายที่ได้มากรอง แล้วล้างด้วยน้ำเปล่าเย็นจะได้ผลิตภัณฑ์ คือ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene มี ลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนซึ่งเป็นสารที่บริสุทธิ์แล้ว¹³ น้ำหนัก 2.043 กรัม 41.63%yield ทั้งหมดเป็น วิธีการที่ปรับปรุงตัดแปลงมาจากเอกสารอ้างอิง¹⁴

2.3.2 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene

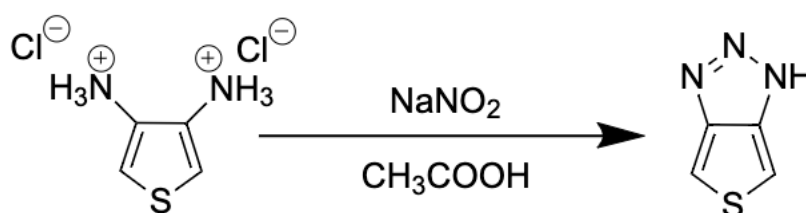


รูปที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene¹³

นำ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene น้ำหนัก 0.8172 กรัม (4 mmol) มาตั้งรอไว้ในสารละลายกรด ไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Concentrated hydrochloric acid) ปริมาตร 35 มล. แช่ไว้ในอ่างน้ำแข็งจากนั้นชั่ง ทิน (Sn) มา 40 eq เทียบกับสารตั้งต้น ค่อย ๆ ใส่ทินประมาณ 1 เม็ดแล้วเขยิวใช้เวลาประมาณ 15 นาที เพื่อให้ทินละลายหมด จากนั้นใส่ทินไปในปริมาณเดิม ทำไปเรื่อย ๆ จนทินหมด จะใช้เวลาในขั้นตอนนี้ ประมาณ 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องอีกประมาณ 4-6 ชั่วโมงสามารถเช็คได้ว่าปฏิกิริยาสิ้นสุด แล้วได้โดยการเช็ค TLC สารละลายเทียบกับสารตั้งต้น เมื่อสารละลายเป็นสีใสไม่มีตะกอนแล้วให้นำ

สารละลายไปแช่แข็งอีก 1 วัน หลังจากครบ 1 วันจะสังเกตเห็นตะกอนของผลิตภัณฑ์ ของ 3,4-diaminothiophene มีลักษณะเป็นของแข็ง สีเหลืองอ่อน¹³ น้ำหนัก 0.308 กรัม 40.65 %yield กรองของแข็ง ออก มาด้วย กรวยกรองสุญญากาศ ล้างด้วย acetonitrile เย็น และ diethyl ether เย็น ทั้งหมดเป็นวิธีการที่ ปรับปรุงดัดแปลงมาจากเอกสารอ้างอิง¹³

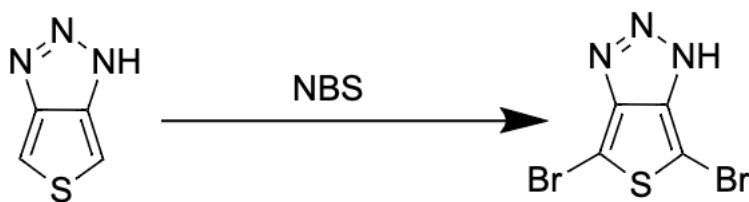
2.3.3 การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline



รูปที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁵

เริ่มต้นจากการนำของแข็ง NaNO_2 ปริมาณ 0.5 eq มาละลายในน้ำ ปริมาตร 2 มล. นำไปแช่ในน้ำแข็งรอไว้ จากนั้นนำ 3,4-diaminothiophene น้ำหนัก 0.0935 กรัม (0.5 mmol) มาละลายในกรดแอซติกเข้มข้น (Concentrated acetic acid) ปริมาตร 3.5 มล. แช่ไว้ในอ่างน้ำแข็ง จากนั้นเมื่อสารละลายทั้งสองเย็นจนอุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส ให้เทสารละลาย NaNO_2 ลงไปในสารละลาย 3,4-diaminothiophene คนทิ้งไว้ประมาณครึ่งชั่วโมงหรือจนกว่าสารจะทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้น ทั้งหมดเป็นวิธีการที่ปรับปรุงดัดแปลงมาจากเอกสารอ้างอิง¹⁵ สามารถเช็คได้โดยการเช็ค TLC ของสารละลายเทียบกับสารตั้งต้น เมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นนำไปแยกด้วย dichloromethane ในกรวยแยกทั้งหมด 3 ครั้ง ได้ทดลองแยกสารออกจากตัวทำละลายโดยตรง แต่พบว่า สารผลิตภัณฑ์ไม่เสถียร เมื่อทิ้งไว้จะตกตะกอนเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง จึงจำเป็นต้องทำการสังเคราะห์ใหม่และเก็บในรูปของสารละลายหลังการสกัด และทำการแยกออกเป็น 3 ส่วนนำไปทำปฏิกิริยาโบรมิเนชัน และ ปฏิกิริยาการแทนที่ในหมู่โรมาติกต่อในทันทีตามลำดับ เนื่องจากต้องไปทำปฏิกิริยาต่อทันที ในขั้นตอนนี้จึงไม่ได้วัดน้ำหนักของสารผลิตภัณฑ์ ด้วยเหตุผลที่ว่าไม่สามารถระเหยตัวทำละลายได้ จะทำให้สารเสียหายทันที

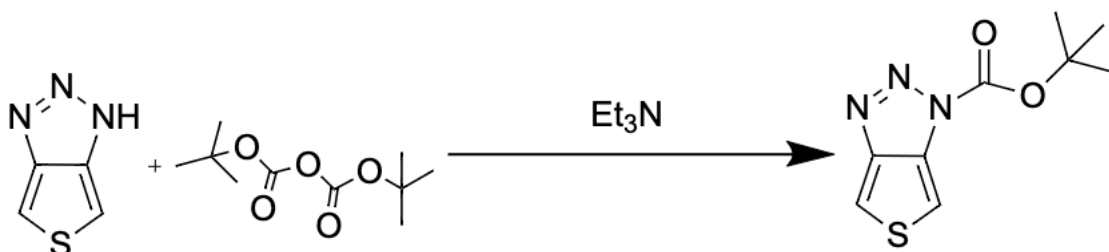
2.3.4 การสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline



รูปที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁶

นำสารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ที่เพิ่งเตรียมเสร็จใหม่ ๆ ตามข้อ 2.3.3 อยู่ในสารละลาย dichloromethane ปริมาตร 50 มล. มาเติม N-Bromosuccinimide (NBS) น้ำหนัก 0.4450 กรัม (2.5 mmol, 2.5 eq) ลงไปคนทิ้งไว้ประมาณ 30 นาทีหรือจนกว่าปฏิกิริยาเสร็จสิ้น จากสารละลายสีเหลืองหลังจากทำปฏิกิริยาจนเสร็จจะได้สารละลายสีส้ม ทั้งหมดเป็นวิธีการที่ปรับปรุงตัดแปลงมาจากเอกสารอ้างอิง¹⁶ จากการเช็ค TLC ด้วย 3 : 2, hexane : ethyl acetate พบว่ามีจุดของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด 2 จุด หลังจากนั้น นำสารละลายที่ได้ ไปแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีต่อทันที โดยใช้อัตราส่วนของสารละลายตัวชะ 3 : 2, hexane : ethyl acetate สารผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการจะออกมาก่อนจากการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี มีค่า Rf 0.42 และ 0.74 ตามลำดับ ส่วน N-Bromosuccinimide เป็นสารโครงสร้างใหญ่จะติดอยู่บนซิลิกาเจล จากนั้นนำไประเหยตัวทำละลายให้แห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุนประมาณ 5 นาที ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 100-120 มม.ปรอท นำไปหาโครงสร้างทันทีด้วยเทคนิค ¹H NMR และ ¹³C NMR โดยใช้ตัวทำละลาย chloroform-d (CDCl₃) เพราะสารผลิตภัณฑ์ไม่เสถียรเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ในขั้นตอนนี้ยังไม่ได้วัดน้ำหนักของสารเนื่องจากเวลาในการทดลองจำกัด

2.3.5 การสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

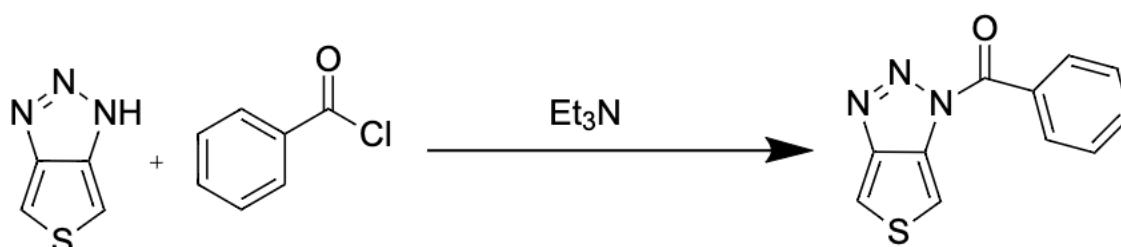


รูปที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁷

นำสารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline น้ำหนัก 0.0625 กรัม (0.5 mmol) มาตั้งเตรียมไว้ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นไปดวง di-tert-butyl dicarbonate ปริมาตร 0.137 มล. (0.6 mmol) ผสมลงไปรวมกับ

สารตั้งต้น จากนั้นเตรียม Triethylamine (Et₃N) ปริมาตร 0.170 มล. (1.25 mmol) ซึ่งมีปริมาณมากเกินไป ค่อยๆหยดลงไปผสมกับสารละลายที่เตรียมไว้ก่อนหน้า คนทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมงหรือจนกว่าปฏิกิริยาเสร็จสิ้น จากนั้นหยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมเบสอ่อน NaHCO₃ มากเกินไป ทั้งหมดเป็นวิธีการที่ปรับปรุงดัดแปลงมาจากเอกสารอ้างอิง¹⁷ เนื่องจากผล TLC 1 : 1, hexane : ethyl acetate ปรากฏจุดของสารแค่จุดเดียว จึงสามารถสันนิษฐานว่าสารบริสุทธิ์แล้วจึงนำสารละลายที่ได้ไประเหยตัวทำละลายให้แห้งด้วยเครื่องกลั่นระเหย สารแบบหมุนประมาณ 5 นาที ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 100-120 มม.ปรอท นำไปหาโครงสร้างด้วยเทคนิค ¹H NMR โดยใช้ตัวทำละลาย chloroform-d (CDCl₃) ในขั้นตอนนี้ยังไม่ได้วัดน้ำหนักของสารเนื่องจากเวลาในการทดลองจำกัด

2.3.6 การสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline



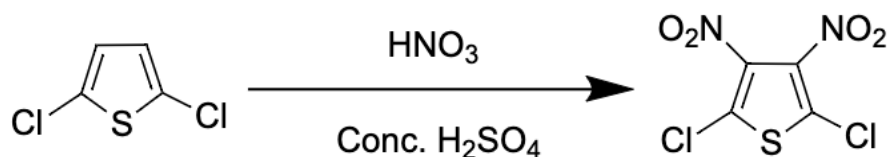
รูปที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁸

นำสารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline น้ำหนัก 0.0625 กรัม (0.5 mmol) มาตั้งเตรียมไว้ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นไปชั่ง benzoyl chloride ปริมาณ 0.08 มล. (0.7 mmol) ผสมลงไปกับสารตั้งต้น จากนั้นเตรียม triethylamine (Et₃N) ปริมาตร 0.170 มล. (1.25 mmol) ซึ่งมีปริมาณมากเกินไป ค่อย ๆ หยดลงไปผสมกับสารละลายที่เตรียมไว้ก่อนหน้า คนทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมงหรือจนกว่าปฏิกิริยาเสร็จสิ้น จากนั้นหยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมเบสอ่อน NaHCO₃ มากเกินไป ทั้งหมดเป็นวิธีการที่ปรับปรุงดัดแปลงมาจากเอกสารอ้างอิง¹⁸ เนื่องจากเวลาในการทำการทดลองจำกัด ทำให้ยังไม่ได้ทำการทดลองต่อ แต่จากผล TLC เบื้องต้นพบสารผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ที่ยังไม่สามารถหาระบบที่จะแยกสารออกจากกันได้อย่างบริสุทธิ์ ประกอบกับเวลาที่จำกัดจึงไม่ได้ดำเนินการแยกสารและวิเคราะห์ต่อไป

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene



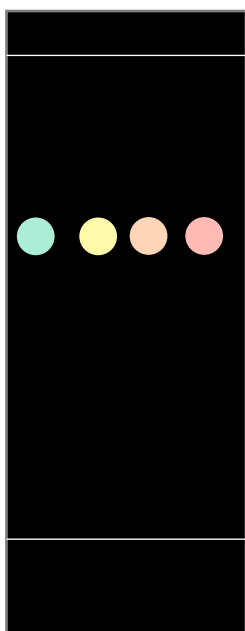
รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene¹⁴

