

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพ
บางประการของอนุพันธ์ของพอลิไทโอฟิน
เมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ซัลเฟอร์อะตอม

โดย

สถาบันวิทยบริการ
ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมษายน 2552

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ ได้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยความร่วมมือและช่วยเหลือจากหลายๆ ฝ่าย ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้เปิดโอกาสให้ทุนวิจัยที่เป็นส่วนสนับสนุนหลักสำหรับการดำเนินงานส่วนใหญ่ของโครงการ และเป็นจุดเริ่มต้นที่ทำให้ผู้วิจัยสามารถต่อยอดและขยายผลต่อไปยังโครงการวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง ขอขอบคุณทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์ของนิสิตบัณฑิตศึกษา บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เป็นทุนเสริมเมื่อการดำเนินงานประสบปัญหาล่าช้า และทุนวิจัยหลักไม่เพียงพอ ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่ในการดำเนินการวิจัยทั้งหมด ตลอดจนสนับสนุนเครื่องมือเกือบทุกชนิดที่ใช้ในงานวิจัย อุปกรณ์ เครื่องแก้ว สารเคมี หรือแม้แต่ทุนสนับสนุนบางส่วนในการดำเนินงาน ขอขอบคุณผู้ร่วมงานจากหน่วยวิจัยเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ ภาควิชาเคมี ที่มีส่วนร่วมในการให้ข้อคิดเห็นและเสนอแนะ หรือให้กำลังใจ อันเป็นประโยชน์มากต่อความสำเร็จของงาน ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อนุวัฒน์ สิริวัฒน์ และนิสิตในกลุ่มวิจัย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้เอื้อเฟื้อในการให้ความรู้ และให้โอกาสใช้อุปกรณ์วัดการนำไฟฟ้าของฟิล์มของพอลิเมอร์ อันเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เห็นความสำคัญของงาน ในเชิงการประยุกต์มากขึ้น และที่สำคัญที่สุด คือแขนงที่ดำเนินงานในห้องปฏิบัติการจริง อันนำไปสู่ผลการวิจัยทั้งหมด คือผู้ช่วยวิจัยที่เป็นนิสิตบัณฑิตศึกษา ในความดูแลของผู้วิจัยอันได้แก่นางสาวกฤติยาภรณ์ เทพวีระ นางสาววรรณ บรณรักษ์กุล นายพีรยสทธิ์ สมจินดา และนางสาวเกศทิพย์ อนุวาริพงษ์ ซึ่งนับเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้โครงการสำเร็จลงได้ในที่สุด

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย	การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพบางประการของอนุพันธ์ของพอลิไทโอฟินเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ซัลเฟอร์อะตอม
ชื่อผู้วิจัย	ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์
เดือนปีที่ทำวิจัยเสร็จ	เมษายน 2552

บทคัดย่อ

พอลิไทโอฟิน และพอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟิน) (P3HT) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธี oxidative coupling ด้วย FeCl_3 เป็นรีเอเจนต์ในไดคลอโรมีเทน โดยใช้สัดส่วนของมอนอเมอร์ต่อรีเอเจนต์เป็น 3:4 และ 3:9 ตามลำดับ ทั้งสองกรณีได้ผลิตภัณฑ์มากกว่า 90 % สำหรับการสังเคราะห์ P3HT สัดส่วนที่ใช้นี้ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลมากที่สุดด้วย P3HT ที่สังเคราะห์ได้สามารถสกัดแยกออกเป็น 5 ส่วนที่มีมวลโมเลกุลเพิ่มขึ้นตามลำดับการสกัด ซึ่งมีความสัมพันธ์สอดคล้องกันกับผลการวิเคราะห์ต่างๆ ทั้งค่าการดูดกลืนคลื่นแสงยูวี-วิสิเบิล ค่า %HT และค่า AC-index ที่เสนอเป็นตัวแปรใหม่ในงานวิจัยนี้ เพื่อสะท้อนถึงสมบัติคอนจูเกชันของพอลิเมอร์ ปฏิกิริยาบนซัลเฟอร์อะตอมที่ศึกษา แบ่งออกเป็น การโดปด้วยกรด การออกซิเดชัน เอริลเลชันและเมทิลเลชัน ในการศึกษาการโดป P3HT ด้วยกรดพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของ UV-Visible spectrum และ AC-index สอดคล้องไปในทิศทางเดียวกัน โดยกรดที่แรงกว่าจะโดปได้ดีกว่า แต่ค่าความแรงของกรดที่โดป จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า AC-index เฉพาะเมื่อเปรียบเทียบภายในกลุ่มของกรดที่มีหมู่แทนที่ประเภทเดียวกัน ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ P3HT ให้ผลสรุปที่ไม่ชัดเจน เนื่องจากปัญหา overoxidation หรือการไม่เกิดปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากรีเอเจนต์ไม่แรงพอ หรือไม่สามรถละลายรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ ปฏิกิริยาเอริลเลชันและเมทิลเลชันบน P3HT ให้ผลิตภัณฑ์ที่อาจเป็นสารที่ต้องการ แต่เนื่องจากปัญหาการละลาย จึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างได้อย่างชัดเจนแน่นอน และในที่สุดท้าย ผลการวัดการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ในสารละลายพบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของกรดที่โดป และสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่า AC-index และการเพิ่มขึ้นของจำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ สำหรับการวัดการนำไฟฟ้าของฟิล์มพอลิเมอร์ P3HT พอลิเมอร์ที่เตรียมจากสารละลาย P3HT ที่โดปด้วย TCA จะให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงและมีค่าคงที่และแน่นอน ในขณะที่วิธีการโดปด้วยไอของไอโอดีนแบบเดิม มีค่าไม่คงที่และค่อยๆ ลดลงอันเนื่องมาจากปัญหาการระเหิดออกของไอโอดีน

Project Title	Study on the alteration of some physical properties of polythiophene derivatives upon reactions at their sulfur atoms
Investigator	Yongsak Sritana-anant
Year	2009

Abstract

Polythiophene and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) can be synthesized by oxidative coupling method using FeCl_3 as the reagent in dichloromethane. The optimum ratios of the monomers: reagent for the syntheses are 3:4 and 3:9, respectively. More than 90 % yields of the products were obtained in both cases. For P3HT, this ratio also gives the polymer with the highest molecular weight. As-synthesized P3HT can be extracted and separated into 5 fractions in which the increasing molecular weight of the polymer follows the order of extraction. This order was found to be correlated with other experimental results particularly the absorbance in UV-Visible region, %HT and AC-index value, the newly proposed parameter in this work, which in turn, correlates with the conjugation property of the polymer. The studies of reactions at sulfur atoms include the acid doping, oxidation, arylation and methylation. Acid doping of P3HT shows a correlation between the change the absorbance in UV-Visible spectrum and the AC-index value. Stronger acid can better dope the polymer, although linear relationship between acid strengths and the AC-index values was found only within the group of acids with the same substituents. The oxidation of P3HT could not be concluded due to either the overoxidation problems or no reaction because of insufficient activity or inhomogeneity of the reagents and polymer. Arylation and methylation of P3HT give products that could be the desired compounds. However, they could not be definitely characterized due to the insolubility problem. Finally, the conductivity measurement of the polymer solution found that the conductivity increases with the amount of acid doped, together with the values of AC-index and the number of polymer molecules in the solution. The P3HT films prepared from TCA doped P3HT solution are highly conductive and can maintain the steady values throughout the measurements while those from iodine vapor doping gradually lose its conductivity because of the vaporization of the doping agent.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	v
รายการตารางประกอบ	viii
รายการภาพประกอบ	ix
รายการสัญลักษณ์	xi
1. บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มา	1
1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ	7
2. วิธีดำเนินการวิจัย	8
2.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินและอนุพันธ์	8
2.1.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟิน	8
2.1.2 การสังเคราะห์พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟิน)	8
2.1.3 การสกัดแยกส่วนประกอบ (fractionation) ของ P3HT	9
2.1.4 การคำนวณค่า AC-index (Absorption-Conjugation index)	10
2.2 การโดปอนุพันธ์พอลิไทโอฟินด้วยกรด	11
2.2.1 การโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก (HClO ₄)	11
2.2.2 การโดปด้วย trifluoroacetic acid (TFA)	11
2.2.3 การโดปด้วยกรดอะซีติกและอนุพันธ์	12
2.2.4 การโดปด้วยอนุพันธ์ของกรดซัลโฟนิก	12
2.3 การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิไทโอฟิน	13
2.3.1 ออกซิไดซ์ด้วย m-Chloroperbenzoic acid (mCPBA)	13
2.3.2 ออกซิไดซ์ด้วย hydrogen peroxide และ TFA	13
2.3.3 ออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิไดซ์อื่นๆ	14

2.4 การศึกษาปฏิกิริยาเอริลเลชัน	14
2.4.1 ปฏิกิริยา trapping of benzyne intermediate	14
2.4.2 ปฏิกิริยากับเกลือ diphenyliodonium	14
2.5 การศึกษาปฏิกิริยาเมทิลเลชัน	15
2.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า	16
2.6.1 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT	16
2.6.2 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film	17
3. ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	19
3.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินและอนุพันธ์	19
3.1.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟิน	19
3.1.2 การสังเคราะห์พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟิน) (P3HT)	21
3.1.3 การสกัดแยกส่วนประกอบ (fractionation) ของ P3HT	25
3.2 การโดปอนุพันธ์พอลิไทโอฟินด้วยกรด	28
3.2.1 การโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก (HClO ₄)	28
3.2.2 การโดปด้วย TFA	29
3.2.3 การโดปด้วยกรดอะซีติกและอนุพันธ์	31
3.2.4 การโดปด้วยอนุพันธ์ของกรดซัลโฟนิก	33
3.3 การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิไทโอฟิน	34
3.3.1 ออกซิไดซ์ด้วย m-Chloroperbenzoic acid (mCPBA)	34
3.3.2 ออกซิไดซ์ด้วย hydrogen peroxide และ TFA	37
3.3.3 ออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิไดซ์อื่นๆ	38
3.4 การศึกษาปฏิกิริยาเอริลเลชัน	38
3.4.1 ปฏิกิริยา trapping of benzyne intermediate	38
3.4.2 ปฏิกิริยากับเกลือ diphenyliodonium	40
3.5 การศึกษาปฏิกิริยาเมทิลเลชัน	42
3.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า	43
3.6.1 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT	43
3.6.2 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film	45

4. บทสรุป	48
4.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินและอนุพันธ์	48
4.2 การโดปอนุพันธ์พอลิไทโอฟินด้วยกรด	49
4.3 การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน	49
4.4 การศึกษาปฏิกิริยาเอริลเลชัน	50
4.5 การศึกษาปฏิกิริยาเมทิลเลชัน	50
4.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า	50
5. เอกสารอ้างอิง	52
6. ภาคผนวก	หน้า
6.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปีต่างๆ	55
6.2 ตัวอย่างการคำนวณค่า %HT จาก $^1\text{H-NMR}$ spectra	59
6.3 ตัวอย่างการคำนวณค่า AC-index	60

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงจำนวน equivalence ของ TFA ที่เติม (ใช้ P3HT 0.3 μmol)	12
ตารางที่ 2.2 ปริมาณของกรด TFA ที่เติมในชุดทดลองวัดการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT	17
ตารางที่ 2.3 ปริมาณของกรด TCA ที่เติมลงในการเตรียมฟิล์ม P3HT	18
ตารางที่ 3.1 ผลการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีน	20
ตารางที่ 3.2 สรุปค่าสัญญาณใน IR spectrum ของพอลิไทโอฟีนที่สังเคราะห์ได้	20
ตารางที่ 3.3 ผลการสังเคราะห์ P3HT	22
ตารางที่ 3.4 สรุปค่าสัญญาณใน IR spectrum ของ P3HT ที่สังเคราะห์ได้	22
ตารางที่ 3.5 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของ P3HT ที่สังเคราะห์ได้	23
ตารางที่ 3.6 ผลการสังเคราะห์ P3HT ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ	25
ตารางที่ 3.7 ผลการวิเคราะห์ด้วย GPC ของ P3HT fractions	26
ตารางที่ 3.8 แสดงค่า AC-index จากการโด๊ป P3HT ด้วยกรด (3.33×10^3 equivalent)	32
ตารางที่ 3.9 การลดลงของค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film ที่โด๊ปด้วยไอของไอโอดีน แล้วนำออกจาก chamber มาทิ้งไว้ในอากาศ	46
ตารางที่ 3.10 ค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film เตรียมจากสารละลายความเข้มข้น 120 μmol โด๊ปด้วยกรด TCA ปริมาณต่างๆ	46

รายการภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างของพอลิไทโอฟีนและหมู่ไทอีนิล เอส, เอส-ไดออกไซด์	2
รูปที่ 1.2 โครงสร้างแบบ aromatic และ quinoid ของพอลิไทโอฟีน และ PITN	5
รูปที่ 1.3 โครงสร้างของหน่วยย่อยของ polycroconaines	6
รูปที่ 3.1 บางส่วนของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ P3HT	23
รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง λ_{max} กับ M_n ของ P3HT fractions	27
รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า AC-index (300-700 nm) กับ M_n ของ P3HT fractions	27
รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า %HT กับ M_n ของ P3HT fractions	28
รูปที่ 3.5 UV-Visible spectra ของสารละลาย P3HT โดปด้วยกรดเปอร์คลอริก	29
รูปที่ 3.6 UV-Visible spectra ของ P3HT ที่โดปด้วย TFA ปริมาณต่างๆ	30
รูปที่ 3.7 การเปลี่ยนแปลง absorbance ของ P3HT ที่โดปด้วย TFA ปริมาณต่างๆ	30
รูปที่ 3.8 การเปลี่ยนแปลงค่า AC-index (300-1000 nm) ของ P3HT ที่โดปด้วย TFA ปริมาณต่างๆ	31
รูปที่ 3.9 แสดงค่า AC-index ณ เวลาต่างๆ หลังเติมกรด (3.33×10^3 equivalent)	31
รูปที่ 3.10 แสดงความสัมพันธ์ของค่า AC-index กับค่า pK_a ของกรดที่โดป P3HT	32
รูปที่ 3.11 ค่า AC-index ของ P3HT ณ เวลาต่างๆ หลังโดป	33
รูปที่ 3.12 ค่า AC-index ของ P3HT ณ เวลาต่างๆ หลังโดปด้วย TsOH ที่มีและไม่มีน้ำผลึก เทียบกับ TFA (830 equivalent)	34
รูปที่ 3.13 UV-Visible spectra ของ P3HT ออกซิไดซ์ด้วย mCPBA ณ เวลาต่างๆ	36
รูปที่ 3.14 ค่า AC-index เมื่อออกซิไดซ์ P3HT ด้วย mCPBA	37
รูปที่ 3.15 UV-Visible spectra ของ P3HT ออกซิไดซ์ด้วย $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TFA}$ ณ เวลาต่างๆ	38
รูปที่ 3.16 แสดงบางส่วนของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของไทโอฟีนที่ถูกเมทิลเลชัน	42
รูปที่ 3.17 ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT 0.45 mM โดปด้วยกรด TFA ปริมาณต่างๆ	43
รูปที่ 3.18 ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT ที่ความเข้มข้น 0.45-16.67 M โดปด้วย กรด TFA ปริมาณต่างๆ	44
รูปที่ 3.19 ค่าการนำไฟฟ้าของส่วนสกัดทั้ง 5 ส่วน ของสารละลาย P3HT โดปด้วย กรด TFA ปริมาณต่างๆ	45
รูปที่ 6.1 IR spectrum (KBr) ของพอลิไทโอฟีน	55

	หน้า
รูปที่ 6.2 IR spectrum (neat film) ของ P3HT	55
รูปที่ 6.3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3) ของ P3HT	56
รูปที่ 6.4 UV-Visible spectrum ของ P3HT ใน chloroform	56
รูปที่ 6.5 UV-Visible spectra ของสารละลายของส่วนประกอบ (fraction) ของ P3HT จาก การสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ 5 ระบบ	57
รูปที่ 6.6 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3) ของ biphenylene	57
รูปที่ 6.7 IR spectrum (KBr) ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเอริลเลชันของ P3HT ด้วย diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate (DPIT)	58
รูปที่ 6.8 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (DMSO-d_6) ของไทโอฟีนที่ถูกเมทิลเลชันด้วย methyl iodide	58
รูปที่ 6.9 บางส่วนของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ P3HT fractions	59

รายการสัญลักษณ์

$^{\circ}\text{C}$: degree celsius
δ	: chemical shift unit (NMR)
μL	: microliter
μmol	: micromole
ν	: wave number (IR)
A	: absorbance
AC-index	: Absorption-Conjugation index
CA	: chloroacetic acid
CDCl_3	: deuterated chloroform
CHCl_3	: chloroform
CH_2Cl_2	: dichloromethane
CH_3COOH	: acetic acid
cm^{-1}	: per centimeter
DCA	: dichloroacetic acid
DMSO	: dimethyl sulfoxide
DPIC	: diphenyliodonium chloride
DPIT	: diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate
E_g	: band gap energy
EDOT	: 3,4-ethylenedioxythiophene
eV	: electron volt
FeCl_3	: ferric chloride
g	: gram
GPC	: gel permeation chromatography
h	: hour
HH	: head to head
HOMO	: highest occupied molecular orbital
HT	: head to tail
IR	: infrared spectroscopy

LUMO	: lowest occupied molecular orbital
M	: Molar
M_n	: number average molecular weight
M_w	: weight average molecular weight
mCPBA	: <i>m</i> -chloroperbenzoic acid
MeOH	: methanol
Mel	: methyl iodide
mg	: milligram
min	: minute
mL	: milliliter
mmol	: millimole
MSA	: methanesulfonic acid
nm	: nanometer
NMR	: nuclear magnetic resonance spectroscopy
P3HT	: poly(3-hexylthiophene)
PEDOT	: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
ppm	: part per million
RT	: room temperature
S	: Siemens
TCA	: trichloroacetic acid
TFA	: trifluoroacetic acid
THF	: tetrahydrofuran
TsOH	: <i>p</i> -toluenesulfonic acid
TT	: tail to tail
UHP	: urea hydrogen peroxide
UV	: ultra-violet
wt	: weight

1. บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มา

พอลิเมอร์โดยทั่วไป เช่น ยาง เส้นใย และพลาสติก มักเป็นที่รู้จักในสถานะที่เป็นฉนวนไฟฟ้า ความคิดที่พอลิเมอร์สามารถนำมาพัฒนาเพื่อเป็นตัวนำไฟฟ้าในตัวเองเดียวกันกับโลหะได้ จึงเป็นความคิดที่ค่อนข้างใหม่ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้ถูกค้นพบมาแล้วกว่า 30 ปี¹⁻³ การศึกษาพัฒนาวัสดุเหล่านี้ กำลังเป็นที่สนใจเป็นอย่างมาก และได้มีการพัฒนาเข้าสู่การใช้งานในเชิงพาณิชย์บ้างแล้ว พอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับโลหะหลายประการ โดยเฉพาะความยืดหยุ่นในการสังเคราะห์ ให้ได้โครงสร้างที่หลากหลาย อันจะนำไปสู่การออกแบบพัฒนาเป็นวัสดุที่มีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานที่จำเพาะประเภทต่างๆ ที่เป็นกลไกระดับโมเลกุลหรือระดับนาโน อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีนั้น มักจะว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับอากาศ หรือสารเคมีอื่นๆ และไม่ทนต่อสถานะที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือความร้อน อันเป็นข้อจำกัดสำคัญในการนำมาใช้งาน นอกจากนี้ สมบัติการยึดจับกันเองระหว่างสายพอลิเมอร์ ที่ทำให้สมบัติการละลายในตัวทำละลายลดลงจนไม่ละลายในหลายกรณี ก็จัดเป็นอุปสรรคต่อการขึ้นรูปของพอลิเมอร์ที่ยังคงเป็นปัญหาท้าทายการออกแบบโครงสร้างเพื่อการใช้งานในปัจจุบัน

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่ม conjugated polymer คือมีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวไปตลอดสายพอลิเมอร์ ซึ่งจะมีอิเล็กตรอนจัดเรียงตัวอยู่ในชั้นออร์บิทัลหลายออร์บิทัล ที่มีระดับพลังงานใกล้เคียงกันมาก จึงมีอันตรกิริยาต่อกันและซ้อนต่อเนื่องกันจนมีลักษณะเป็นแถบพลังงาน (bands)^{3,4} และเรียกกระยะห่างของระดับพลังงานของแถบพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอน (valence band) กับแถบพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอน (conduction band) ว่า band gap โดยพอลิเมอร์จะสามารถนำไฟฟ้าได้ดีเมื่อมีขนาดของ band gap แคบๆ หรือไม่มีเลยเช่นเดียวกับในโลหะ

พอลิไทโอฟีน^{3,5-7} (รูปที่ 1) เป็นพอลิเมอร์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p-type (hole-transporting) สามารถนำไฟฟ้าได้ดีในระดับหนึ่งเมื่อโด๊ป (dope) ด้วย dopant ที่เหมาะสม และมีลักษณะที่น่าสนใจเป็นพิเศษคือ มีความเสถียรในสภาพแวดล้อมปกติ ทนทานต่อความร้อนและแสง สามารถสังเคราะห์จากโมโนเมอร์ที่มีหมู่แทนที่ต่างๆ ได้ง่าย จึงทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติได้หลากหลาย เป็นเหตุให้มีการศึกษาพอลิเมอร์ในกลุ่มนี้กันอย่างกว้างขวาง โดยทั่วไปพอลิไทโอฟีนจะสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีหลักๆ ได้หลายวิธีคือ ใช้ไฟฟ้า (electropolymerization) ใช้สารเคมีที่เป็น polymerizing agent เช่น iron (III) chloride ใช้ปฏิกิริยา coupling ผ่านสารตัวกลางที่เป็นพวกโลหะอินทรีย์ (organometal)^{3,5} และเมื่อเร็วๆ นี้ ได้มีรายงานวิธีใหม่ ที่อนุพันธ์ไดโบรโมของไทโอฟีนมอนอเมอร์ สามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์เมื่อให้ความร้อน ในสถานะของแข็ง (Solid state polymerization)^{8,9}



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของพอลิไทโอฟีนและหมู่ไทอีนิล เอส, เอส-ไดออกไซด์

การปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้า หรือการลดขนาดของ band gap ของพอลิไทโอฟีนอาจทำได้หลายวิธี ได้แก่ การออกซิไดซ์ด้วยกระแสไฟฟ้าหรือเติมสารเติมแต่งจำพวกกรดหรือตัวออกซิไดซ์¹⁰ การปรับเปลี่ยนหมู่แทนที่หรือเชื่อมต่อหมู่ที่ส่งเสริมการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน^{11,12} การเพิ่มหมู่ไทอีนิล เอส, เอส-ไดออกไซด์ (รูปที่ 1 ด้านขวา) ลงในส่วนของโอลิโกไทโอฟีน หรือพอลิไทโอฟีน¹³⁻¹⁷ และอีกวิธีหนึ่งที่มีความเป็นไปได้คือ วิธีที่เสนอในงานวิจัยนี้ คือการเกิดเกลือซัลโฟเนียมจากปฏิกิริยาอัลคิลเลชันหรือเอริลเลชัน^{18,19} โดยในหลายวิธีที่กล่าวมานี้ สะท้อนให้เห็นถึงวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของพอลิไทโอฟีน โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของแต่ละหน่วยไทโอฟีนที่ตำแหน่งซัลเฟอร์อะตอม ที่จะลดหรือกำจัดความต้านทานการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนออกนอกหน่วยไทโอฟีน ที่มีความเสถียรจากความเป็นอะโรมาติกของแต่ละหน่วยไทโอฟีนย่อย

จากการศึกษารายงานการวิจัยที่ผ่านมา การศึกษาอย่างเป็นระบบของการปรับปรุงพอลิไทโอฟีนเชิงโครงสร้างยังมีจำกัดในบางด้าน เช่น การโคปด้วยกรด ซึ่งศึกษาในพอลิเมอร์ชนิดอื่น โดยเฉพาะพอลิอะนิลีน วิธีการเพิ่มหมู่ไทอีนิล เอส, เอส-ไดออกไซด์มีปรากฏเพียง 1 ตัวอย่างที่เป็นพอลิเมอร์¹⁶ โดยการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีนที่มีหมู่ไดออกไซด์นี้ จำเป็นจะต้องใช้มอนอเมอร์ที่ต้องผ่านการสังเคราะห์อีกหลายขั้นตอนให้มีหมู่ไดออกไซด์อยู่ก่อนและใช้รีเอเจนต์ราคาแพง ไม่เหมาะกับการพัฒนาการผลิตในปริมาณมาก หรือเพื่อการศึกษาเพิ่มเติมในการปรับปรุงโครงสร้าง รวมทั้งจำนวนหมู่ออกไซด์ในสายพอลิเมอร์ก็ถูกจำกัดจากวิธีที่ใช้สังเคราะห์ให้มีได้ไม่เกิน 30% ด้วยเหตุผลเหล่านี้ ผู้วิจัยจึงได้ออกแบบการทดลองเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ โดยเริ่มจากพอลิไทโอฟีนแทนที่จะเป็นไทโอฟีนมอนอเมอร์ แล้วศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมที่จะสร้างหมู่ไดออกไซด์ลงบนพอลิเมอร์โดยตรง แล้วเปรียบเทียบสมบัติของผลิตภัณฑ์กับผลจากวิธีเดิม