ตารางที่ 3.1 แสดงผลการสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene

ส่วนที่ 1 การเตรียมสารเพื่อทำปฏิกิริยา				
เวลาในการทำปฏิกิริยา 2-3 ชั่วโมง		สารตั้งต้น (2,5-Dichlorothiophene)	Fuming HNO ₃	Conc. H ₂ SO ₄
มวลโมเลกุล		153.14	63	98
จำนวนโมล (mmol)		20		
จำนวนสารที่คำนวณ (มล.)		2.1	7	30
ส่วนที่ 2 รวมผลการทดลอง				
การทดลองครั้งที่		1	2	3
ปริมาณสาร (มล.)	2,5-Dichlorothiophene	2.1 มล.	2.1 มล.	2.1 มล.
	Fuming HNO ₃	7 มล.	7 มล.	7 มล.
	Conc. H ₂ SO ₄	30 มล.	30 มล.	30 มล.
ปริมาณสารผลิตภัณฑ์		2.043 กรัม	2.183 กรัม	1.997 กรัม
จำนวนโมลสารผลิตภัณฑ์		8.325 mmol	8.897 mmol	8.138 mmol
% yield		41.625%	44.478%	40.689%
% yield เฉลี่ย		42.264%		

ผล TLC ของ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene

Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	80 : 20

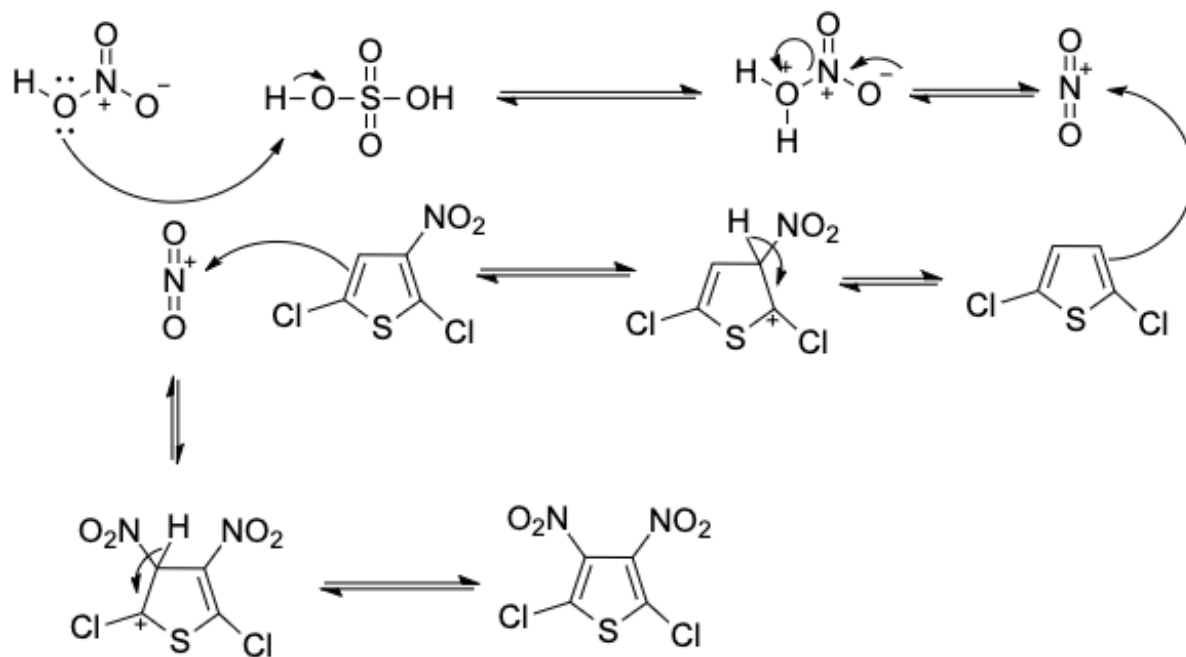


	Blank 2,5-Dichlorothiophene
	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์ครั้งที่ 1
	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์ครั้งที่ 2
	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์ครั้งที่ 3

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR: ไม่พบพีคของสาร

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 136.8, 127.8$ ppm

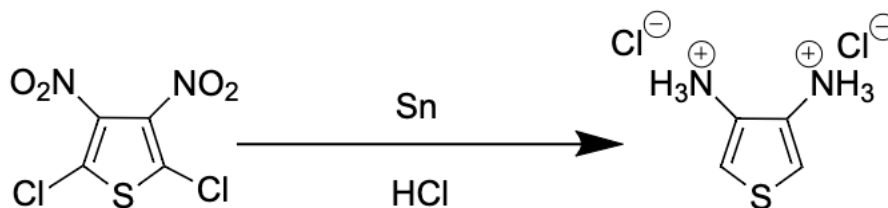
จากการสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene พบว่าสามารถสังเคราะห์ ได้จริงจากปฏิกิริยา Nitration ของ 2,5-dichlorothiophene ในสภาวะกรดซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา¹⁹ ดังนี้



รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Nitration ของ 2,5-dichlorothiophene

ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 2 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ภายหลังจากไปแยกด้วย Hexane ร้อน แล้วนำมาเทใส่กระดาษกรอง ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจะตกผลึกลงมาเองบนกระดาษกรอง เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารที่ค่อนข้างมีขั้วสูงไม่ค่อยละลายใน Hexane โดยจากการทำการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ครั้งได้ผลิตภัณฑ์หนัก 2.043 กรัม 2.183 กรัม และ 1.997 กรัม ตามลำดับคิดเป็น %yield 42.26% จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่าในภาวะที่ใช้กรดที่มากเกินไป จะไม่พบผลิตภัณฑ์ที่ NO_2 จะเข้าไปทำปฏิกิริยาเพียงด้านเดียว ซึ่งตรงกับผลการทดสอบด้วย TLC ที่พบว่าจุดของสารหลังทำปฏิกิริยามีเพียงจุดเดียว การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR ไม่พบสัญญาณใน ^1H NMR แต่พบสัญญาณใน ^{13}C NMR ขึ้นที่ Chemicals shift δ (ppm) 127.8 ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่ chloro และที่ 136.8 ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่ nitro ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างตามทฤษฎี จึงสามารถสรุปได้ว่าเราสามารถสังเคราะห์ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene ได้จากปฏิกิริยา nitration ของ 2,5-dichlorothiophene ในสภาวะกรด จากการทดลองพบว่า %yield ที่ได้นั้นมีค่าที่ค่อนข้างสูง จึงสรุปได้ว่าปฏิกิริยา Nitration ที่เกิดผ่านกลไกนี้เกิดได้ดี ดังนั้นการสังเคราะห์ผ่านวิธีนี้จึงไม่มีปัญหาให้ปรับปรุง แต่อาจสามารถทดลองเปลี่ยนกรดที่ใช้ทำปฏิกิริยาเพื่ออาจจะได้ผลที่ดีกว่า ต้องอาศัยการทดลองเพิ่มเติม

3.2 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene



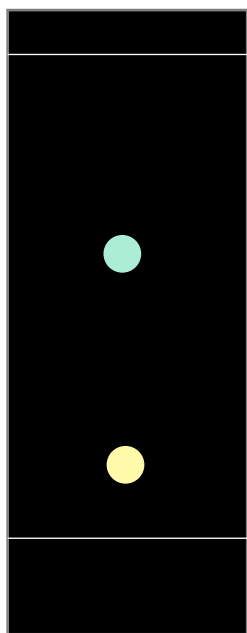
รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene¹³

ตารางที่ 3.2 แสดงผลการสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene

ส่วนที่ 1 การเตรียมสารเพื่อทำปฏิกิริยา						
เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง		สารตั้งต้น (2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene)	Sn		Conc. HCl	
			การทดลอง1-2	การทดลอง3-5	การทดลอง1-2	การทดลอง3-5
มวลโมเลกุล		245.4	118.71		98	
จำนวนโมล (mmol)		4	40	27		
จำนวนสารที่คำนวณ		0.8172 กรัม	4.7484 กรัม	3.2052 กรัม	40 มล.	35 มล.
ส่วนที่ 2 รวมผลการทดลอง						
การทดลองครั้งที่		1	2	3	4	5
ปริมาณสาร	2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene	0.818 กรัม	0.815 กรัม	0.813 กรัม	0.817 กรัม	0.821 กรัม
	Sn	4.763 กรัม	4.795 กรัม	3.195 กรัม	3.215 กรัม	3.207 กรัม
	Conc. HCl	40 มล.	40 มล.	22 มล.	35 มล.	35 มล.
ปริมาณสารผลิตภัณฑ์		0.156 กรัม	0.308 กรัม	0.487 กรัม	0.125 กรัม	0.132 กรัม
จำนวนโมลสารผลิตภัณฑ์		0.824 mmol	1.626 mmol	2.571 mmol	0.660 mmol	0.697
% yield		20.59%	40.65%	64.28%	16.50%	17.42%
% yield เฉลี่ย		31.88%				

ผล TLC ของ 3,4-diaminothiophene

Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	20 : 80

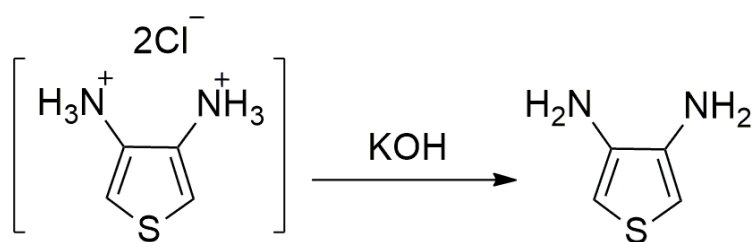


	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์ จุด 1
	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์ จุด 2

ผลการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H NMR}$: $\delta = 6.14$ (s, 2H), 2.28 (4H) ppm

จากการสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene ด้วยปฏิกิริยา reduction ของ 2,5-dichlorothiophene ได้ของแข็งสีเหลืองอ่อน การสังเคราะห์นี้ในตอนแรกจะกำหนดทั้งหมด 2 เงื่อนไข เงื่อนไขแรกคือ ค่อย ๆ ใส่ Sn จำนวน 1 เม็ดถ้าเขี้ยวก่อนจากนั้นรอให้ Sn ละลายหมดแล้วจึงค่อยใส่เพิ่ม (การทดลองครั้งที่ 1) ได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด 0.308 กรัมคิดเป็น 40.65%yield และอีกเงื่อนไขคือเท Sn ทั้งหมดในรอบเดียว (การทดลองครั้งที่ 2) ได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด 0.156 กรัมคิดเป็น 20.59%yield จากการทดลองพบว่า %yield ของเงื่อนไขที่สองน้อยกว่า %yield ของเงื่อนไขแรกเกือบเท่าตัว การค่อย ๆ ใส่ Sn จะให้ %yield ของผลิตภัณฑ์ที่มากกว่า จึงเป็นไปได้ที่การใส่ tin เพียงครั้งเดียว ทำให้มีการสูญเสียไปกับการทำปฏิกิริยากับกรดเร็วเกินไปจนเหลือปริมาณ tin ไม่เพียงพอกับการทำปฏิกิริยา reduction ที่ต้องการ จำนวน HCl ที่ใส่ลงไปก็มีผลต่อผลิตภัณฑ์โดย จากการทดลองพบว่า การใส่ HCl : Sn อัตราส่วน 1.4 : 27 eq เป็นอัตราส่วนที่ให้ผลิตภัณฑ์เยอะสุดคือ 64.28 %yield โดยมี % yield เหลือ จากการสังเคราะห์ทั้งหมด 5 ครั้งคือ 31.88%

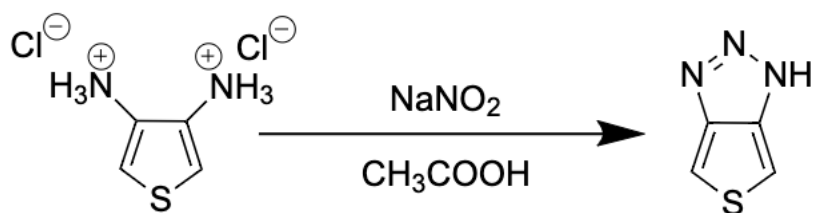
จาก TLC พบทั้งหมดสองจุด โดยสันนิษฐานว่าจุดล่างน่าจะเป็นจุดของสารผลิตภัณฑ์ 3,4-diaminothiophene เนื่องจาก หลังจากถูกรีดิวซ์แล้วผลิตภัณฑ์จะมีขั้วที่สูงขึ้นและจุดบนเป็นจุดของสารตั้งต้นที่ยังเหลืออยู่คือ 2,5-dichlorothiophene ซึ่งสนับสนุนเหตุผลข้างต้นว่า ปริมาณ tin ที่ใช้ แม้ว่าจะข้งมาในปริมาณที่น่าจะมากเกินพอ ก็ยังอาจไม่เพียงพอในภาวะนี้จากการสูญเสียไปเป็นส่วนใหญ่ จากการทำปฏิกิริยาโดยตรงกับกรด เนื่องจากไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ ในรูปเกลือได้ จึงทำการปรับให้อยู่ในรูปเอมีนด้วยสารละลาย 0.89 M KOH (รูป 3.4)