นอกจากการสร้างหมู่ไดออกไซด์โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว อีกวิธีหนึ่งที่เกี่ยวข้องกันคือ ปฏิกิริยาการเกิดเกลือซัลโฟเนียม ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสมบัติของผลิตภัณฑ์หลังเกิดปฏิกิริยาบนมอนอเมอร์ พบว่า สอดคล้องกับผลการทดลองจากการออกซิเดชัน²⁰⁻²⁵ อันได้แก่ สมบัติความเป็นอะโรมาติกที่ลดลง การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ว่องไวต่อปฏิกิริยาตั้งเช่นปฏิกิริยา cycloaddition มากขึ้น²⁴⁻³⁰ ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดเกลือซัลโฟเนียมนี้ ยังไม่มีการนำมาใช้ศึกษากับพอลิไทโอฟีน แต่ก็น่าที่จะส่งผลให้เกิดการเพิ่มประสิทธิภาพทางกายภาพแก่พอลิไทโอฟีน ในทำนองเดียวกันกับผลที่สอดคล้องกันจากการทดลองบนมอนอเมอร์ดังกล่าว

จากเป้าหมายการพัฒนาวิธีการออกซิเดชัน ประกอบกับสมมติฐานที่จะใช้ปฏิกิริยาเอริลเลชันนี้ ได้นำไปสู่ข้อเสนองานวิจัยเพื่อใช้ปฏิกิริยาเคมีทั้งสองในการพัฒนาปรับปรุงโครงสร้างของพอลิไทโอฟินโดยมุ่งประเด็นไปที่การศึกษาจากรากฐาน เริ่มตั้งแต่การสังเคราะห์อนุพันธ์พอลิไทโอฟินชนิดต่างๆ การวิเคราะห์และพิสูจน์โครงสร้าง การศึกษาการโด๊ป การค้นหาวิธีสังเคราะห์ที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ซัลเฟอร์อะตอมของหน่วยไทโอฟินในพอลิเมอร์ ทั้งโดยการออกซิเดชันหรือการเกิดเกลือซัลโฟเนียม แล้วหาแนวโน้มที่จะพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติทางกายภาพต่างๆ ที่พึงประสงค์ของพอลิเมอร์ โดยองค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษานี้ จะเป็นพื้นฐานสำคัญต่อการพัฒนาวัสดุใหม่สำหรับงานวิจัยทางอิเล็กทรอนิกส์ระดับโมเลกุล (Molecular Electronics)^{31,32} และงานทางด้านนาโนเทคโนโลยีอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

หลังจากได้มีการค้นพบในปี 1974 ว่าพอลิอะเซทิลีนสามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อนำมาโด๊ปด้วย electron acceptor หรือ electron donor¹ ทำให้มีการศึกษาเกี่ยวกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้ากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุนำไฟฟ้าประเภทโลหะ ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันพบว่า วัสดุนำไฟฟ้าจากพอลิเมอร์มีข้อได้เปรียบหลายประการ ได้แก่ มีความยืดหยุ่นสูงในการสังเคราะห์ ให้ได้โครงสร้างที่หลากหลาย จึงมีโอกาที่จะออกแบบพัฒนาเป็นวัสดุที่มีสมบัติที่พึงประสงค์ได้มาก สามารถนำมาขึ้นรูปได้ง่าย มีความทนทานต่อสารเคมี น้ำหนักเบา และสามารถใช้กระบวนการทางเคมีอินทรีย์เพื่อปรับเปลี่ยนโครงสร้างของวัสดุที่มีอยู่ ให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานที่จำเพาะประเภทต่างๆ อย่างไรก็ตาม การพัฒนาพอลิเมอร์นำไฟฟ้าในปัจจุบันนั้น ยังประสบปัญหาสำคัญที่เป็นข้อจำกัดในการใช้งาน นั่นคือ เมื่อพอลิเมอร์มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี มักจะว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับอากาศ หรือสารเคมีอื่นๆ มากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ทั่วไป รวมทั้งมีการทนทานต่อสภาวะแวดล้อมที่ถูกระตุ้นด้วยแสงหรือความร้อนน้อยลงด้วย

ลักษณะสำคัญที่ทำให้พอลิอะเซทิลีนสามารถนำไฟฟ้าได้ คือการมีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวที่ต่อเนื่องไปตลอดสายพอลิเมอร์ (conjugated double bonds) ซึ่งลักษณะดังกล่าวยังพบได้ในพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น พอลิพีโรล พอลิไทโอฟิน พอลิ(พาราเฟนิลีน) พอลิ(เฟนิลีนไวนิลีน) และพอลิอะนิลีน เป็นต้น พอลิเมอร์เหล่านี้ อาจเรียกรวมๆ ว่า conjugated polymer ซึ่งมีสมบัติเชิงโครงสร้างที่เหมือนกันคือ อิเล็กตรอนมีการจัดเรียงตัวอยู่ในชั้นออร์บิทัลหลายออร์บิทัล ที่มีระดับพลังงานใกล้เคียงกันมาก จึงมีอันตรกิริยาต่อกันและซ้อนต่อเนื่องกันจนมีลักษณะเป็นแถบพลังงาน (bands)^{3,4}

แถบพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ที่รวมถึง Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) เรียกว่า valence band ในขณะที่แถบพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ที่

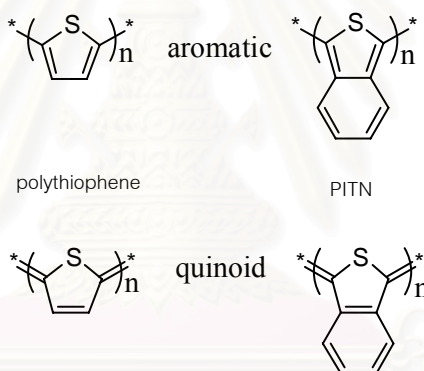
เริ่มตั้งแต่ Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) เรียกว่า conduction band และระยะห่างของระดับพลังงาน (E_g) ระหว่าง valence band และ conduction band เรียกว่า band gap สารประกอบจำพวกฉนวน จะมี band gap ที่กว้างมาก และเมื่อขนาดของ band gap แคบลง สารประกอบนั้นก็จะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าดีขึ้นจนจัดได้เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) จนกระทั่งเป็นโลหะตัวนำซึ่งไม่มี band gap ขนาดของ band gap จึงมีผลโดยตรงต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ ดังนั้นในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์จึงมุ่งเน้นไปทางด้านการลดขนาดของ band gap นี้เอง

พอลิเมอร์กลุ่มหนึ่งที่กำลังเป็นที่สนใจมากในการวิจัย และพัฒนาเพื่อใช้ประโยชน์ทางด้านพอลิเมอร์นำไฟฟ้าคือ พอลิไทโอฟีน^{3,5,6} อันเนื่องมาจากการเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีในระดับหนึ่งเมื่อโดปด้วย dopant ที่เหมาะสม แต่ลักษณะเฉพาะที่น่าสนใจเป็นพิเศษของพอลิไทโอฟีนคือ มีความเสถียรในสภาพแวดล้อมปกติ ทนทานต่อความร้อนและแสง และสามารถสังเคราะห์จากโมโนเมอร์ที่มีหมู่แทนที่ต่างๆ ได้ง่าย จึงทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติได้หลากหลาย โดยทั่วไปจะมีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ p-type (hole-transporting) พอลิไทโอฟีนสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีหลักๆ หลายวิธีคือ^{3,5} การใช้ไฟฟ้าออกซิไดซ์มอนอเมอร์ให้เกิดเป็น radical cations ที่จะเกิดปฏิกิริยาถูกโซ่ต่อกับมอนอเมอร์อื่นๆ ต่อเนื่องจนเป็นสายพอลิเมอร์ (electropolymerization) ส่วนวิธีที่เป็นที่นิยมมากทัดเทียมกันและให้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติดีกว่าคือ การใช้สารเคมีที่เป็น polymerizing agent เช่น iron (III) chloride เป็นตัวออกซิไดซ์แทนการใช้ไฟฟ้า นอกจากนี้ ยังมี การใช้ปฏิกิริยา coupling ผ่านสารตัวกลางที่เป็นพวกโลหะอินทรีย์ (organometal) ซึ่งจะให้โครงสร้างพอลิเมอร์ที่เป็นระเบียบมากที่สุด และมีสมบัติการนำไฟฟ้าดีที่สุด แต่จะต้องอาศัยการสังเคราะห์มอนอเมอร์หลายขั้นตอน และใช้ coupling reagent ที่มีราคาแพง วิธีล่าสุดที่เพิ่งมีการรายงานไม่นานมานี้ คือการเกิดพอลิเมอร์ในสภาวะของแข็ง จากอนุพันธ์ไธโบโรของ 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) ที่เป็นผลึก โดยให้ความร้อนเพียงอย่างเดียว^{8,9} (solid state polymerization) ได้เป็น poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) ซึ่งมีความเป็นระเบียบของโครงสร้างพอลิเมอร์สูงมาก อันเนื่องมาจากความเป็นระเบียบของผลึกของสารตั้งต้น และมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีมากด้วย

ความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิไทโอฟีนที่สังเคราะห์กันโดยทั่วไปนั้น ยังจัดว่าไม่มากนัก เมื่อเทียบกับพอลิอะเซทิลีน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความเกะกะระหว่างหมู่ไทโอฟีนแต่ละหมู่ ที่เป็นเหตุให้การจัด conformation ของแต่ละหน่วยในสายพอลิเมอร์ มีการบิดเบี่ยงเบนไปจาก coplanarity ซึ่งเป็นสภาวะสำคัญในการเชื่อมต่อระบบ conjugation ของ π อิเล็กตรอนให้เกิดการลดขนาดของ band gap และนำไปสู่การนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น นอกจากนี้ หน่วยไทโอฟีนแต่ละหน่วยนั้น ยังจัดเป็นสารประกอบอะโรมาติก ซึ่งอิเล็กตรอนในแต่ละวงที่รวมถึงอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวคู่หนึ่ง

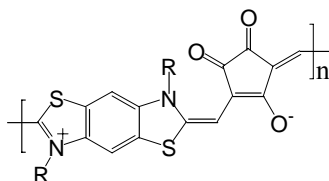
ของซัลเฟอร์อะตอม ที่เกิดการ delocalize ภายในวงเดิมเพื่อรักษาความเป็นอะโรมาติกเอาไว้ ทำให้เกิดความต้านทานการถ่ายเทอิเล็กตรอนออกไปนอวง ทำให้ขนาดของ band gap กว้างขึ้น

การลด band gap สามารถทำได้ โดยการลดความแตกต่างระหว่างพันธะคู่และพันธะเดี่ยว ที่เชื่อมสลับท่อนเชื่อมกันใน conjugated polymer โดยการเพิ่มโอกาสของการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างพันธะคู่ (double bond delocalization) ในกรณีของพอลิไทโอฟิน ความเป็นอะโรมาติกของหมู่ไทอีนิลแต่ละหมู่ส่งผลให้ thiophene-thiophene linkage แสดงลักษณะเด่นเป็นพันธะเดี่ยว ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความยาวของพันธะคู่และพันธะเดี่ยวมาก การออกแบบโมเลกุลลักษณะหนึ่งที่ทำให้ thiophene-thiophene linkage ที่เป็นพันธะเดี่ยวแสดงลักษณะพันธะคู่มากขึ้น ได้แก่การเชื่อมต่อน (fuse) หมู่อะโรมาติกเข้าทางด้านที่ว่างของหมู่ไทอีนิล เป็นการเห็นยวนำให้แต่ละหมู่มีลักษณะ โครงสร้างแบบ quinoid มากขึ้น (รูปที่ 2) พอลิเมอร์ชนิดนี้คือ polyisothianaphthene (PITN) ซึ่งมี band gap ประมาณ 1 eV เมื่อเทียบกับพอลิไทโอฟินที่มี band gap ประมาณ 2 eV^{11,12}



รูปที่ 1.2 โครงสร้างแบบ aromatic และ quinoid ของพอลิไทโอฟิน และ PITN

อีกวิธีหนึ่งที่จะช่วยลดขนาดของ band gap ได้คือการสังเคราะห์ copolymer ให้มีหน่วยที่เป็น electron-donor และ electron-acceptor สลับตำแหน่งกันอยู่ในพอลิเมอร์สายโซ่เดียวกัน อันจะทำให้แต่ละหน่วยเกิดการเบี่ยงเบนอิเล็กตรอนของตน (polarize) ไปในทางใดทางหนึ่ง ส่งเสริมให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ดีขึ้น จากหน่วยที่เป็น donor ไปยัง acceptor ตัวอย่างของ copolymer ในกลุ่มนี้ได้แก่ polycroconaines (รูปที่ 3) ซึ่งมี band gap เพียง 0.45 eV³³



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของหน่วยย่อยของ polycroconaines

Barbarella และคณะ¹³⁻¹⁷ ได้พยายามสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง reduction และ oxidation potential ของโพลิไทโอฟีน ที่มีหมู่ไทอีนิล เอส,เอส-ไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบ พบว่าค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนสูงที่สุดหรือ λ_{max} นั้น สูงกว่าโพลิไทโอฟีนปกติที่มีความยาวเท่ากัน แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มหมู่ไทอีนิล เอส,เอส-ไดออกไซด์ แทรกเข้าภายในสายของโพลิไทโอฟีน จะส่งผลให้โมเลกุลมีการเคลื่อนย้ายประจุไฟฟ้าที่ดีขึ้น และช่วยลด band gap ให้แคบลงได้ ผลการทดลองนี้ สอดคล้องกับผลจาก cyclic voltammetry ในการศึกษา reduction และ oxidation potential ของโพลิไทโอฟีน สาเหตุสำคัญที่เป็นไปได้ที่ทำให้ band gap แคบลงนี้คือ การออกซิเดชันบนซัลเฟอร์อะตอม ส่งผลให้เกิดการทำลายระบบอะโรมาติกในวงไทโอฟีนแต่ละหน่วย ทำให้อิเล็กตรอนที่เหลือเกิดการถ่ายเทออกไปสู่หน่วยข้างๆ ได้ดีขึ้น จึงเกิด conjugation ของอิเล็กตรอนโดยรวมของสายพอลิเมอร์ดีขึ้น สมบัติที่มีการสูญเสียความเป็นอะโรมาติกของไทโอฟีนโดยการออกซิเดชันที่ซัลเฟอร์อะตอมนี้ ได้รับการศึกษาวิจัยสนับสนุนแล้วทั้งทางทฤษฎีและการทดลอง²⁰⁻²⁵ อย่างไรก็ตาม การศึกษาในระดับพอลิเมอร์นั้นยังค่อนข้างจำกัด โดยมีรายงานจากกลุ่มวิจัยนี้เพียงกรณีเดียวเท่านั้น¹⁶ รวมทั้งยังไม่มี การตรวจวัดสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ที่ได้ โอกาสที่จะพัฒนาโครงสร้างรูปแบบอื่นๆ ให้เป็นวัสดุพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นยังมีอีกมาก นอกจากนี้ วิธีที่ใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ตามที่รายงานจะต้องใช้หน่วยไทอีนิล เอส,เอส-ไดออกไซด์ เข้าเชื่อมต่อกับหน่วยไทโอฟีนปกติอีก 2 หน่วย โดยใช้รีเอเจนต์ที่ราคาค่อนข้างสูง แล้วจึงทำการพอลิเมอไรซ์มอนอเมอร์ที่ได้ วิธีนี้เป็นวิธีที่ค่อนข้างซับซ้อน ไม่เหมาะกับการพัฒนาการผลิตในปริมาณมาก หรือเพื่อการศึกษาในการปรับปรุงโครงสร้างเพิ่มเติม รวมทั้งจำนวนหมู่ออกไซด์ในสายพอลิเมอร์ก็ถูกจำกัดจากวิธีที่ใช้สังเคราะห์ให้มีได้ไม่เกิน 30% การทดลองเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ โดยเริ่มจากพอลิไทโอฟีนแทนที่จะเป็นไทโอฟีนมอนอเมอร์ และทำการสร้างหมู่ไดออกไซด์ลงบนพอลิเมอร์โดยตรงในขั้นท้ายๆ ของการสังเคราะห์ จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าจะง่ายและสะดวกกว่า และมีความยืดหยุ่นมากขึ้นในการปรับปรุงโครงสร้างเพิ่มเติม

สมบัติประการหนึ่ง ที่เป็นผลอันเนื่องมาจากการทำลายความเป็นอะโรมาติกของไทโอฟีน โดยการออกซิเดชันที่ซัลเฟอร์อะตอมคือ π อิเล็กตรอนที่เหลือจะวงไว้ต่อปฏิกิริยามากขึ้น และเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ที่เดิมจะไม่เกิดกับไทโอฟีนปกติ เช่น เมื่อทำการออกซิไดซ์ไทโอฟีน จะ

เกิดปฏิกิริยา cycloaddition ตามในทันทีที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็น dimer²⁴⁻²⁶ จากการศึกษางานวิจัยอื่นๆ พบว่า ปฏิกิริยาเอริลเลชันที่ซัลเฟอร์อะตอมของอนุพันธ์ของไทโอพีนบางชนิด ที่ได้เป็นเกลือซัลโฟเนียม จะสามารถเกิดปฏิกิริยา cycloaddition ได้ในทำนองเดียวกัน²⁷⁻³⁰ รวมทั้งยังแสดงสมบัติทางกายภาพบางประการเช่น สมบัติการดูดกลืนแสง ซึ่งสอดคล้องกันกับการทำออกซิเดชัน ปฏิกิริยานี้ยังไม่เคยพบรายงานที่ใช้กับพอลิไทโอพีน แต่เป็นไปได้ว่า หากทำปฏิกิริยาเดียวกันนี้กับหน่วยไทโอพีนในสายพอลิไทโอพีน ก็น่าจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติคล้ายคลึงกับที่พบในกรณีของการออกซิเดชัน ด้วยเหตุผลเดียวกันคือ การทำลายความเป็นอะโรมาติกของหน่วยไทโอพีน ดังนั้นปฏิกิริยาเอริลเลชันดังกล่าวบนพอลิไทโอพีน จึงเป็นหนทางหนึ่งที่น่าสนใจ โดยมีความเป็นไปได้ที่จะได้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

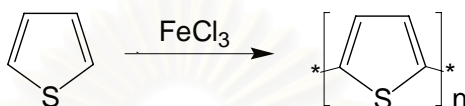
เพื่อทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของพอลิไทโอพีนชนิดต่างๆ ศึกษาผลการโดปพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยกรด แล้วเปรียบเทียบกับผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยาเอริลเลชันบนซัลเฟอร์อะตอมของหน่วยไทโอพีน โดยติดตามผลจากปฏิกิริยาต่างๆ เหล่านี้ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีบางประการของพอลิเมอร์ เช่น การละลายในตัวทำละลายต่างๆ การดูดกลืนแสง การนำไฟฟ้า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินและอนุพันธ์

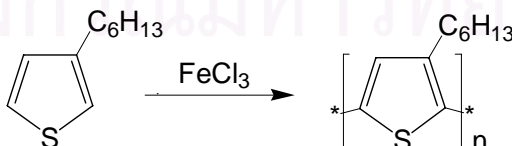
2.1.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟิน



พอลิไทโอฟิน สามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาของไทโอฟินมอนอเมอร์กับเฟอริกคลอไรด์ (FeCl_3) ในไดคลอโรมีเทน³⁴ ผู้วิจัยได้ทดลองเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของไทโอฟินกับเฟอริกคลอไรด์ ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ตัวอย่างหนึ่งของการสังเคราะห์เป็นดังต่อไปนี้

ชั่ง FeCl_3 1.94 g (12 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมที่มี dichloromethane 27 mL คนให้ทั่ว แช่เย็นในอ่างน้ำแข็ง แล้วเติมสารละลายของ thiophene 0.74 g (9 mmol) ใน 3 mL dichloromethane ที่ละลายจนหมด คนที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วคนต่อที่อุณหภูมิห้องอีก 18 ชั่วโมง เติม methanol 20 mL กรองแล้วล้างตะกอนด้วย methanol หลายๆ ครั้ง นำตะกอนที่ได้ไปสกัดต่อด้วย soxhlet apparatus โดยใช้ methanol เป็นตัวทำละลาย เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีน้ำตาลที่ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ สภาวะต่างๆ ที่ทดลอง แสดงไว้ในส่วนของผลการทดลอง ตารางที่ 3.1 และจากปัญหาการละลายของพอลิเมอร์ จึงทำการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เพียงเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR spectroscopy) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็งได้ แล้วเทียบกับข้อมูลที่เคยมีรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง³⁵ ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัม แสดงไว้ในภาคผนวก

2.1.2 การสังเคราะห์พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟิน)



พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟิน) หรือ P3HT เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มอนุพันธ์ของพอลิไทโอฟินที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ จึงทำให้สามารถวิเคราะห์โครงสร้างได้ด้วยเทคนิคที่ใช้

วิเคราะห์สารที่เป็นสารละลายได้ P3HT สามารถสังเคราะห์ได้จาก 3-Hexylthiophene มอนอเมอร์ กับ FeCl_3 ใน dichloromethane เช่นเดียวกับกับพอลิไทโอฟีน^{34,36} ซึ่งผู้วิจัยได้ทดลองเปลี่ยนแปลงปัจจัยต่างๆ อันได้แก่ สัดส่วนที่ผสมกันของมอนอเมอร์ต่อรีเอเจนต์ อุณหภูมิของปฏิกิริยา และชนิดของตัวทำละลาย ตัวอย่างหนึ่งของการสังเคราะห์เป็นดังต่อไปนี้

ซึ่ง FeCl_3 ตามปริมาณและสัดส่วนที่คำนวณไว้ ใส่ในขวดก้นกลมที่มี dichloromethane 3 mL คนให้ทั่ว แล้วเติมสารละลายของ 3-hexylthiophene ใน 3 mL dichloromethane ที่มีความเข้มข้นตามที่คำนวณไว้ ทีละหยดจนหมด คนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเทของผสมทั้งหมดลงใน methanol 20 mL จะมีตะกอนเกิดขึ้น กรองตะกอนที่ได้ แล้วล้างตะกอนด้วย methanol หลายๆ ครั้งจนสารละลายที่ล้างออกมาไม่มีสี นำตะกอนที่ได้ไปสกัดต่อด้วย soxhlet apparatus โดยใช้ methanol เป็นตัวทำละลาย เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำตะกอนที่ได้มาทำให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีดำที่สามารถละลายได้ในโทลูอีน tetrahydrofuran dichloromethane และ chloroform ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนสภาวะต่างๆ ตามที่กล่าวไว้ข้างต้น รายละเอียดของการเปลี่ยนแปลงสภาวะเหล่านี้ แสดงไว้ในส่วนของผลการทดลอง (ตารางที่ 3.3) พอลิเมอร์ที่ได้ ได้นำมาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และ UV-Visible spectroscopy และ Gel permeation chromatography (GPC) โดยผลการวิเคราะห์บางส่วน ได้รวมไว้ในภาคผนวก

2.1.3 การสกัดแยกส่วนประกอบ (fractionation) ของ P3HT

ได้มีการศึกษาถึงการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ ทำการละลายแล้วสกัดแยกส่วนประกอบของพอลิเมอร์ P3HT ต่อเนื่องกัน พบว่า สามารถแยกพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ออกเป็นส่วนๆ ตามขนาดของสายพอลิเมอร์³⁷ ข้อมูลจากการทดลองนี้ จะสามารถใช้แสดงถึงกลไก และประสิทธิภาพในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ซึ่งจะช่วยทำให้สามารถปรับปรุงวิธีและสภาวะของปฏิกิริยาให้ดีขึ้นได้ ในการวิจัยนี้ ได้ทดลองสกัดพอลิเมอร์ตามวิธีการดังต่อไปนี้

ซึ่งพอลิเมอร์ประมาณ 0.2 g เติม acetone แล้วคนเป็นเวลา 15 นาที กรองตะกอนพอลิเมอร์ส่วนที่ไม่ละลายออก ล้างด้วย acetone จนสารละลายที่ล้างไม่มีสี เก็บสารละลาย acetone ที่สกัดได้มาระเหยเอาตัวทำละลายออก ได้เป็นส่วนสกัดที่ 1 ส่วนสารละลายที่กรองเอาตะกอนออกไปแล้ว (filtrate) นำมากำจัดตัวทำละลายให้แห้ง แล้วสกัดต่อในทำนองเดียวกันกับตัวทำละลายอีก 4 ชนิดตามลำดับคือ hexane, dichloromethane, 10% chloroform ใน dichloromethane และ chloroform³⁸ ได้เป็นส่วนสกัดที่ 2-5 ตามลำดับ แล้วทำการวิเคราะห์แต่ละส่วนที่สกัดได้ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy, ¹H-NMR และ Gel permeation chromatography (GPC)

2.1.4 การคำนวณค่า AC-index (Absorption-Conjugation index)