รูปที่ 3.4 การสังเคราะห์ 3,4-diaminothiophene ให้อยู่ในรูปเอมีน

แล้วจึงนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย $^1\text{H NMR}$ พบสัญญาณขึ้นที่ δ (ppm) 6.14 (s, 2H) ซึ่งเป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง α ของวง thiophene และพบสัญญาณที่ 2.28 (4H) ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนบนหมู่เอมีน ค่าสัญญาณที่ปรากฏสอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง¹³

3.3 การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline



รูปที่ 3.5 การสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁵

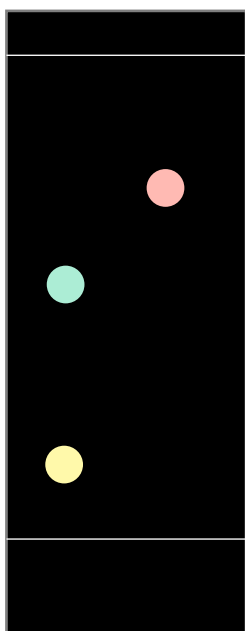
ตารางที่ 3.3 แสดงผลการสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

ส่วนที่ 1 การเตรียมสารเพื่อทำปฏิกิริยา						
เวลาที่ใช้ในการ ทำปฏิกิริยา 45 นาที	สารตั้งต้น (3,4- diaminothiophene)	สารตั้งต้น(3,4- diaminothiophene)	NaNO ₂	NaNO ₂	CH ₃ CO OH	H ₂ O
	การทดลอง1-2	การทดลอง3-4	การทดลอง1-2	การทดลอง3-4		
มวลโมเลกุล	187	187	69	69	60.65	18
จำนวนโมล (mmol)	0.5	1.0	0.25	0.50	0.016	0.001
จำนวนสารที่ คำนวณ	0.0935 กรัม	0.187 กรัม	0.017 กรัม	0.034 กรัม	3.5 มล.	2 มล.
ส่วนที่ 2 รวมผลการทดลอง						
การทดลองครั้งที่		1	2	3	4	
ปริมาณสาร	3,4- diaminothiophene	0.0940 กรัม	0.0940 กรัม	0.182 กรัม	0.179 กรัม	
	NaNO ₂	0.018 กรัม	0.020 กรัม	0.037 กรัม	0.036 กรัม	
	CH ₃ COOH	3.5 มล.	3.5 มล.	3.3 มล.	3.3 มล.	
	H ₂ O	2 มล.	2 มล.	2 มล.	2 มล.	
ปริมาณสาร ผลิตภัณฑ์	ไม่สามารถหาได้					

จำนวนโมลสาร ผลิตภัณฑ์	ไม่สามารถหาได้
% yield	ไม่สามารถหาได้
% yield เฉลี่ย	ไม่สามารถหาได้

ผล TLC ของ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 1 และ 2

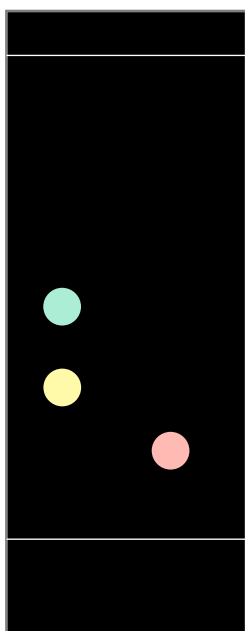
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	20 : 80



	สารผลิตภัณฑ์จาก ปฏิกิริยาก่อนหน้า จุด 1
	สารผลิตภัณฑ์จาก ปฏิกิริยาก่อนหน้า จุด 2
	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์

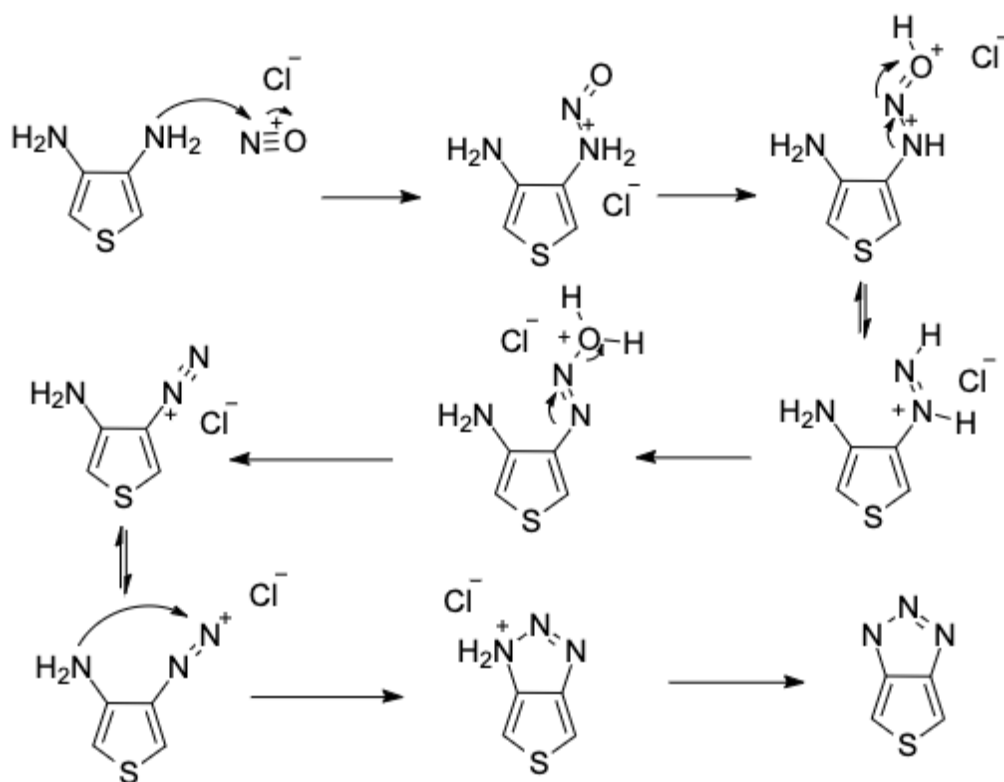
ผล TLC ของ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 3 และ 4

Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	50 : 50



	สารตั้งต้น
	สารตั้งต้น
	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์

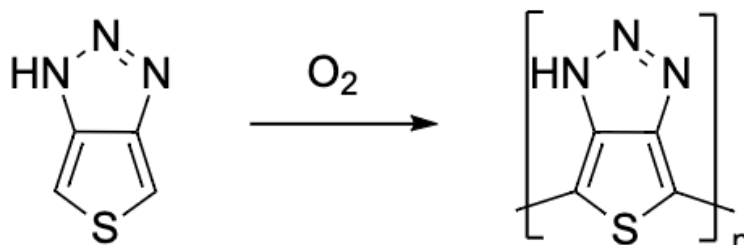
จากการสังเคราะห์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ด้วยปฏิกิริยา diazotization-cyclization เพื่อปิดวง อโรมาติก โดยทำปฏิกิริยากับ NaNO_2 ในสภาวะกรด และสารตั้งต้นคือ 3,4-diaminothiophene โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา²⁰ ดังนี้



รูปที่ 3.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา diazotization-cyclization ของ 3,4-diaminothiophene

จากผลของ TLC พบว่าจุดของสารตั้งต้นทั้งสองจุดได้หายไปแล้วปรากฏจุดของสารผลิตภัณฑ์ขึ้นมาซึ่งอยู่ต่ำลงเนื่องจาก สารผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีขั้วสูงขึ้นจากหมู่ triazoline ซึ่งดึงอิเล็กตรอนขึ้นไปมากขึ้นบริเวณด้านบนของโครงสร้างส่งผลให้มีผลต่างของหมอกอิเล็กตรอนที่มากขึ้นทำให้ขั้วที่สูงขึ้น โดยหลังจากทำปฏิกิริยา diazotization เสร็จสิ้น สารผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปของสารละลายในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 จากการทดลองครั้งแรก ได้ทดลองนำสารละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลาย ด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน ออกเพื่อที่จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่แห้งพอไปตรวจวัดน้ำหนักและตรวจหาอัตลักษณ์ทางโครงสร้างของสารต่อไป แต่ผลปรากฏว่า เมื่อระเหยตัวทำละลายจนเกือบหมด เริ่มเห็นตะกอนสีดำจับตัวแข็งติดอยู่กับขวดก้นกลม เมื่อระเหยจนหมด ได้ทดลองนำตะกอนสีดำที่ได้ไปละลายกลับด้วยตัวทำละลายเดิม CH_2Cl_2 ผลปรากฏว่าไม่สามารถละลายกลับมาได้ด้วยตัวทำละลายเดิม และเมื่อตั้งสารละลายผลิตภัณฑ์ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง หรือแม้แต่อุณหภูมิแช่แข็ง ก็จะมีตะกอนสีดำตกลงมาปนกับสารละลายผลิตภัณฑ์เสมอ จึงสันนิษฐานว่า ได้ว่าของแข็งสีดำที่สังเกตเห็นนั้นคือ โพลีเมอร์ของ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ซึ่งเกิดปฏิกิริยา oxidative polymerization จับตัวกันเองเมื่อตัวทำละลายเหลือน้อยลง หรือถูกระเหยจนหมด เมื่อจับตัวกันกลายเป็นโพลีเมอร์ขนาดใหญ่ขึ้น จึงทำให้คุณสมบัติในการละลายในตัวทำละลายออกแกนิคหมดไปทำให้ตกตะกอนนอนกัน

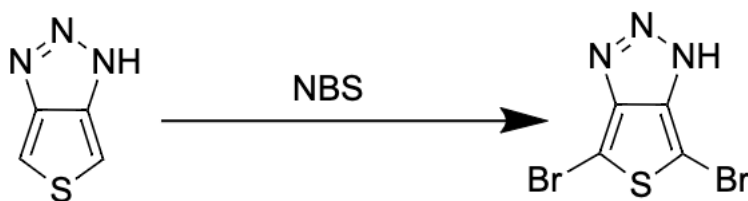
ออกมา จากการทำการทดลองทั้งสามครั้งได้สารละลายสีเหลือง ซึ่งไม่สามารถหาน้ำหนักของสารที่ได้เนื่องจาก สารผลิตภัณฑ์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ไม่มีเสถียรภาพทั้งในสภาวะปกติและในสภาวะอุณหภูมิต่ำ สภาวะปกติที่อุณหภูมิห้อง (35 องศาเซลเซียส ณ.ความดันบรรยากาศ) สภาวะอุณหภูมิต่ำที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ จึงไม่สามารถนำไปประเหยตัวทำละลายออกแล้วหาน้ำหนักของสารได้



รูปที่ 3.7 การเกิดปฏิกิริยา oxidative polymerization ของ[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

ดังนั้นเมื่อทำปฏิกิริยา diazotization จึงต้องนำสารละลายของผลิตภัณฑ์ triazole ที่ได้หลังสกัด ไปทำปฏิกิริยาต่อไปทันทีอันได้แก่ ปฏิกิริยา โบรมิเนชัน และ ปฏิกิริยา substitution เป้าหมายเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเข้าไปเพื่อเพิ่มความกะกะของ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา Polymerization กับตัวเองน้อยลง

3.4 การสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline



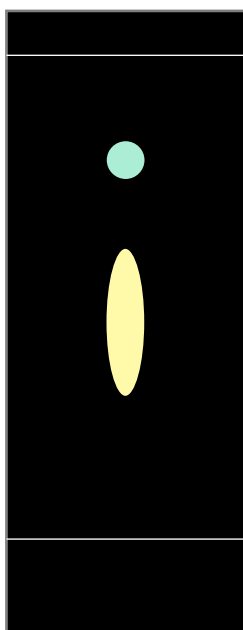
รูปที่ 3.8 การสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁷

ตารางที่ 3.4 แสดงผลการสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 45 นาที	สารตั้งต้น ([3',4']d- thieno-1,2,3- triazoline)	สารตั้งต้น ([3',4']d- thieno-1,2,3- triazoline)	N- Bromosuccinimide (NBS)	N- Bromosuccinimide (NBS)
	การทดลอง1	การทดลอง2	การทดลอง1	การทดลอง2
มวลโมเลกุล	125		177.98	
จำนวนโมล (mmol)	0.5 (กำหนดให้ เกิด 100% จาก ปฏิกิริยาก่อน หน้า)	1.0 (กำหนดให้เกิด 100% จาก ปฏิกิริยาก่อนหน้า)	1.25	2.50
จำนวนสารที่คำนวณ	0.0625 กรัม	0.125 กรัม	0.2225 กรัม	0.4450 กรัม
จำนวนสาร	0.0625 กรัม	0.125 กรัม	0.221 กรัม	0.446 กรัม