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy นั้น ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด หรือ λ_{\max} เป็นค่าที่นิยมใช้ในการบ่งบอกถึงลักษณะทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารเคมี แต่สำหรับสารขนาดใหญ่เช่นพอลิเมอร์ โดยเฉพาะในกลุ่มคอนจูเกตพอลิเมอร์นี้ ค่า λ_{\max} จะสะท้อนถึงส่วนประกอบบางส่วน ที่มีผลการดูดกลืนแสงร่วมกันเป็นส่วนใหญ่ แต่อาจไม่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างส่วนที่เป็นส่วนสำคัญในการนำไฟฟ้า ที่มักมีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นสูงกว่า แต่มีปริมาณของส่วนของโครงสร้างนั้นน้อยกว่า ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงเสนอวิธีการคำนวณแบบใหม่ ที่ครอบคลุมข้อมูลทั้งหมด แทนที่จะใช้ค่า λ_{\max} เพียงค่าเดียว เรียกว่า Absorption-Conjugation index หรือย่อว่า AC-index³⁸ ซึ่งจะนำค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นหนึ่งๆ (absorbance) คูณด้วยค่าความยาวคลื่นนั้น แล้วนำมาบวกรวมกันกับค่าอื่นๆ ในช่วงสเปกตรัมที่กำหนด ทหารด้วยผลรวมของค่าการดูดกลืนแสงที่ไม่ได้คูณค่าความยาวคลื่น (Normalization) ของช่วงเดียวกัน ดังแสดงในสมการ

$$\text{AC-index (จาก } \lambda_1 \text{ ถึง } \lambda_{n+1}) = \frac{\sum \lambda_i A_i}{\sum A_i}$$

เมื่อ λ = ค่าความยาวคลื่น (nm)

A_i = ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่น λ_i

$i = 1, 2, 3, \dots, n + 1$

การคำนวณในลักษณะ “weighted integrative absorption” นี้ เป็นค่าที่ได้จากการให้ความสำคัญของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงกว่ามากขึ้น ตามสัดส่วนของค่าความยาวคลื่น ที่น่าจะสะท้อนถึงโครงสร้างที่มีการคอนจูเกตกันอย่างต่อเนื่องเป็นช่วงกว้างของพันธะ π ที่ส่งผลให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดี ค่า AC-index นี้ จะสามารถนำมาใช้ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างคอนจูเกตของสารพอลิเมอร์ ที่สัมพันธ์ (relative) กับค่าการดูดกลืนแสง โดยมีข้อจำกัดที่จะต้องใช้กับชุดทดลองที่ศึกษาชุดเดียวกันตลอด และจะเปรียบเทียบข้ามชุดทดลองไม่ได้ ในงานวิจัยนี้ จะทดลองคำนวณค่า AC-index เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการวัดอื่นๆ เพื่อทดสอบผลการทำนายสมบัติของพอลิเมอร์ แล้วจึงทดลองติดตามการเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์ ด้วยค่า AC-index ตัวอย่างการคำนวณได้แสดงไว้ในภาคผนวก

2.2 การโอบอนุพันธ์พอลิไทโอพีนด้วยกรด

2.2.1 การโอบด้วยกรดเปอร์คลอริก (HClO_4)

กรดเปอร์คลอริก เป็นกรดแก่ที่นิยมใช้ในครั้งแรกๆ ในการโอบคอนจูเกตพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ที่มักให้ผลการเปลี่ยนแปลงในเชิงการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นอย่างชัดเจน แต่เนื่องจากพอลิไทโอพีนเป็นของแข็งที่ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายใดๆ การศึกษาการโอบจึงทำได้ยาก ผลิตภัณฑ์หลังการโอบยังคงเป็นของแข็งที่ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ทำให้วิเคราะห์ผลการเปลี่ยนแปลงได้ไม่ชัดเจนและหาข้อสรุปไม่ได้ ในรายงานนี้ จึงเสนอผลการทดลองจากการโอบ P3HT เท่านั้น โดยมีวิธีการดังต่อไปนี้

ละลาย P3HT 0.05 mg ใน tetrahydrofuran 2 mL วัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible เดิม 65% HClO_4 5 μL แล้วติดตามวัดค่าการดูดกลืนแสงเช่นเดิมทุกๆ 10 นาทีจนกระทั่งค่าการดูดกลืนแสงที่ปรากฏไม่เปลี่ยนแปลง บันทึกผล และใช้ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นตัวอย่างของสถานะที่พอลิเมอร์ถูกโอบ

2.2.2 การโอบด้วย trifluoroacetic acid (TFA)

การโอบด้วยกรดอินทรีย์ มีความเป็นไปได้ที่จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่โอบแล้วละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ในสถานะที่มีปริมาณการโอบสูงๆ และสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงโครงสร้างได้ด้วยเทคนิคที่หลากหลาย ที่จะทำได้ข้อมูลที่สมบูรณ์ชัดเจนขึ้น นอกจากนี้ ในการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันหลังจากนี้ (หัวข้อ 2.3) บางสถานะจำเป็นที่จะต้องใช้กรดเป็นรีเอเจนต์ร่วมในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยา การแยกศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงจากการเติมกรดเพียงอย่างเดียวจะช่วยให้สามารถวิเคราะห์ผลการทดลองที่เกี่ยวกับการออกซิเดชันได้ดีและถูกต้องมากขึ้น ในกรณีนี้ ได้ทำการเติมสารละลาย TFA ใน chloroform ปริมาณต่างๆ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ลงในสารละลายของ P3HT 0.3 μmol ใน chloroform แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible เพื่อติดตามผลการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงของพอลิเมอร์ทุกๆ 5 นาทีจนไม่มีการเปลี่ยนแปลงอีก และรวมถึงการคำนวณค่า AC-index ด้วย นอกจากนี้ ยังได้ทดลองซ้ำ โดยเปลี่ยนตัวทำละลายเป็น acetonitrile ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้กับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy

ตารางที่ 2.1 แสดงจำนวน equivalence ของ TFA ที่เติม (ใช้ P3HT 0.3 μmol)

μL	mmol	$10^3 \times \text{equivalent}$
19	0.25	0.83
38	0.50	1.67
57	0.75	2.50
76	1.00	3.33
9.6	1.25	4.17
115	1.50	5.00
153	2.00	6.67
230	3.00	10.00

2.2.3 การเติมด้วยกรดอะซีติกและอนุพันธ์

เพื่อศึกษาผลของความแรงของกรดอินทรีย์ ที่มีต่อประสิทธิภาพการเติมพอลิไทโอพีน ผู้วิจัยได้เลือกกลุ่มอนุพันธ์ของกรดอะซีติก ที่มีจำนวนหมู่แทนที่คลอรีนที่ตำแหน่งแอลฟาต่างๆ เป็นตัวแทนของกรดอินทรีย์ที่มีความแรงต่างๆ กันตามลำดับ โดยมีสมมติฐานว่า ประสิทธิภาพการเติมพอลิเมอร์ของกรดอินทรีย์ ขึ้นกับชนิดและโครงสร้างของกรดที่เป็นสารเติมอย่างจำเพาะ หรือขึ้นกับค่าความแรงของกรดหรือ pK_a เท่านั้น ในการทดลองนี้ ใช้วิธีการทดลองเช่นเดียวกับที่ใช้ TFA ในหัวข้อ 2.2.2 ที่ใช้ chloroform เป็นตัวทำละลาย แต่เปลี่ยนใช้กรดคลอโรอะซีติก (CA) กรดไดคลอโรอะซีติก (DCA) หรือกรดไตรคลอโรอะซีติก (TCA) ที่เติมในปริมาณต่างๆ ตั้งแต่ $0.5-10 \times 10^3 \text{ equivalent}$ เป็นสารเติม สำหรับกรดอะซีติกเป็นกรดที่อ่อนมาก ไม่ปรากฏผลชัดเจนเมื่อเติมในปริมาณเท่าเทียมกับกรดชนิดอื่นๆ จึงต้องเพิ่มปริมาณการเติมเป็น 10-30 equivalent

2.2.4 การเติมด้วยอนุพันธ์ของกรดซัลโฟนิก

กรดอินทรีย์อีกกลุ่มหนึ่งที่ทดลองใช้ในการเติม คืออนุพันธ์ของกรดซัลโฟนิกอันได้แก่ methanesulfonic acid (MSA) และ toluenesulfonic acid (TsOH) ซึ่งมีความเป็นกรดสูงกว่า TFA และอาจจะสามารถเติมได้ผลการเปลี่ยนแปลงมากกว่าเมื่อใช้ปริมาณของกรดที่น้อยกว่า โดยได้ทำการทดลองเติม P3HT ในทำนองเดียวกันกับการเติมด้วย TFA ในหัวข้อ 2.2.2 แต่เปลี่ยนใช้ MSA หรือ TsOH เป็นสารเติม

2.3 การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิไทโอฟิน

2.3.1 ออกซิไดซ์ด้วย m-Chloroperbenzoic acid (mCPBA)

ตัวออกซิไดซ์ mCPBA เป็นสารที่มักเลือกใช้ในการศึกษาการออกซิเดชันของไทโอฟินมोनอเมอร์หรือโอลิโกเมอร์^{15,16,23,29} โดยพบว่า จะทำให้ได้โครงสร้างของ thiophene-S,S-dioxide ซึ่งเป็นโครงสร้างสำคัญ ที่นำไปสู่สมบัติการคอนจูเกตที่ดีขึ้นของพันธะคู่ที่เหลือนในแต่ละหน่วยไทโอฟิน และทำให้ได้สมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นในที่สุด ในงานวิจัยนี้จึงทดลองใช้สารเดียวกันนี้เพื่อทำการออกซิไดซ์อนุพันธ์ของพอลิไทโอฟินเปรียบเทียบกับกรณีของมोनอเมอร์ โดยรายละเอียดของการดำเนินปฏิกิริยาเป็นดังนี้

ละลาย P3HT 3.36 mg (0.02 mmol) ในคลอโรฟอร์ม 2 mL แล้วแช่ในอ่างน้ำแข็งเติม mCPBA 50 mg (0.2 mmol) แล้วคนเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นนำอ่างน้ำแข็งออกแล้วปล่อยให้สารละลายอุ่นขึ้นมาถึงอุณหภูมิห้องประมาณ 30 นาที เติมเมทานอลปริมาณมากๆ เพื่อหยุดปฏิกิริยาและตกตะกอนพอลิเมอร์ กรองตะกอนที่ได้ ล้างตะกอนหลายๆ ครั้งด้วยเมทานอล ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนระยะเวลาการทำปฏิกิริยาในอ่างน้ำแข็งเป็น 30 45 และ 60 นาที เปรียบเทียบผลการทดลองกับ P3HT ตั้งต้นที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา (0 นาที)

2.3.2 ออกซิไดซ์ด้วย hydrogen peroxide และ TFA

Hydrogen peroxide (H_2O_2) เป็นตัวออกซิไดซ์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้ได้ผลดีในการศึกษาการออกซิเดชันของอนุพันธ์ไทโอฟิน^{22,25} แต่เนื่องจาก hydrogen peroxide เป็นสารละลายในน้ำ ทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ที่ละลายใน chloroform ได้สะดวก TFA จึงเติมเพิ่มเข้ามาในปฏิกิริยาที่จะถูกออกซิไดซ์ก่อนไปเป็น peracid แล้วจึงสามารถผ่านเข้าสู่ชั้นของ chloroform เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ รวมทั้งยังทำหน้าที่ให้โปรตอนเพื่อเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย รายละเอียดของปฏิกิริยาเป็นดังต่อไปนี้

ละลาย P3HT (0.0250 g, 0.15 mmol) ใน chloroform 12.5 mL วิเคราะห์การดูดกลืนแสงช่วง UV-visible นำสารละลายไปแช่เย็นในอ่างน้ำแข็งแล้วเติม 30% H_2O_2 (4.25 g, 37.5 mmol) ตามด้วย TFA (0.28 mL, 3.72 mmol) ทำการดูดสารละลายออกมา 2 mL ทุกๆ 10 นาที มาเติม 0.1 M NaOH จนเป็นเบสเพื่อหยุดปฏิกิริยา แล้วดูดชั้นสารละลายอินทรีย์มาวิเคราะห์การดูดกลืนแสงช่วง UV-visible จนกระทั่งสเปกตรัมที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง

นอกจากการใช้ hydrogen peroxide ในลักษณะของสารละลายในน้ำแล้ว รูปแบบหนึ่งของการใช้ hydrogen peroxide กับสารอินทรีย์คือ การใช้สารเชิงซ้อนกับยูเรีย หรือ UHP ซึ่งจะช่วยให้ได้ตัวออกซิไดซ์เทียบเคียงกับ hydrogen peroxide แต่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์

ได้ ในกรณีนี้ ปัญหาการไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีพอของรีเอเจนต์กับสารละลายพอลิเมอร์ อาจแก้ไขได้โดยการเปลี่ยนใช้ UHP โดยละลาย UHP ใน TFA แล้วเติมลงในสารละลายของ P3HT

2.3.3 ออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิไดซ์อื่นๆ

นอกจากนี้ ยังได้ทดลองใช้ตัวออกซิไดซ์หรือสารผสมอื่นๆ ออกซิไดซ์พอลิไทโอฟีน และอนุพันธ์ ตัวออกซิไดซ์ที่ทดลองใช้ได้แก่ Nitric acid, Potassium permanganate (KMnO_4), Oxone, amine N-oxide และ dimethyl dioxirane ส่วนกรดที่ผสมเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยานอกจาก TFA แล้ว จะทดลองกับ acetic acid, MSA และ TsOH ด้วยในบางกรณี