ผล TLC ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ก่อนแยกด้วยเทคนิค column chromatography จากการทดลองครั้งที่ 1

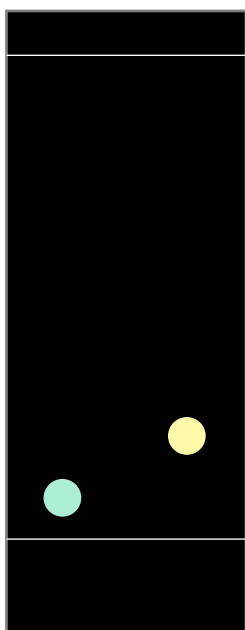
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	60 : 40



	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์
	ผลิตภัณฑ์จากการ สังเคราะห์

ผล TLC ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ก่อนแยกด้วยเทคนิค column chromatography จากการทดลองครั้งที่ 2

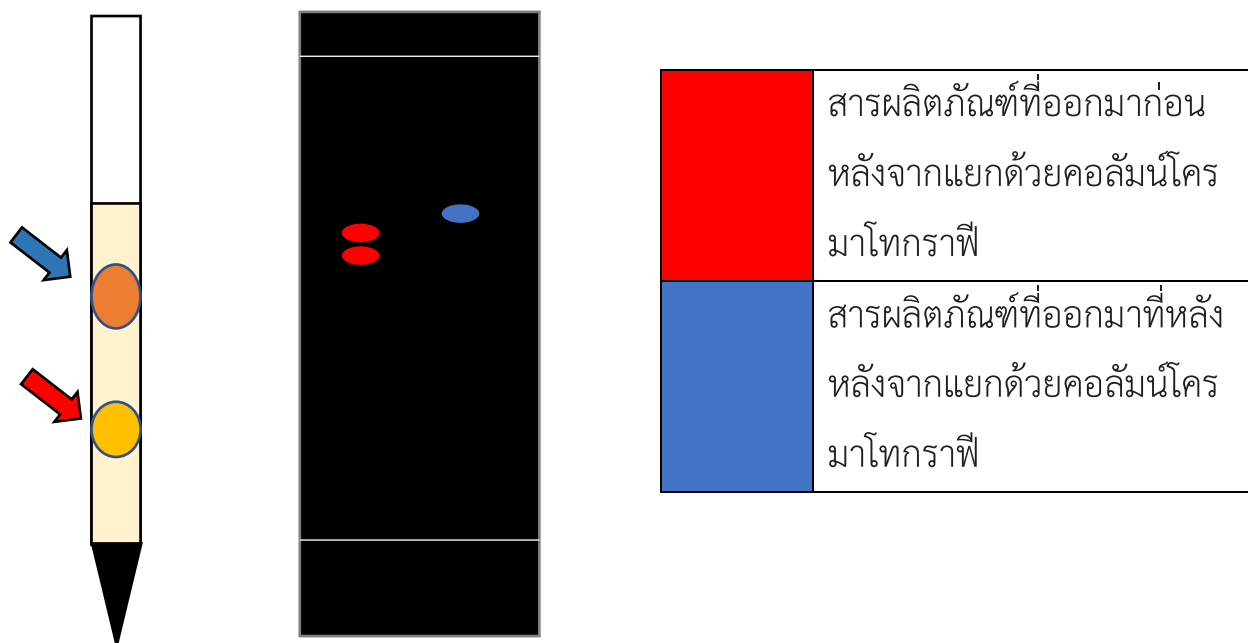
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	50 : 50





	สารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline
	ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์

ผลการแยกด้วยเทคนิค column chromatography และ TLC ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 1



Column chromatography (Silica gel)	
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	60 : 40
TLC	
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	60 : 40



  สารที่ออกมาก่อน

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR (CDCl_3): ไม่พบพีคของสาร

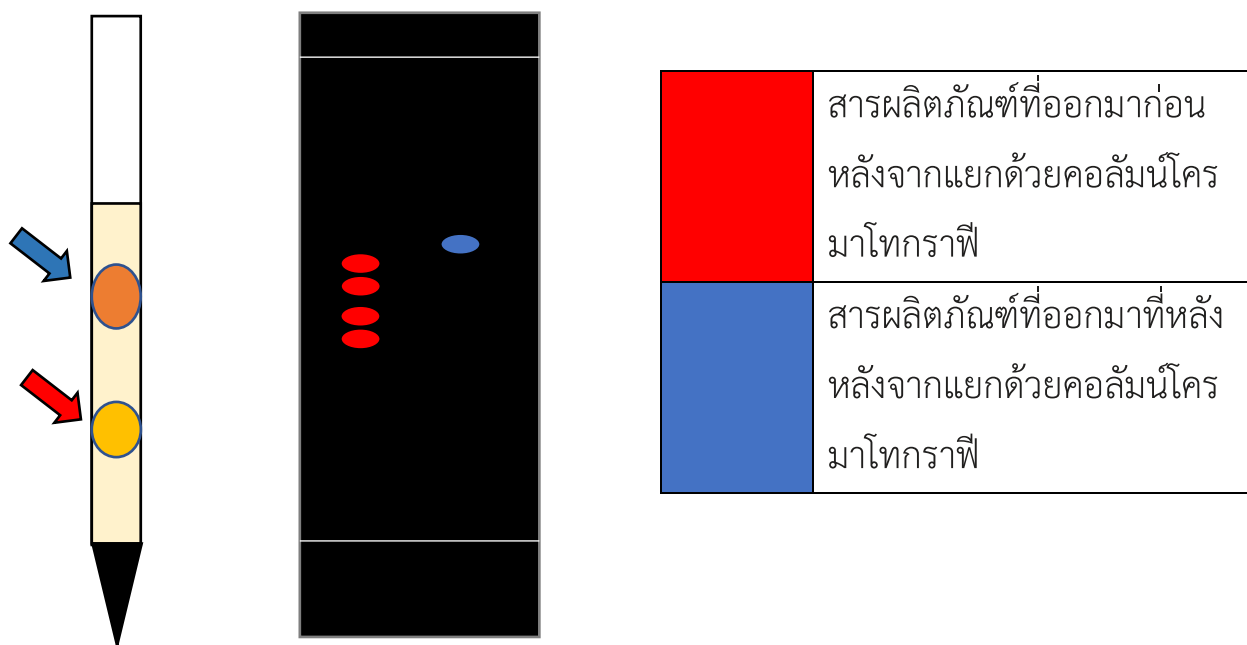
ผลการวิเคราะห์ด้วย ^{13}C NMR: ไม่ได้ทำการทดลองต่อเนื่องจากสารเสียหายไปก่อน


  สารที่ออกมาที่หลัง

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.40$ (broad, 1H) ppm

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^{13}C NMR: ไม่ได้ทำการทดลองต่อเนื่องจากไม่ใช่สารที่ต้องการ


Column chromatography	
Column	Silica gel
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	60 : 40
TLC	
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	80 : 20



 สารที่ออกมาก่อน

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR (CDCl_3): ไม่พบพีคของสาร

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 165.10, 171.28$ ppm

 สารที่ออกมาทีหลัง

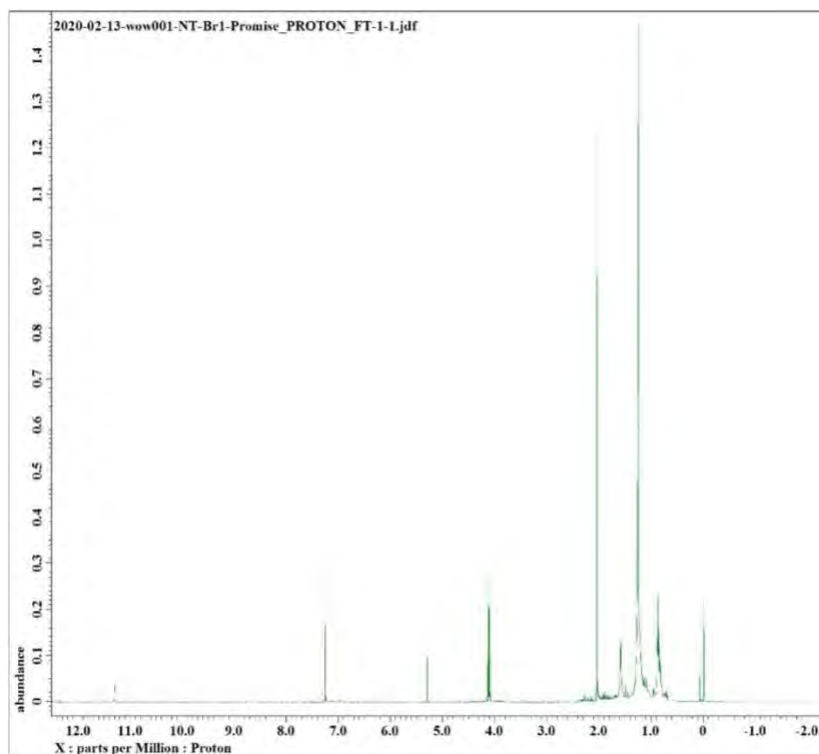
ผลการวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR: ไม่ได้ทำการทดลองต่อเนื่องจากไม่ใช่สารที่ต้องการ

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^{13}C NMR: ไม่ได้ทำการทดลองต่อเนื่องจากไม่ใช่สารที่ต้องการ

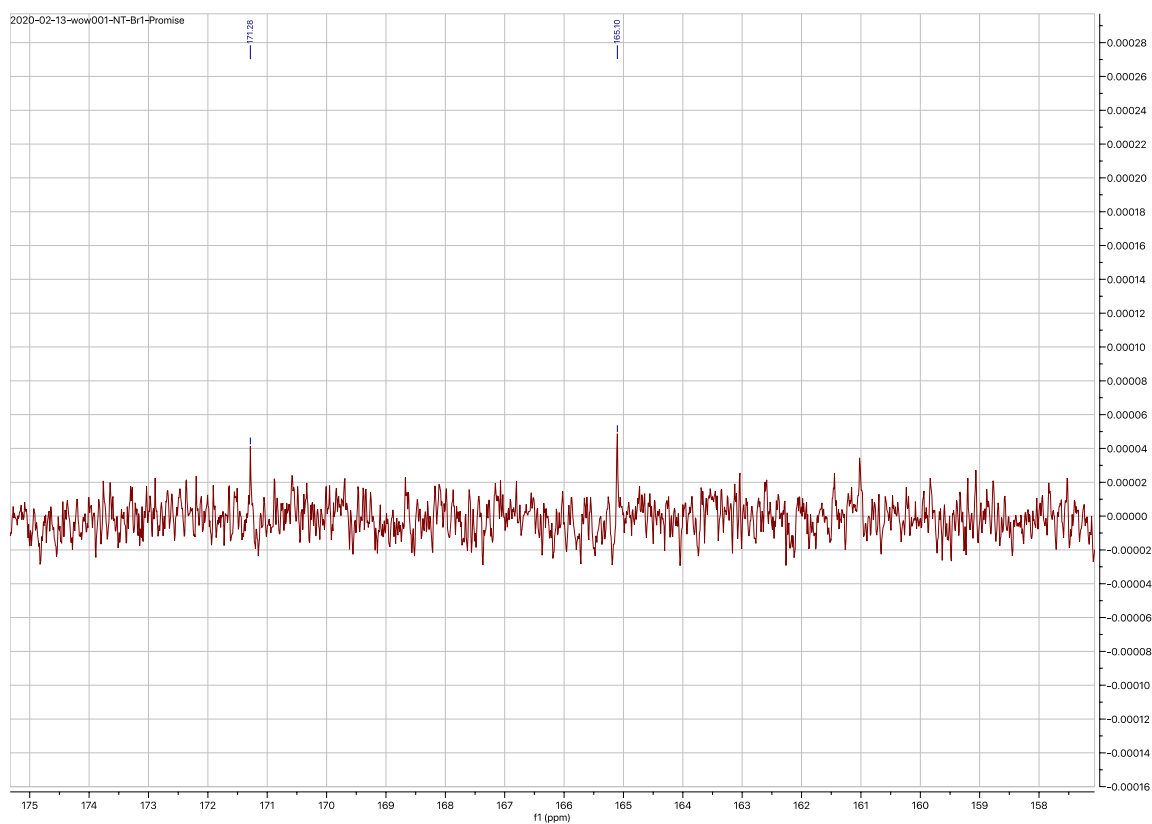
จากการการสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ด้วยปฏิกิริยาโบรมิเนชันจากสารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline กับ N-Bromosuccinimide ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเมื่อใส่ NBS (N-Bromosuccinimide) ลงไปทำปฏิกิริยาจากสารละลายเหลืองเปลี่ยนสีเป็นสารละลายสีส้มแทบจะทันที ปฏิกิริยาโบรมิเนชัน ที่เกิดขึ้นเกิดขึ้นเร็วมาก หลังจากทำปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นแล้วตรวจสอบด้วย TLC ด้วย 1 : 1, hexane : ethyl acetate จากการทดลองที่ 2 พบว่าจุดของสารตั้งต้นนั้นหายไป แล้วเกิดจุดใหม่ขึ้นมาซึ่งขึ้นสูงกว่าจุดของสารตั้งต้น หมายความว่าภายหลังจากการทำปฏิกิริยานั้น สารผลิตภัณฑ์มีขั้วที่ต่ำลงซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีเนื่องจาก เมื่อแทนที่ด้วยหมู่ Br ด้านล่างของโครงสร้างก็จะมีแรงดึงอิเล็กตรอนจากด้านบนลงมามากขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนกระจายไปในโครงสร้างได้ดีขึ้น ทำให้ผลต่างของหมอกอิเล็กตรอนน้อยลงส่งผลให้ขั้วน้อยลง จากนั้นทำไปทำ TLC อีกครั้งโดยเปลี่ยนตัวทำละลายในเฟสเคลื่อนที่เป็น 60 : 40, hexane : ethyl acetate ทำให้มีขั้วที่ต่ำลงส่งผลให้สารละลายที่จะหากระจายตัวอยู่ในเฟสนิ่งมากขึ้นทำให้สามารถแยกได้ดีขึ้น พบว่าสารตั้งต้นนั้นจากเดิมที่มีเพียงแค่จุดเดียวได้กลายมาเป็น 2 จุด จึงนำสารละลายผลิตภัณฑ์ละลายใน CH_2Cl_2 มาแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยใช้อัตราส่วนของตัวชะเดียวกันกับการทำ TLC คือ 60 : 40, hexane : ethyl acetate จากนั้นทำการเก็บสารที่แยกออกมาได้สองตัวไปหา TLC อีกรอบปรากฏว่าสารที่แยกออกมาได้ก่อน มีจุดบนแผ่น TLC เป็นจำนวนมาก เราสันนิษฐานว่าสารที่ออกมาก่อนน่าจะเป็นสารที่เราต้องการเนื่องจากมีคุณสมบัติ Polymerization กล่าวคือ การที่มีจุดบน TLC เยอะหมายความว่าสารกำลังเกิดปฏิกิริยา Polymerization กับตัวมันเองทำให้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดที่แตกต่างกัน ทำให้สารที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจะติดอยู่ใน TLC และเคลื่อนที่ได้ช้ากว่า ในขณะที่ สารที่แยกออกมาทีหลัง ปรากฏจุดบน TLC เพียงจุดเดียวแต่ยังไม่รู้ว่าเป็นอะไรจึงนำสารทั้งสองตัวไปหา $^1\text{H NMR}$

ผลของ $^1\text{H NMR}$ ของสารที่แยกออกมาก่อนนั้นตรงตามทฤษฎีคือ ไม่ควรจะมีพบพีค ไต ๆ เลยใน $^1\text{H NMR}$ เนื่องจากโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์นั้นไม่มีไฮโดรเจนที่ไม่มีการแลกเปลี่ยน (non-exchangeable hydrogen) อยู่เลย (รูปที่ 3.8) ส่วนพีค ที่เห็นนั้นเป็นพีคของตัวทำละลายต่าง ๆ ที่หลงเหลืออยู่จากการทำคอลัมน์โครมาโทกราฟี ที่ยังระเหยออกไม่หมด ส่วนผลของ $^1\text{H NMR}$ ของสารที่แยกออกมาทีหลังพบจะมีพีคที่ chemical shift 8.4 เป็นพีค ลักษณะ Broad แต่เนื่องจากปริมาณสารที่ได้และเวลาจำกัด จึงยังไม่ได้ศึกษาและวิเคราะห์สารนี้เพิ่มเติม

จากนั้นจึงนำสารที่แยกออกมาก่อนมาหา $^{13}\text{C NMR}$ ต่อซึ่งได้ผลตรงตามทฤษฎีกล่าวคือควรจะมี พีคของ C ที่ chemical shift ประมาณ 160-180 ซึ่งก็พบทั้งหมด 2 พีคแต่ด้วยความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้อยมากทำให้ พีคที่เห็นแทบจะติดกับ base line แต่ก็ยังเห็นอยู่ที่ Chemical shift 165.10 และ 171.28 ppm ตามลำดับ (รูปที่ 3.9)

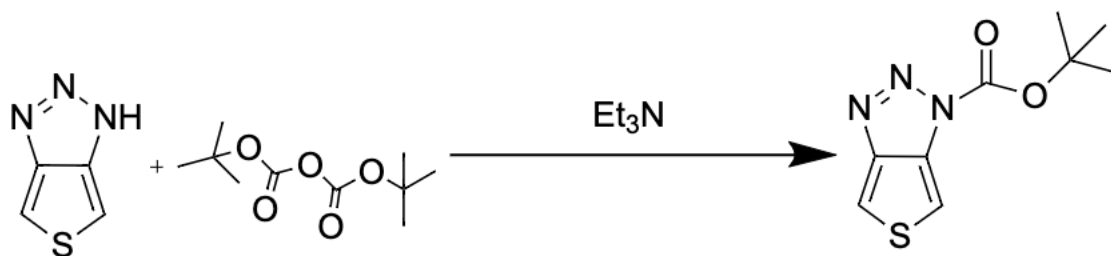


รูปที่ 3.9 รูปขยายของ ^1H NMR ของสารผลิตภัณฑ์ที่ออกมา ก่อนจากการทดลองครั้งที่ 2



รูปที่ 3.10 รูปขยายของ ^{13}C NMR ของสารผลิตภัณฑ์ที่ออกมา ก่อนจากการทดลองครั้งที่ 2

3.5 การสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno1,2,3triazoline



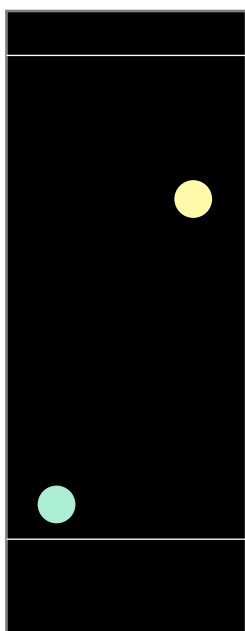
รูปที่ 3.11 การสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁷

ตารางที่ 3.5 แสดงผลการสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

เวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง	สารตั้งต้น (-[3',4']d-thieno-1,2,3- triazoline)	Di-tert-butyl dicarbonate	Triethylamine (Et ₃ N)
มวลโมเลกุล	125	218.25	101.19
จำนวนโมล (mmol)	0.5 (กำหนดให้เกิด 100% จาก ปฏิกิริยาก่อนหน้า)	0.6	1.25
จำนวนสารที่คำนวณ	0.0625 กรัม	0.137 มล.	0.17 มล.
จำนวนสาร	0.0625 กรัม	0.137 มล.	0.17 มล.

ผล TLC ของ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

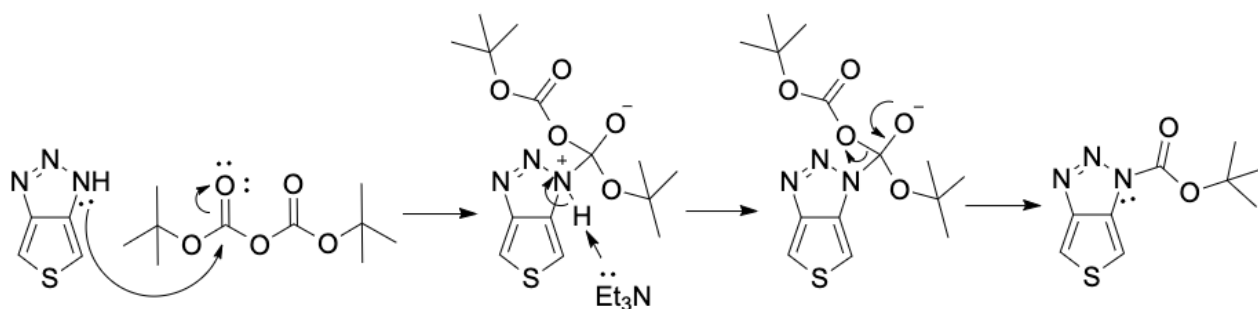
Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	50 : 50



	สารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline
	ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์

ผลการวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 6.92$ ppm (S, H1), 7.25 ppm (S, H1), 1.5 ppm (T, H300)

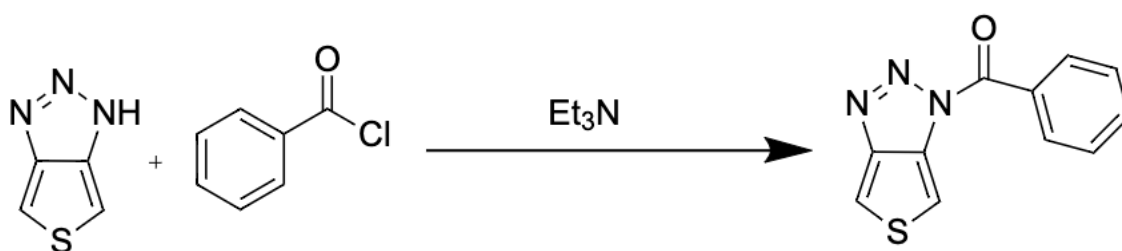
จากการสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากปฏิกิริยา substitution ด้วย Di-tert-butyl dicarbonate มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา²¹ ดังนี้



รูปที่ 3.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยา substitution ด้วย Di-tert-butyl dicarbonate

จากการทดลองได้สารของแข็งสีน้ำตาล และจากการตรวจสอบด้วย TLC พบว่าจุดของสารตั้งต้นหายไปแล้วปรากฏจุดของสารผลิตภัณฑ์ที่สูงขึ้น ซึ่งตรงกับทฤษฎีกล่าวคือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นใหม่นั้น 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline มีขั้วที่น้อยลงเนื่องจากมีหมู่ tert-butyl ซึ่งเป็นหมู่ที่ไม่มีขั้วเพิ่มเข้ามา และจากการตรวจสอบด้วย ¹H NMR ตามทฤษฎีควรพบ พีคของ ไฮโดรเจนในวงห้าเหลี่ยมที่ขึ้น chemical shift ประมาณ 7-8 ppm และเป็น singlet จำนวน 2 พีค เป็นอัตราส่วน 1:1:9 เทียบกับพีคของ หมู่ tert-butyl ซึ่งมีไฮโดรเจนทั้งหมด 9 ตัวขึ้น chemical shift ประมาณ 1.5 ppm จากการทดลองจริงพบว่า มีพีค quartet ขึ้นที่ chemical shift ประมาณ 2.3 ppm, คิดว่าเป็น พีคของ Triethylamine ที่ล้างออกไม่หมด ใน ¹H NMR มีพีค singlet ขึ้นจริงที่ 6.92 ppm และ 7.25 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เป็นไปได้ของไฮโดรเจนในวง thiophene ในขณะที่ ปรากฏพีคของหมู่ tert-butyl ขึ้น chemical shift ที่ 1.5 ppm อีกด้วย แต่ผลของการ integrate พื้นที่ใต้พีค พบว่าอัตราส่วนเป็น 1:1:300 ซึ่งไม่เป็นไปตามทฤษฎีอย่างไรก็ตาม อาจเกิดจากการล้าง Di-tert-butyl dicarbonate และ Triethylamine ออกไม่หมดซึ่งทั้งสองตัวจะมีพีคขึ้นที่ chemical shift 1.5 ppm ทั้งคู่ แต่เนื่องจากเวลาจำกัด จึงยังไม่สามารถนำสารไปทำให้บริสุทธิ์เพิ่มขึ้นได้ จึงไม่สามารถสรุปได้ว่า ปฏิกิริยา substitution เกิดขึ้นกับ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จริง แต่ก็มีแนวโน้มสูงที่จะเป็นสารนี้ และที่สำคัญคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เสถียรในภาวะปกติ ตรงตามวัตถุประสงค์ที่จะสังเคราะห์อนุพันธ์ที่มีความเสถียรเพิ่มขึ้น ที่จะทำให้ทำการวิเคราะห์โครงสร้าง และนำไปใช้ได้ง่ายและสะดวกขึ้น

3.6 การสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline



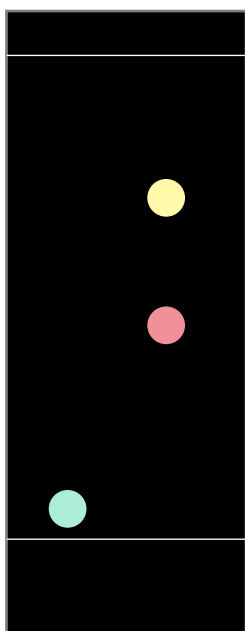
รูปที่ 3.13 การสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline¹⁸

ตารางที่ 3.6 แสดงผลการสังเคราะห์ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

เวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง	สารตั้งต้น (-[3',4']d-thieno-1,2,3- triazoline)	Benzoyl chloride	Triethylamine (Et ₃ N)
มวลโมเลกุล	125	140.57	101.19
จำนวนโมล (mmol)	0.5 (กำหนดให้เกิด 100% จาก ปฏิกิริยาก่อนหน้า)	0.7	1.25
จำนวนสารที่คำนวณ	0.0625 กรัม	0.08 มล.	0.17 มล.
จำนวนสาร	0.0625 กรัม	0.08 มล.	0.17 มล.