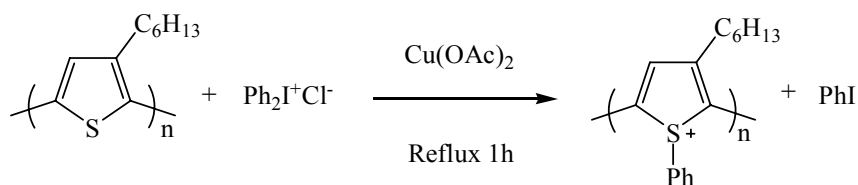
2.4 การศึกษาปฏิกิริยาเอริลเลชัน

2.4.1 ปฏิกิริยา trapping of benzyne intermediate

Benzyne เป็นสารตัวกลาง (intermediate) ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก และจะทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ได้หลากหลายชนิด แม้ว่ารีเอเจนต์นั้นจะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากนัก ในงานวิจัยนี้ จะทดลองสร้าง benzyne ให้เกิดขึ้นในระบบ แล้วให้ทำปฏิกิริยาในทันทีในระบบนั้นๆ กับซัลเฟอร์อะตอมของหมู่ไทโอฟีน ซึ่งจัดว่าเป็น nucleophile ที่อ่อน แต่เคยพบว่าสามารถทำปฏิกิริยาได้กับ benzyne^{40,41} วิธีที่ใช้ในการผลิต benzyne คือการสลายตัวของเกลือไดอะโซเนียมของ anthranilic acid ที่อุณหภูมิสูง แล้ว trap benzyne ที่ได้ด้วยอนุพันธ์ไทโอฟีน หรือพอลิไทโอฟีนตามที่กล่าวข้างต้น ดังตัวอย่างการทดลองดังต่อไปนี้

ละลาย anthranilic acid 0.46 g (3.4 mmol) ใน THF 6 mL หยด TFA 1 หยด นำสารละลายไปแช่เย็นในอ่างน้ำแข็ง เติม isopentyl nitrite ที่ละลายประมาณ 0.8 mL (6.0 mmol) คนทิ้งไว้ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง กรองตะกอนของเกลือ diazonium carboxylate ออกและล้างตะกอนด้วย THF ที่เย็นจัดจนสารละลายที่ล้างตะกอนไม่มีสี ใช้ 1,2-dichloroethane ที่เย็นจัดชะตะกอนที่กรองได้ลงในสารละลายของไทโอฟีน 0.56 g (6.7 mmol) ใน 1,2-dichloroethane 10 mL ที่แช่เย็นและคนอยู่ตลอดเวลา นำอ่างน้ำแข็งออกและปล่อยให้สารผสมอุ่นขึ้นถึงอุณหภูมิห้องและคนต่อไปอีกประมาณ 3 ชั่วโมง ระบายเอาตัวทำละลายออกแล้ววิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ทำซ้ำอีกครั้ง แต่เปลี่ยนใช้สารละลายพอลิไทโอฟีน 0.05 g (0.3 mmol) ใน 1,2-dichloroethane 5 mL แทนสารละลายไทโอฟีน

2.4.2 ปฏิกิริยากับเกลือ diphenyliodonium

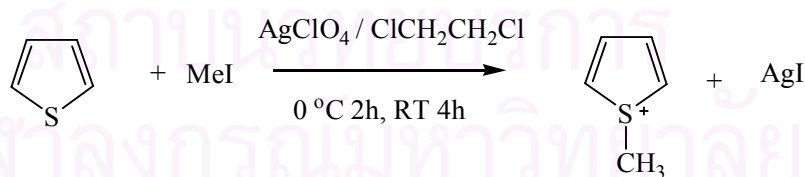


จากข้อมูลในรายงานการวิจัยที่เกี่ยวกับการทำปฏิกิริยา arylation ที่ตำแหน่งซัลเฟอร์อะตอมบนอนุพันธ์เบนโซไทโอพีนบางชนิดโดยใช้เกลือ diphenyliodonium¹⁹ จึงเป็นหลักฐานที่จูงใจให้ผู้วิจัยทดลองใช้วิธีเดียวกันนี้กับอนุพันธ์ไทโอพีนอื่นๆ และรวมไปถึงพอลิไทโอพีน ดังวิธีการทดลองดังต่อไปนี้

เติม diphenyliodonium chloride (DPIC) 0.0079 g (0.025 mmol) ในสารผสมของ copper acetate 0.0046 g (0.025 mmol) และ 3-hexylthiophene 0.0068 g (0.04 mmol) ให้ความร้อนของผสมนี้ที่อุณหภูมิ 140 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้องแล้วชะของผสมด้วย CDCl_3 ลงในหลอด NMR แล้ววิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ทำการทดลองในทำนองเดียวกันแต่เปลี่ยนใช้ P3HT 0.032 g (0.2 mmol) ใน chlorobenzene 5 mL แทน 3-hexylthiophene นอกจากนี้ ยังได้ทดลองทำปฏิกิริยาโดยตรงในหลอด NMR เพื่อติดตามปฏิกิริยาในกรณีที่ผลิตภัณฑ์อาจเกิดขึ้นและสลายตัวเสียก่อนที่จะเสร็จสิ้นปฏิกิริยา

ในอีกชุดการทดลองหนึ่ง เพื่อลดโอกาสการรบกวนการทำปฏิกิริยาจาก chloride counter ion ที่มากับรีเอเจนต์ DPIC ที่อาจไปตกตะกอน copper ได้ จึงเปลี่ยนใช้ diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate (DPIT) โดยทำการทดลองกับสารละลาย P3HT เช่นเดียวกันกับการใช้ DPIC ข้างต้น และทำการเติมเอเทอร์ในช่วงท้ายเพื่อตกตะกอนผลิตภัณฑ์ออกมาจากปฏิกิริยา

2.5 การศึกษาปฏิกิริยาเมทิลเลชัน



เมทิลเลชัน (methylation) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาบนซัลเฟอร์อะตอมได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาเอริลเลชัน⁴² แต่มีข้อเสียที่เมื่อใส่หมู่เมทิลเข้าไปแล้ว จะสามารถถูกเอาออก หรือ demethylation ได้ง่ายกว่าหมู่เอริลมาก อย่างไรก็ตาม ในการวิจัยนี้จะทดลองศึกษาความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาเสียก่อน โดย methylating agent ที่ใช้มี 2 ชนิดคือ methyl iodide (MeI)

และ dimethyl sulfate (Me_2SO_4) และทดลองกับอนุพันธ์ไทโอพีน และพอลิไทโอพีน ตามรายละเอียดดังนี้

เติม MeI 0.04 mL (0.6 mmol) ลงในสารละลายของไทโอพีน 0.05 g (0.6 mmol) และ silver perchlorate hydrate 0.02 g (0.1 mmol) ใน 1,2-dichloroethane 5 mL ในอ่างน้ำแข็ง หลังจากคนไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 2 ชั่วโมง นำอ่างน้ำแข็งออกและปล่อยให้คนที่อุณหภูมิห้องอีก 4 ชั่วโมง ใช้ 1,2-dichloroethane ซะของผสมที่ได้หลายๆ ครั้งแล้วนำตะกอนที่ล้างแล้วไปเป่าด้วย แก๊สไนโตรเจนเพื่อระเหยเอาตัวทำละลายที่เหลือออกจนแห้ง ละลายของแข็งที่ได้ด้วย DMSO-d_6 แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย NMR

ทำปฏิกิริยาในทำนองเดียวกัน แต่เปลี่ยนใช้ P3HT 5 mg (60 μmol) แทนไทโอพีน และเมื่อทำปฏิกิริยาเรียบร้อย นำของผสมทั้งหมดเทลงในอีเทอร์แล้วนำไปใส่เครื่องปั่น (centrifuge) เพื่อเก็บตะกอนที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

นอกจากนี้ ได้ทดลองติดตามปฏิกิริยาโดยตรงในหลอด NMR ในลักษณะเดียวกันกับปฏิกิริยาเอริลแลนชันข้างต้นในหัวข้อ 2.4.2 โดยละลาย P3HT 1 mg (6 μmol) ด้วย CDCl_3 ในหลอด NMR เติม MeI 0.02 mL (3 mmol) และ silver trifluoromethanesulfonate เล็กน้อย (ประมาณ 0.5 mg) แล้วติดตามปฏิกิริยาด้วยการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลง NMR spectrum ทำการทดลองซ้ำในลักษณะเดียวกัน แต่เปลี่ยนใช้ dimethyl sulfate 0.02 mL (3 mmol) แทน MeI

2.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า

2.6.1 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT

การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายของพอลิเมอร์ ทำได้โดยใช้ conductometer⁴³ ที่เป็นขั้วไฟฟ้าจุ่มลงในสารละลายของพอลิเมอร์ P3HT ที่เตรียมได้ในคลอโรฟอร์ม โดยใช้ P3HT 0.0017 g (10 μmol) ละลายในคลอโรฟอร์ม 6 mL วัดและควบคุมอุณหภูมิของสารละลายให้คงที่ แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้า หลังจากนั้น เติมกรด trifluoroacetic (TFA) ในปริมาณต่างๆ ตามที่ระบุไว้ในตารางที่ 2.2 ในแต่ละครั้งที่เติมกรด วัดค่าการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปทุกๆ 5 นาที จนกระทั่งมีค่าคงที่ ทำการทดลองซ้ำ กับคลอโรฟอร์มที่เติมกรด TFA เพียงอย่างเดียวโดยไม่มีพอลิเมอร์ละลายอยู่เป็นชุดควบคุม

ตารางที่ 2.2 ปริมาณของกรด TFA ที่เติมในชุดทดลองวัดการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT

mL	mmol	$10^3 \times \text{equivalent}$
0.17	2.25	0.83
0.34	4.50	1.67
0.51	6.75	2.50
0.68	9.00	3.33
0.85	11.25	4.17
1.02	13.50	5.00
1.36	18.00	6.67
2.04	27.00	10.00

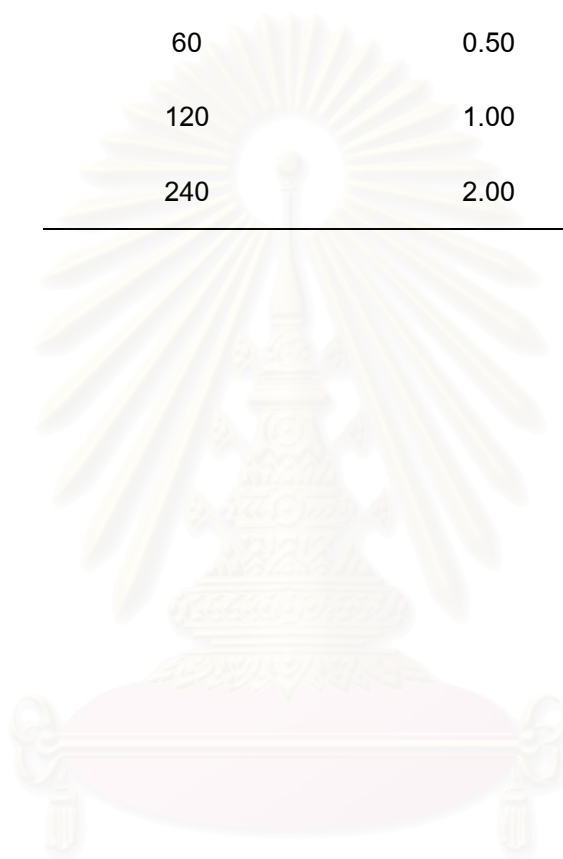
2.6.2 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film

ฟิล์มบางของพอลิเมอร์เตรียมได้โดยหยดสารละลายเข้มข้นของ P3HT ในคลอโรฟอร์ม ลงในจานเพาะเชื้อ (Petri dish) ขนาดเล็ก จะได้ชั้นบางๆ ของของเหลว นำไปให้ความร้อนที่ประมาณ 40 °C เพื่อกำจัดตัวทำละลายออกซ้ำๆ จนแห้งเป็นฟิล์มที่ลอกออกมาได้ ในการศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มพอลิเมอร์ และผลจากการโดปด้วยไอของไอโอดีน ได้นำฟิล์มที่เตรียมได้มาตัดออกเป็น 4 ชั้นขนาดเท่าๆ กัน วัดค่าความหนาของฟิล์มโดยเฉลี่ยในแต่ละชั้นแล้วนำไปใส่ในภาชนะปิดที่มีผงไอโอดีนบรรจุอยู่ (iodine chamber) ทิ้งไว้ประมาณ 24 ชั่วโมง จึงนำฟิล์มทั้ง 4 ชั้นออกมาใส่ในภาชนะปิดที่ไม่มีผงไอโอดีนอีก 4, 5, 6 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ หลังจากนั้น นำฟิล์มแต่ละชั้นออกมาวัดค่าการนำไฟฟ้าทันทีที่นำออกจากภาชนะ ด้วยอุปกรณ์ 4-point probe conductometer³²