ผล TLC ของ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	50 : 50

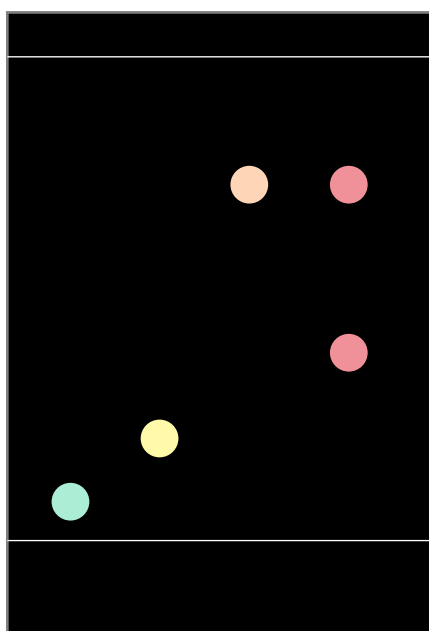


	สารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline
	ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์
	ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์

หลังจากทำปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นนำไปเช็ค TLC พบว่าเกิดจุดของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด 2 จุดและจุดของสารตั้งต้นหายไป จึงอาจสรุปได้ว่าเกิดปฏิกิริยาจริง หลังจากนั้นทำการล้างด้วยเบสแล้วไปตรวจเช็ค TLC ใหม่ก็พบว่ายังคงพบทั้งสองจุดในตำแหน่งเดิม เบื้องต้นยังไม่สามารถแยกสารให้บริสุทธิ์ได้ เนื่องจากเวลาในการทำการทดลองจำกัด ทำให้ยังไม่ได้ทำการทดลองต่อ

ผล TLC ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline, 1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และ 1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline เทียบกับสารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

Solvent	Hexane : Ethyl acetate
Ratio	50 : 50



	สารตั้งต้น [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline
	ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์[2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline
	ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline
	1-Benzoyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

บทที่ 4

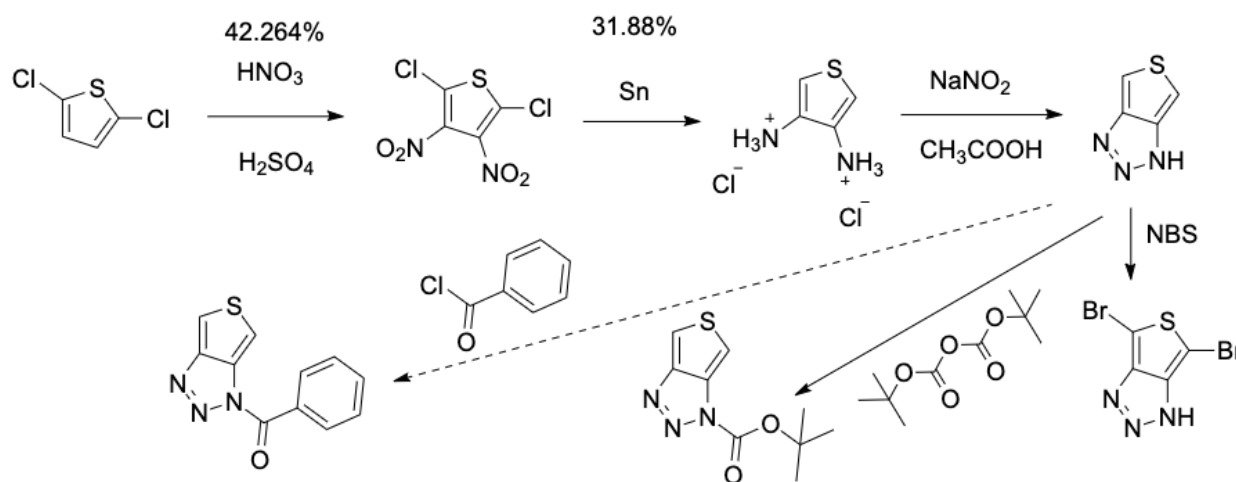
สรุปผลการทดลอง

สามารถสังเคราะห์ อนุพันธ์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ได้ตามกระบวนการการสังเคราะห์ที่เสนอไป โดยเริ่มจากการทำปฏิกิริยาไนเตรชันของ 2,5-dichlorothiophene ในสภาวะกรดจะได้ออกมาเป็น 2,5-Dichloro-3,4-Dinitrothiophene ได้สารผลิตภัณฑ์น้ำหนักเฉลี่ย 2.074 กรัมคิดเป็น %yield 42.26% จากนั้นจะนำไปรีดิวซ์ด้วยทินประมาณ 6 ชั่วโมงจะได้ตะกอนเกลือของ 3,4-diaminothiophene น้ำหนักเฉลี่ย 0.2416 กรัมคิดเป็น %yield 31.88% หลังจากนั้นทำปฏิกิริยา ไดอาโซไทด์เซชันเพื่อปิดวงอโรมาติกโดยทำปฏิกิริยากับโซเดียมไนไตรท์ ในสภาวะกรด จะได้ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ออกมาในขั้นตอนนี้ไม่สามารถหาน้ำหนักของสารได้ หลังจากนั้นจะนำ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline แบ่งบางส่วนไปทำปฏิกิริยาโบรมิเนชัน ในท้ายที่สุดจะได้สาร [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline ทำการแยกให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์ที่บรรจุด้วยซิลิกา อีกส่วนจะแบ่งไปทำอีก 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการแทนที่ของ Benzoyl chloride และ ปฏิกิริยาการแทนที่ของ Di-tert-butyl decarbonate (ภาพ 4.1)

โดยยืนยันผลด้วยเทคนิค ^1H NMR และ ^{13}C NMR ในการสังเคราะห์ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline และ ^1H NMR ในการสังเคราะห์ 1-tert-butyloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

อย่างไรก็ตาม อาจจะสามารถยืนยันผลเพิ่มเติมได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ต่อไปเช่น การหาน้ำหนักของสารด้วยเทคนิค Mass spectrometry

สุดท้ายสารที่สังเคราะห์มาได้ยังต้องไปหาสมบัติอื่นเพิ่มเติมอีกเช่น สมบัติเชิงแสงและการเป็นหน่วยรับอิเล็กตรอนที่ดีต่อไป



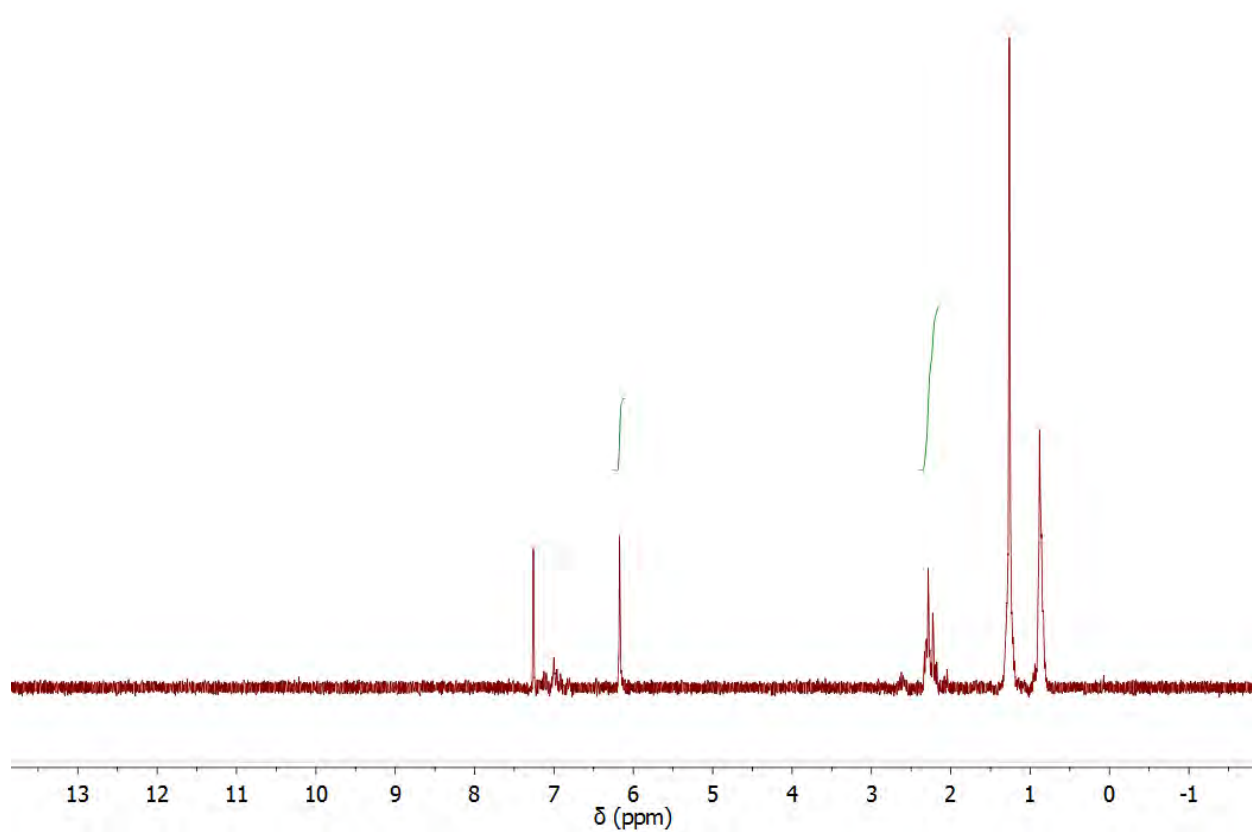
รูปที่ 4.1 กระบวนการการสังเคราะห์อนุพันธ์ [3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

เอกสารอ้างอิง

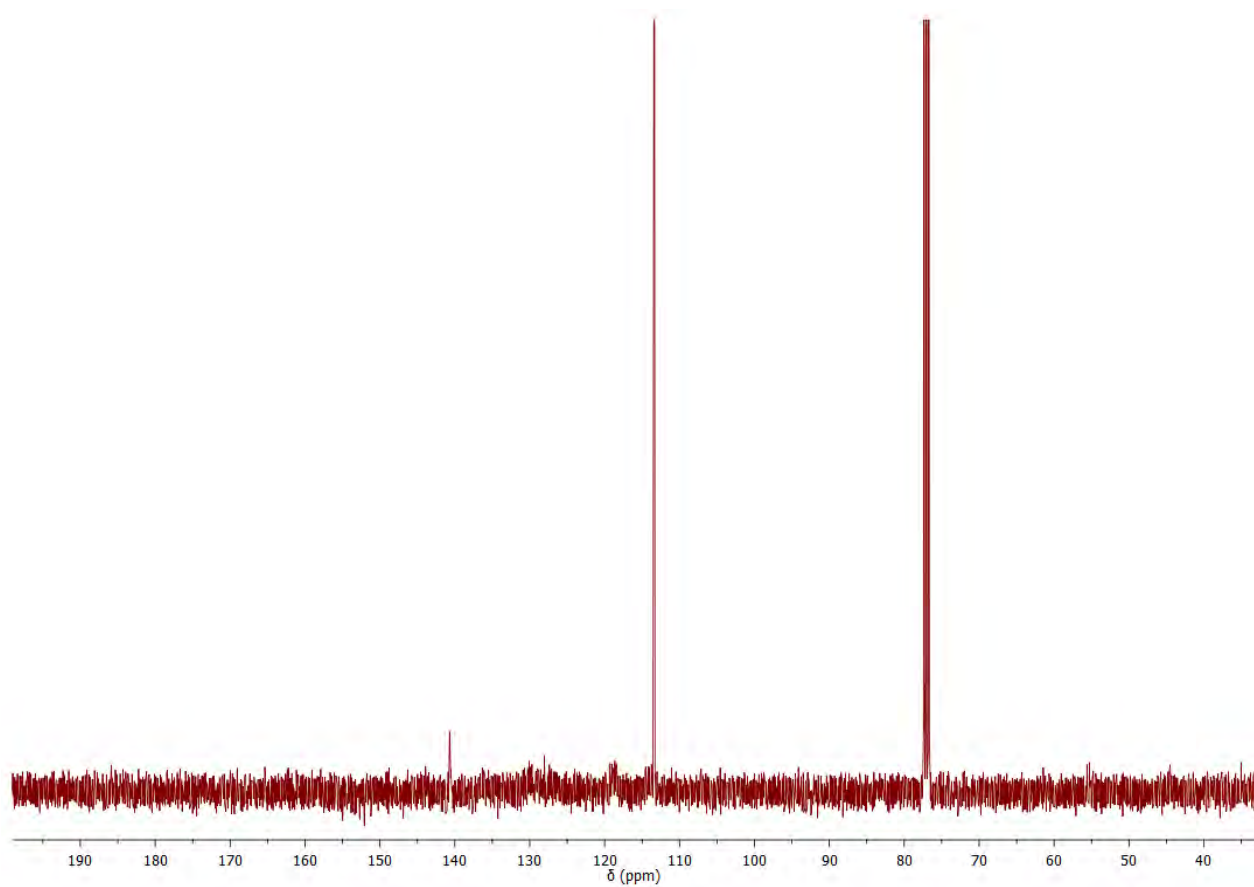
1. Syed, A.; Dinesan, M., Polyaniline-A novel polymeric material-review. *Talanta* 1991, 38 (8), 815-837.
2. Simonet, J.; Rault-Berthelot, J., Electrochemistry: a technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers. *Prog. Solid. State. Ch.* 1991, 21 (1), 1-48.
3. Hotta, S.; Rughooputh, S.; Heeger, A.; Wudl, F., Spectroscopic studies of soluble poly (3-alkylthienylenes). *Macromolecules* 1987, 20 (1), 212-215.
4. Mullekom, R. v. The Chemistry of High and Low Band Gap π -Conjugated Polymers. Ph.D. Dissertation, Laboratory of Macromolecular and Organic Chemistry, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2000.
5. Roncali, J., Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chem. Rev.* 1997, 97 (1), 173-205.
6. Mullekom, R. v., The Chemistry of High and Low Band Gap π -Conjugated Polymers. Ph.D. Dissertation, Laboratory of Macromolecular and Organic Chemistry, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2000.
7. Roncali, J., Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chem. Rev.* 1997, 97 (1), 173-205.
8. Rasmussen, S. C.; Schwiderski, R. L.; Mulholland, M. E., Thieno[3,4-b]pyrazines and their applications to low band gap organic materials. *Chem. Commun.* 2011, 47 (41), 11394-11410.2Abdo, N. I.; El-Shehawy, A. A.; El-Barbary, A. A.; Lee, J., Palladium-Catalyzed Direct C-H Arylation of Thieno[3,4-b]pyrazines: Synthesis of Advanced Oligomeric and Polymeric Materials. *Eur. J. Org. Chem.* 2012, 2012 (28), 5540-5551
9. Abdo, N. I.; El-Shehawy, A. A.; El-Barbary, A. A.; Lee, J., Palladium-Catalyzed Direct C-H Arylation of Thieno[3,4-b]pyrazines: Synthesis of Advanced Oligomeric and Polymeric Materials. *Eur. J. Org. Chem.* 2012, 2012 (28), 5540-5551.
10. Liyanage, N. P.; Yella, A.; Nazeeniddin, M.; Graetzel, M.; Delcamp, J. H., Thieno[3,4-b]pyrazine as an Electron Deficient π -Bridge in D-A- π -A DSCs. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2016, 8 (8), 5376-5384.