นอกจากนี้ ได้ทดลองศึกษาการโดปด้วยกรดเพื่อเปรียบเทียบกับไอโอดีน โดยได้เลือกใช้กรด trichloroacetic acid (TCA) เป็นตัวโดป โดยเตรียมสารละลายเข้มข้นของพอลิเมอร์จาก P3HT 0.0202 g (120 μmol) มาละลายในคลอโรฟอร์ม 1 mL เติม TCA ปริมาณต่างๆ ตามที่ระบุไว้ในตารางที่ 2.3 แล้วนำไปเตรียมเป็นฟิล์มด้วยการระเหยเอาตัวทำละลายออกโดยวิธีเดียวกันกับที่กล่าวแล้วข้างต้น เมื่อได้ฟิล์มที่โดปด้วยกรดแล้ว วัดความหนาของฟิล์มแล้วนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าได้ทันทีโดยไม่ต้องนำไปใส่ในภาชนะใดๆ

ตารางที่ 2.3 ปริมาณของกรด TCA ที่เติมลงในการเตรียมฟิล์ม P3HT

μmol	Equivalent
30	0.25
60	0.50
120	1.00
240	2.00



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

3.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินและอนุพันธ์

3.1.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟิน

การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินด้วยวิธี oxidative coupling ด้วย FeCl_3 ให้ปริมาณของพอลิเมอร์ต่างๆ ขึ้นกับสภาวะที่ทำการสังเคราะห์ และสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ (ตารางที่ 1) พบว่าเมื่อใช้สัดส่วนของ FeCl_3 เพิ่มขึ้นจะได้ปริมาณพอลิเมอร์มากขึ้น โดยได้ปริมาณสูงสุดเมื่อใช้สัดส่วนสารตั้งต้น thiophene: FeCl_3 เท่ากับ 3:5 แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นก้อนเหนียว ยืดติดภาชนะ และไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ทำให้เกิดปัญหาในการนำไปศึกษาวิเคราะห์ต่อ และเป็นไปได้ที่จะมี FeCl_3 เหลืออยู่ ในการทดลองนี้ จึงเลือกที่จะสังเคราะห์พอลิไทโอฟินด้วยสัดส่วนสารตั้งต้นเป็น 3:4 (รายการที่ 8 ตารางที่ 3.1) เพราะให้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนที่ไม่จับเป็นก้อนในปริมาณที่สูงพอสมควร สามารถนำไปวิเคราะห์ต่อด้วย IR spectroscopy ได้ นอกจากนี้ สภาวะที่แบ่งทำปฏิกิริยาในช่วงแรกก่อนที่อุณหภูมิต่ำก่อน มีแนวโน้มที่จะให้ผลการสังเคราะห์ที่ดีกว่ามาก แม้ว่าระยะเวลาการทำปฏิกิริยาจะน้อยกว่า (รายการที่ 4-6) คาดว่าเป็นผลจากการที่กลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบที่ผ่าน radical นั่นคือถ้าอุณหภูมิสูง จะทำให้เกิด initiation ขึ้นมากในช่วงเริ่มต้น ทำให้การเติบโตของสายพอลิเมอร์มีจำนวนสายมาก ปริมาณของมอนอเมอร์จึงลดลงอย่างรวดเร็ว เป็นเหตุให้ได้ขนาดของสารพอลิเมอร์สั้นๆ จำนวนมากที่มีบางส่วนที่สั้นเพียงพอในระดับโอลิโกเมอร์ที่อาจจะละลายในเมทานอลได้ ทำให้ถูกกรองและชะออกไปในขั้นตอนการตกตะกอนพอลิเมอร์เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ในขณะที่ถ้าเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ได้สายพอลิเมอร์ยาวขึ้นแต่จำนวนสายน้อยกว่า ซึ่งสายที่ยาวกว่านี้จะตกตะกอนได้ในเมทานอล จึงทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากกว่า

ผลการวิเคราะห์พอลิไทโอฟินที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค IR spectroscopy (KBr pellet) ได้ผลสรุปดังตารางที่ 3.2 (IR spectrum แสดงไว้ในภาคผนวก) ซึ่งสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญตามที่ปรากฏใน spectrum สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้มีรายงานไว้เป็นส่วนใหญ่³⁵ ค่าสัญญาณที่ได้มีค่าแตกต่างจากที่รายงานไม่เกินกว่า 15 cm^{-1} ยกเว้นสัญญาณของ $\text{C}=\text{C}$ stretching ที่ต่ำกว่าที่ปรากฏในรายงานเดิมอยู่ 30 cm^{-1} ซึ่งเมื่อพิจารณาจากลักษณะสัญญาณของพอลิเมอร์ที่เป็นช่วงแถบกว้าง แทนที่จะเป็นยอดแหลมตามปกติ และช่วงของ $\text{C}=\text{C}$ stretching เป็นช่วงที่มีความไม่แน่นอนสูง จากความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างและขนาดของพอลิเมอร์ ที่มีความหลากหลายมากจากการสังเคราะห์แต่ละครั้ง จึงมีความเป็นไปได้ที่จะมีค่าของสัญญาณต่างออกไป ผู้วิจัยจึงเห็นว่าค่าความแตกต่างในระดับนี้นับว่าสอดคล้องกับข้อมูลตามรายงาน และจากที่กล่าวแล้วว่า พอลิเมอร์นี้ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายใดๆ ประกอบกับเป็นพอลิเมอร์ที่มีผู้ศึกษามาก่อนแล้ว ผู้วิจัยจึงมิได้ทำการวิเคราะห์อื่นใดเพิ่มเติม

ตารางที่ 3.1 ผลการสังเคราะห์พอลิไทโอฟิน

รายการ	สัดส่วนโมล thiophene : FeCl ₃	สภาวะ	ปริมาณผลิตภัณฑ์ (%)
1	3:1	24 h, RT	31.3
2	3:1	24 h, RT, N ₂ purge	27.8
3	3:2	45 h, RT	43.3
4	3:2	6 h, 0 °C, 18 h, RT	71.6
5	3:2	6 h, 0 °C	66.4
6	3:2	24 h, RT	42.3
7	3:3	6 h, 0 °C, 18 h, RT	85.3
8	3:4	6 h, 0 °C, 18 h, RT	91.9
9	3:5	6 h, 0 °C, 18 h, RT	100.0

RT = อุณหภูมิห้อง, h = ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 สรุปค่าสัญญาณใน IR spectrum ของพอลิไทโอฟินที่สังเคราะห์ได้

Assignments	ν (cm ⁻¹) ของสารที่สังเคราะห์ได้
Aromatic CH stretching	3065
C=C stretching	1660
C=C stretching	1430
C—C stretching	1040
Aromatic CH bending	790

ข้อสังเกตประการหนึ่งจากการสังเคราะห์คือ เมื่อใช้ในโตรเจน purge ระหว่างการทำปฏิกิริยา โดยเดิมคาดว่า เพื่อป้องกันการรบกวนปฏิกิริยาจากความชื้นในอากาศ แต่ปรากฏว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์กลับลดลงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาในบรรยากาศปกติ ทั้งนี้ปริมาณที่ลดลงยังไม่มากนัก จึงยังไม่อาจสรุปได้อย่างชัดเจนว่า บรรยากาศของการทำปฏิกิริยามีผลต่อปฏิกิริยาหรือไม่ แต่อาจจะพออธิบายสาเหตุหนึ่งที่เป็นไปได้คือ เมื่อ FeCl₃ รีเอเจนต์ทำการออกซิไดซ์มอนอเมอร์ จนเกิดเป็นพอลิเมอร์นั้น ตัวรีเอเจนต์เองจะถูกรีดิวซ์ไปเป็น Fe(II) ซึ่งไม่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ต่อไปได้ ปริมาณของรีเอเจนต์จึงลดลงเรื่อยๆ

เกิดปฏิกิริยาช้าลงและไม่สมบูรณ์ ทำให้มีปริมาณผลิตภัณฑ์น้อย แต่เมื่อทำปฏิกิริยาในบรรยากาศปกติ ออกซิเจนในอากาศจะออกซิไดซ์ Fe(II) บางส่วนกลับไปเป็น Fe(III) ดังนั้น ที่สามารถกลับมาใช้เป็น oxidizing agent ได้ ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ตามอัตราปกติหรือไม่ช้าลงกว่าเดิมมากนัก ทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มีมากกว่า

3.1.2 การสังเคราะห์พอลิ(3-เฮกซิลไทโอเฟน) (P3HT)

P3HT สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีเดียวกับพอลิไทโอเฟน (ตารางที่ 3.3) แต่ปรับใช้อุณหภูมิห้องตลอดปฏิกิริยาเพื่อความสะดวกในการทดลอง และเนื่องจากผลการทดลองที่อุณหภูมิต่ำ มีได้ทำให้ผลการสังเคราะห์ดีขึ้น อาจเป็นไปได้ว่า ปฏิกิริยาของ 3-hexylthiophene นั้นช้ากว่าไทโอเฟนอยู่มาก จึงไม่มีความแตกต่างในการเปลี่ยนอุณหภูมิของปฏิกิริยามากนัก และปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำอาจส่งผลเสียที่ทำให้ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ หรือขนาดของสายพอลิเมอร์ยังไม่ยาวเพียงพอเมื่อหยุดปฏิกิริยา จนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อยที่สุดในที่สุด นอกจากนี้ ยังพบว่า dichloromethane เป็นตัวทำละลายที่ให้ผลดีที่สุดในการพอลิเมอไรเซชัน และการใช้ก๊าซไนโตรเจน purge ในกรณีนี้ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ลดลงมาก ซึ่งสนับสนุนเหตุผลที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการ reoxidation ของรีเอเจนต์ด้วยออกซิเจนในอากาศ ดังที่ได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อ 3.1.1 ผลการสังเคราะห์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นยางเหนียวสีดำ ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด เช่น chloroform tetrahydrofuran toluene โดยในบางกรณีอาจจะละลายไม่หมด ซึ่งสารละลายที่ได้สามารถนำมาขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ โดยการสังเคราะห์จะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงสุด เมื่อใช้สัดส่วนสารตั้งต้นทั้งสอง คือ 3-hexylthiophene:FeCl₃ เท่ากับ 3:9 หรือ 1:3 สัดส่วนของ FeCl₃ ที่สูงกว่านี้ มีได้ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงขึ้น และจะมีปริมาณรีเอเจนต์ส่วนเกินที่จะต้องกำจัดในภายหลังมากขึ้นด้วย

ผลการวิเคราะห์ P3HT ที่สังเคราะห์ได้ด้วย UV-Visible spectroscopy ให้ค่า λ_{max} ที่ 440 nm การวิเคราะห์ด้วย IR spectroscopy ให้ผลสรุปดังตารางที่ 3.4 (IR spectrum แสดงไว้ในภาคผนวก) ส่วน ¹H-NMR spectrum (รูปที่ 3.1 และภาคผนวก) ให้สัญญาณของ aliphatic α -proton ของหมู่ hexyl 2 ชุดที่ประมาณ δ 2.5-2.9 ppm จากลักษณะการเชื่อมต่อของหน่วยไทโอเฟน 2 แบบคือแบบ หัวต่อหาง (head to tail, HT) ซึ่งมีสัดส่วนมากกว่า และแบบ หัวต่อหัว (head to head, HH) และปรากฏสัญญาณ aromatic β -proton บนหน่วยไทโอเฟนที่ δ 6.9-7.1 ppm เป็นกลุ่มสัญญาณของการต่อหน่วยไทโอเฟนรูปแบบต่างๆ ทั้ง 4 แบบ ซึ่งข้อมูลการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดนี้ สอดคล้องกับข้อมูลที่มีรายงานไว้ก่อนหน้านี้⁴⁴ หลังจากนั้น ได้นำข้อมูลจาก ¹H-NMR spectrum มาคำนวณสัดส่วนการเชื่อมต่อระหว่างมอนอเมอร์แบบหัวต่อหาง (%HT) จากค่า integration ของสองกลุ่มสัญญาณที่เป็น α -proton สองแบบของหมู่ hexyl (ตัวอย่างการคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก) และวิเคราะห์ขนาดหรือน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC ประกอบกับข้อมูล λ_{max} จาก UV-Visible spectroscopy ได้ผลสรุปในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.3 ผลการสังเคราะห์ P3HT