11. Lu, M. X.; Wang, W.; Liang, L. Y.; Yan, S. H.; Ling, Q. D., Synthesis of D-A low-bandgap polymer-based thieno[3,4-b] pyrazine and benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene for polymer solar cells. *Polym. Bull.* 2017, 74 (2), 603-614.
12. Culver, E. W.; Anderson, T. E.; Navarrete, J. T. L.; Delgado, M. C. R.; Rasmussen, S. C., Poly(thieno[3,4-b]pyrazine-alt-2,1,3-benzothiadiazole)s: A New Design Paradigm in Low Band Gap Polymers. *ACS. Macro. Lett.* 2018, 7 (10), 1215.
13. Kenning, D. D.; Mitchell, K. A.; Calhoun, T. R.; Funfar, M. R.; Sattler, D. J.; Rasmussen, S. C., Thieno[3,4-b]pyrazines: Synthesis, structure, and reactivity. *J. Org. Chem.* 2002, 67 (25), 9073-9076.
14. Boontham, D., Synthesis and Polymerization of 3,4-Diaminothiophene Derivatives. M.Sc. thesis, Program in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2015.
15. Rachwal, S.; Katritzky, A. R., Five-membered Rings: Triazoles, Oxadiazoles, Thiadiazoles and their Fused Carbocyclic Derivatives: 1,2,3-Triazoles. *CHEC-III.* 2008, 5, 1-158.
16. Jyothi, D.; HariPrasad, S., A Remarkably Simple One-Step Procedure for the Preparation of α -Bromo- α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds. *Synlett*, 2009, 14, 2309-2311.
17. Basel, Y.; Hassaner, A., Di-tert-butyl Dicarboxylate and 4-(Dimethylamino) pyridine Revisited. Their Reactions with Amines and Alcohols. *J. Org. Chem.* 2000, 65 (20), 6368-6380.
18. Timperley, C., Phosphoryl Compounds, *Best Synthetic Methods: Organophosphorus (V) Chemistry*, 2015, 4, 365-562.
19. Malhotra, R.; Narang, S. C.; Olah, G. A., Nitration: Methods and Mechanisms. VCH Publishers, New York, USA, 1989.
20. DeLos F. D.; Senol V. S., The Mechanism of the Cyclization Reaction in the Decomposition of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72 (2), 965-969.
21. Janice Smith, *Organic Chemistry 5th Edition*, McGrawHill, New York, USA, 22, 41.

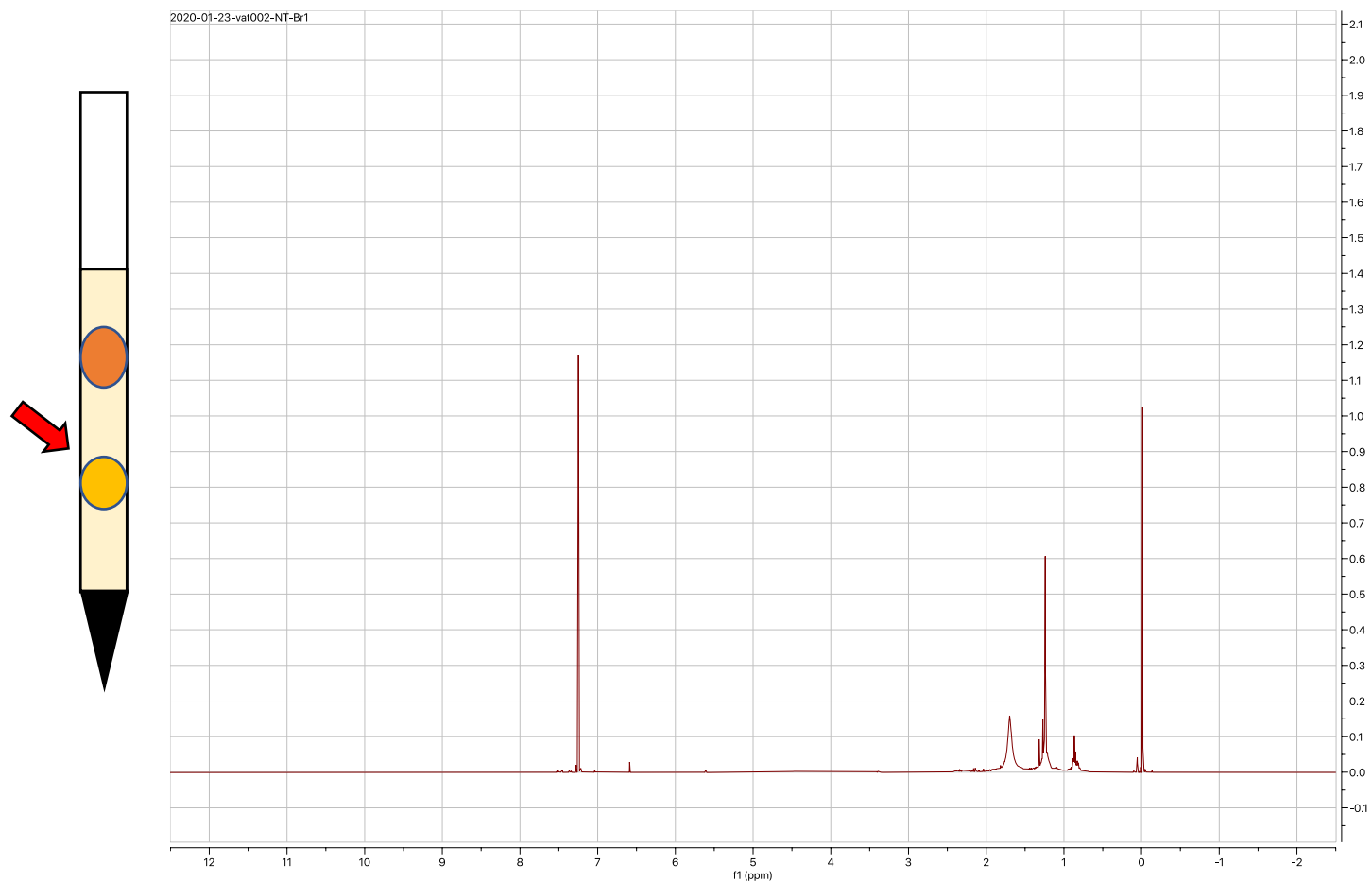
ภาคผนวก



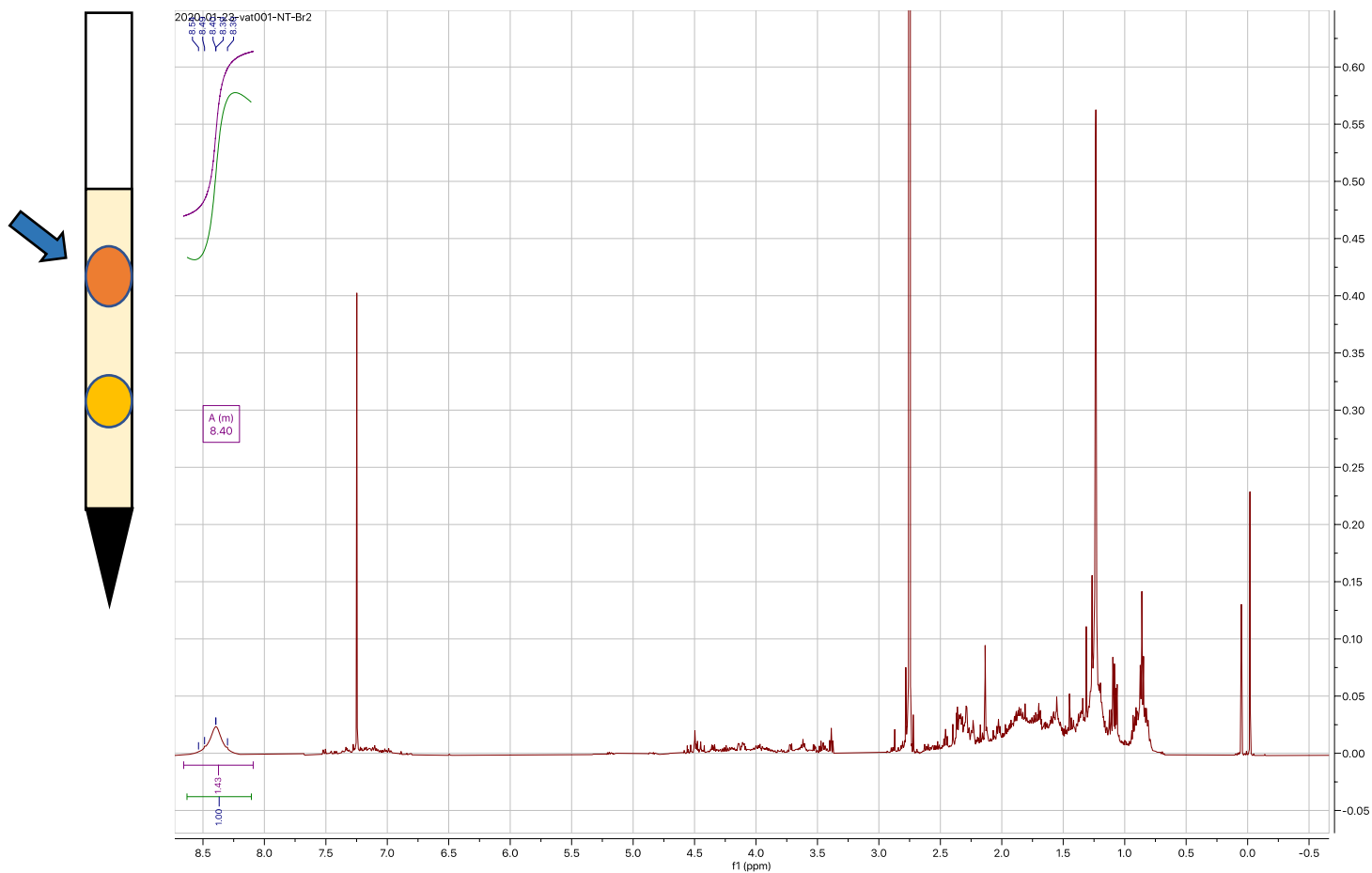
รูปที่ ผ.1 ผล ^1H NMR (CDCl_3) ของ 3,4-diaminothiophene



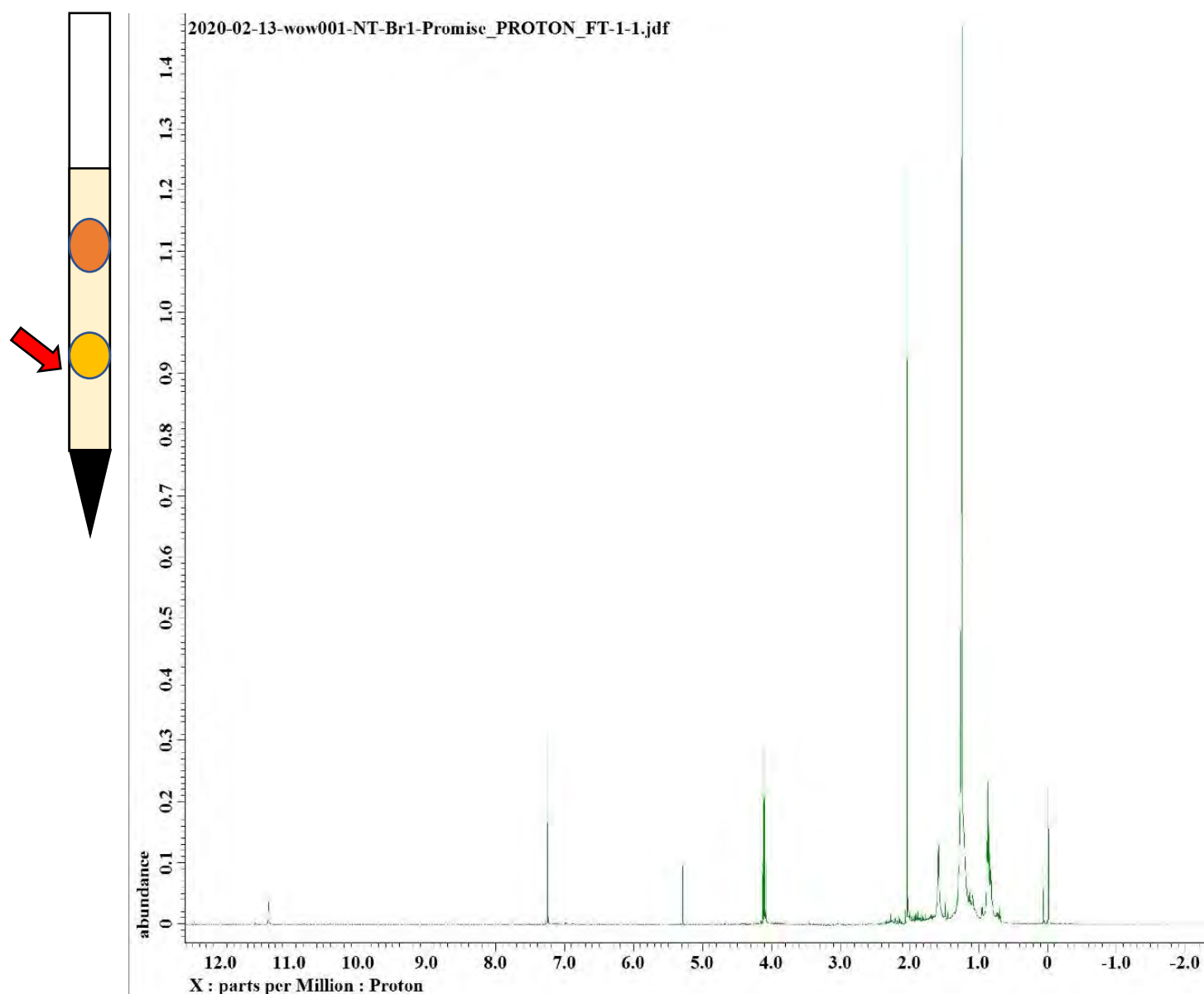
รูปที่ ผ.2 ผล ^{13}C NMR (CDCl_3) ของ 2,5-dichloro-3,4-dinitrothiophene



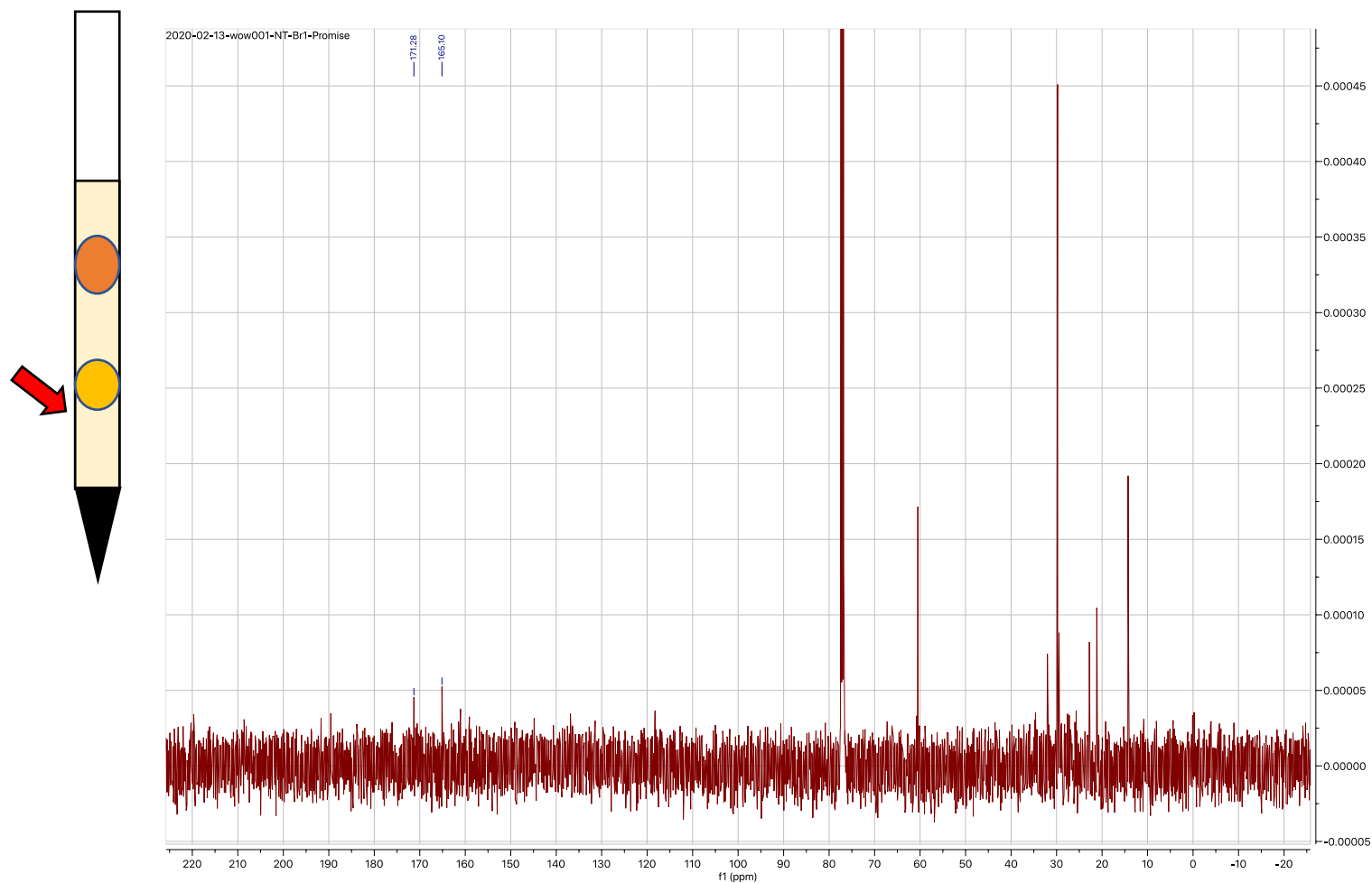
รูปที่ ผ.3 ผล ^1H NMR หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 1 (CDCl_3) ส่วนแรก



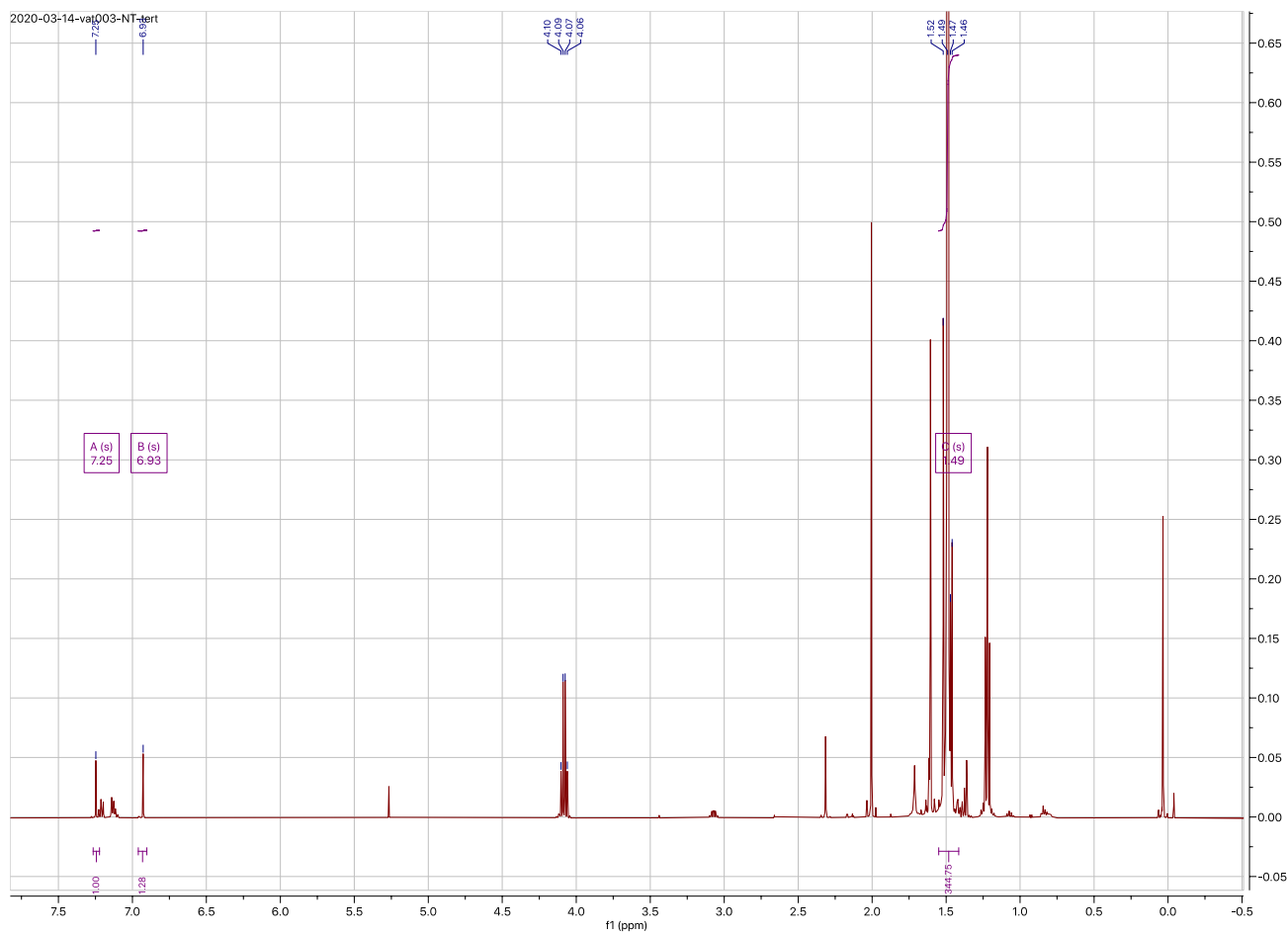
รูปที่ ผ.4 ผล ^1H NMR หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ $[2',5']$ dibromo- $[3',4']$ d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 1 (CDCl_3) ส่วนสอง



รูปที่ ผ.5 ผล ^1H NMR หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ [2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 2 (CDCl_3) ส่วนแรก



รูปที่ ผ.6 ผล ^{13}C NMR หลังจากการแยกด้วยเทคนิค column chromatography ของ
[2',5']dibromo-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline จากการทดลองครั้งที่ 2 (CDCl_3) ส่วนแรก



รูปที่ ผ.7 ผล ^1H NMR ของ 1-tert-butylloxycarbonyl-[3',4']d-thieno-1,2,3-triazoline

(CDCl_3)

ประวัติผู้วิจัย

นายณพวิทย์ ครรชิตาวรรกุล เกิดเมื่อวันที่ 17 ธันวาคม พ.ศ. 2540 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษา
ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน สอนกุลหาบวิทยาลัย จังหวัด กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2558
เคยได้รับรางวัลนักเรียนดีเด่น เมื่อ พ.ศ. 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้
บ้านเลขที่ 82 ซอย จันทน์ 18/7 แยก 2 แขวงทุ่งวัดดอน เขตสาทร กรุงเทพฯ 10120 อีเมล

toey_noppavit@hotmail.com