รายการ	สัดส่วนโมล 3-hexylthiophene : FeCl ₃	สภาวะ	ปริมาณผลิตภัณฑ์ (%)
1	3:5	Acetonitrile, RT, 24 h	8.4
2	3:5	CHCl ₃ , RT 24 h	44.3
3	3:5	CHCl ₃ , RT 24 h, N ₂ purge	39.8
4	3:5	CH ₂ Cl ₂ , -22 °C , 24 h	38.0
5	3:5	CH ₂ Cl ₂ , 0 °C , 24 h	52.7
6	3:5	CH ₂ Cl ₂ , RT, 24 h	60.0
7	3:5	CH ₂ Cl ₂ , RT 24 h, N ₂ purge	49.6
8	3:6	CH ₂ Cl ₂ , RT 24 h	61.8
9	3:7	CH ₂ Cl ₂ , RT 24 h	73.3
10	3:9	CH ₂ Cl ₂ , RT 24 h	94.0
11	3:11	CH ₂ Cl ₂ , RT 24 h	94.0
12	3:9	CH ₂ Cl ₂ , -22 °C , 24 h	88.0

RT = อุณหภูมิห้อง, h = ชั่วโมง

ตารางที่ 3.4 สรุปค่าสัญญาณใน IR spectrum ของ P3HT ที่สังเคราะห์ได้

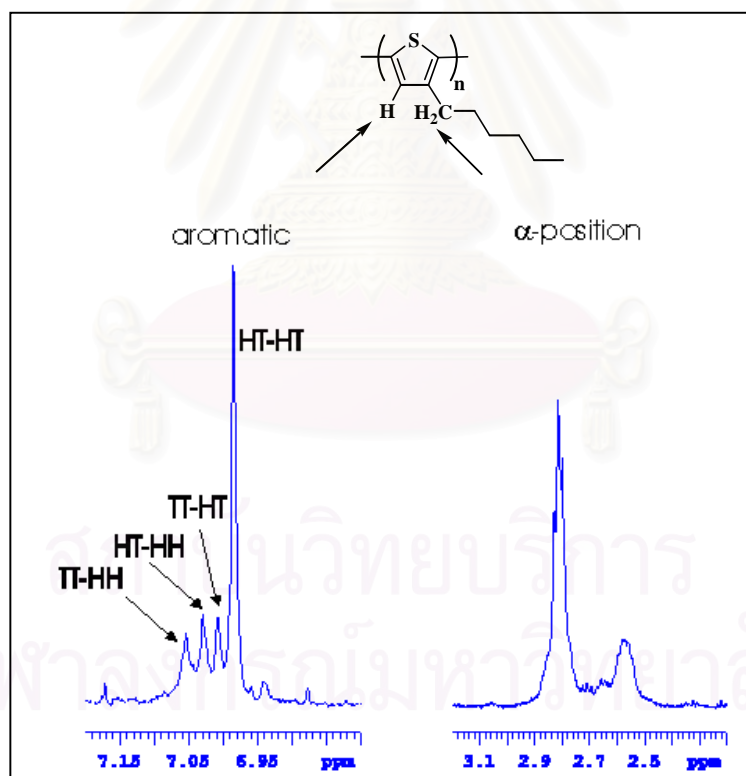
Assignments	ν (cm ⁻¹)
Aromatic CH stretching	3065
Aliphatic CH stretching	2925
Aliphatic CH stretching	2852
C=C stretching	1513
C=C stretching	1458
C=C stretching	1370
C—C stretching	1185
C—C stretching	1100

ตารางที่ 3.5 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของ P3HT ที่สังเคราะห์ได้

สัดส่วนโมลของ 3-hexylthiophene:FeCl ₃	อุณหภูมิในการ สังเคราะห์ (°C)	สมบัติของ P3HT		
		%HT	λ_{\max}	M_n
3:5	RT	79	433	13,073
3:7	RT	78	439	16,951
3:9	RT	78	440	20,018
3:11	RT	75	431	13,967
3:5	-22 °C	88	440	27,105
3:9	-22 °C	81	439	19,146

%HT = เปอร์เซ็นต์ของหน่วยไทโอฟินที่ต่อแบบหัวต่อหาง

M_n = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย



รูปที่ 3.1 บางส่วนของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ P3HT

จากตารางที่ 3.5 จะเห็นว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ FeCl_3 จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น และส่งผลให้ได้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดหรือ λ_{max} สูงขึ้นด้วย แต่ค่า %HT ไม่เปลี่ยนแปลงขนาดของพอลิเมอร์ที่มากขึ้นนี้ ได้กลับลดลงเมื่อใช้สัดส่วนของ FeCl_3 มากกว่า 3 เท่าโดยโมลเมื่อเทียบกับมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นไปได้ว่า เมื่อปริมาณของรีเอเจนต์มากขึ้น จึงเกิดขึ้นตอนที่เป็นการ initiation ของกระบวนการ polymerization มากขึ้น และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปในภาวะที่มีปริมาณมอนอเมอร์ที่จำกัด จึงทำให้ได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่สั้นลง แต่มีจำนวนสายมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของค่า λ_{max} และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่สะท้อนให้เห็นถึงขนาดโมเลกุลที่เล็กลง และน่าจะมีคอนจูเกชันของ chromophore ที่สั้นลงด้วย ดังนั้น ค่าสัดส่วนระหว่างสารตั้งต้นกับรีเอเจนต์ที่เหมาะสม จึงสอดคล้องกับที่สรุปไว้ข้างต้นคือ ควรจะเป็น 1:3 นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้คาดว่า หากมีการลดอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา อาจทำให้มีการเลือกจำเพาะ (selectivity) ในการต่อสายพอลิเมอร์ที่เป็นแบบหัวต่อหางมากขึ้น อันจะนำไปสู่สมบัติคอนจูเกชันที่ดีขึ้นด้วย ในการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำและสัดส่วนของ FeCl_3 น้อย (ตารางที่ 3.5 รายการที่ 5) ปฏิกิริยาให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นกว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง และให้ค่า %HT มากขึ้นตามที่คาดไว้ แต่มีข้อเสียคือได้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้อยกว่ามาก เมื่อจำกัดเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากันที่ 24 ชั่วโมง ในขณะที่ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ แต่ใช้สัดส่วนของ FeCl_3 ที่ 3 เท่า (ตารางที่ 3.5 รายการที่ 6) ไม่ปรากฏว่าสมบัติของพอลิเมอร์จะดีขึ้นมากนัก อาจเป็นไปได้ว่า ปริมาณรีเอเจนต์ที่มากขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วทันเทียบเท่ากับที่อุณหภูมิห้อง จนไม่เกิดความแตกต่างของผลการทดลอง

นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ทดลองใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น เพื่อศึกษาว่าจะเร่งให้ปฏิกิริยาเร็วขึ้นได้เพียงใด และที่ต่ำลงอีก เพื่อศึกษาว่าสมบัติของพอลิเมอร์จะดีขึ้นได้อีกหรือไม่ พบว่า ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 61°C ไม่ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ P3HT ออกมาเลย จึงเป็นไปได้ว่าสภาวะนี้ รุนแรงเกินไปสำหรับพอลิเมอร์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องและทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ไปได้ ในขณะที่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ -50°C ได้ปริมาณพอลิเมอร์ออกมาเพียง 7% และยังมีมอนอเมอร์เหลือจากปฏิกิริยาจำนวนมาก แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ามาก จนไม่เหมาะที่จะใช้ในการสังเคราะห์

เมื่อทดลองเปลี่ยนใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์พบว่า dichloromethane เป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุด โดยให้ %yield %HT และน้ำหนักโมเลกุลที่สูง (ตารางที่ 3.6) 1,2-dichloroethane ให้ผลใกล้เคียงกับ dichloromethane ส่วน chloroform ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้อย และน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า โทลูอีนแม้จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มาก แต่ก็มี %HT และน้ำหนักโมเลกุลต่ำมากด้วย สาเหตุของความแตกต่างอันเนื่องมาจากตัวทำละลายนี้ยังไม่สามารถอธิบายได้จากข้อมูลจากการทดลอง นอกจากนี้ ในการทดลองก่อนหน้านี้ (ตารางที่ 3.3 รายการที่ 1) ได้แสดงไว้แล้วว่า acetonitrile (CH_3CN) แทบจะไม่ให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเลย จึงไม่เหมาะอย่างยิ่งที่จะใช้ acetonitrile เป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์

ตารางที่ 3.6 ผลการสังเคราะห์ P3HT ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

ตัวทำละลาย	สมบัติของ P3HT			
	%yield	%HT	λ_{\max}	M_n
CH ₂ Cl ₂	94	78	440	20,018
C ₂ H ₄ Cl ₂	94	73	436	17,228
toluene	93	64	430	11,566
CHCl ₃	69	74	420	13,816

3.1.3 การสกัดแยกส่วนประกอบ (fractionation) ของ P3HT

P3HT ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำมาสกัดแยกออกเป็นส่วนๆ ตามความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ โดยได้เคยมีรายงานว่า การสกัดเป็นส่วนๆ ตามลำดับตัวทำละลายอินทรีย์ที่กำหนด จะทำให้ได้ส่วนประกอบของสายพอลิเมอร์ที่มีขนาดความยาวของสายใกล้เคียงกันในแต่ละส่วนสกัด และมีขนาดเพิ่มขึ้นๆ ในส่วนสกัดหลังๆ³⁷ ในการทดลองนี้ ได้ทำการสกัด P3HT ที่สังเคราะห์ได้จาก chemical polymerization ด้วย FeCl₃ ซึ่งต่างจากรายงานการสกัดก่อนหน้านี้ที่ใช้ P3HT ที่สังเคราะห์โดยวิธี Grignard coupling ซึ่งมีความจำเพาะเจาะจงกว่า นอกจากนี้ ได้เพิ่มตัวทำละลายอีก 1 ระบบคือ 10%CHCl₃ in CH₂Cl₂ เพื่อแยกส่วนสกัดส่วนใหญ่ ออกเป็นส่วนย่อยลง ที่จะทำให้ได้รายละเอียดเชิงโครงสร้างของส่วนสกัดส่วนใหญ่มากขึ้น ซึ่งเมื่อนำแต่ละส่วนที่สกัดได้มาละลายใน THF แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ได้ผลการทดลองที่แสดงถึงขนาดของพอลิเมอร์ตามตารางที่ 3.7

จากตารางที่ 3.7 พบว่า เมื่อมวลโมเลกุลเฉลี่ย (M_n) ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น จะละลายในตัวทำละลายน้อยลง และมีแนวโน้มที่จะเหลือจากการสกัดมาถึงส่วนท้ายๆ คือส่วนของ chloroform ที่เป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุดในกลุ่มนี้ ผลการสกัดสอดคล้องกับผลของ Trznadel และคณะ³⁷ แต่ให้ค่า polydispersity หรือค่าการกระจายตัวของขนาดโมเลกุลในสารละลายมากกว่า เนื่องจากรายงานวิจัยนี้ ใช้วิธีการสังเคราะห์ที่มีการเลือกจำเพาะ (selectivity) ของการต่อกันของหน่วยมอนอเมอร์น้อยกว่าดังที่กล่าวแล้วข้างต้น UV-Visible spectra ของแต่ละส่วนที่วัดเป็นสารละลายและฟิล์ม (ภาคผนวก รูปที่ 6.5) แสดง bathochromic shift ของค่า λ_{\max} ตามมวลโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยให้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 3.2

ตารางที่ 3.7 ผลการวิเคราะห์ด้วย GPC ของ P3HT fractions

Fraction	wt%	M_n	M_w	P_i	D_n	λ_{max}
acetone	13.5	1,543	1,872	1.22	9	393
hexane	27.0	6,456	8,950	1.38	38	420
CH ₂ Cl ₂	30.6	26,588	45,761	1.72	160	437
10%CHCl ₃ in CH ₂ Cl ₂	26.0	53,255	82,216	1.54	320	441
CHCl ₃	2.9	67,013	95,725	1.43	403	443

M_n = number average molecular weight

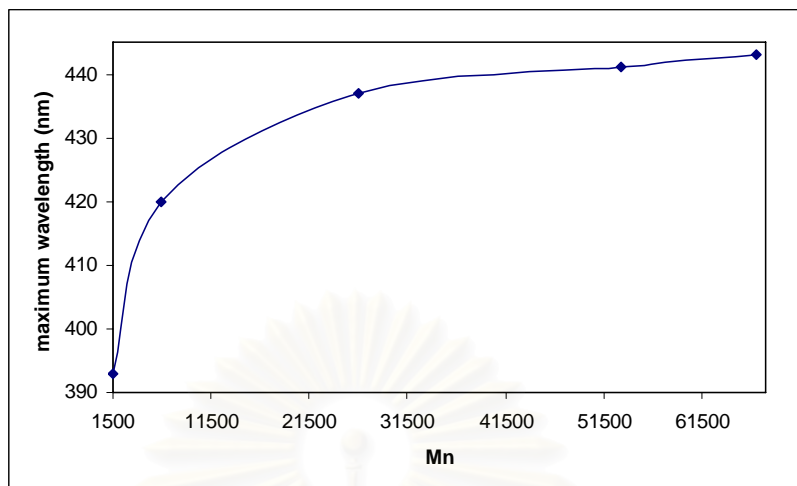
M_w = weight average molecular weight

P_i = polydispersity coefficient

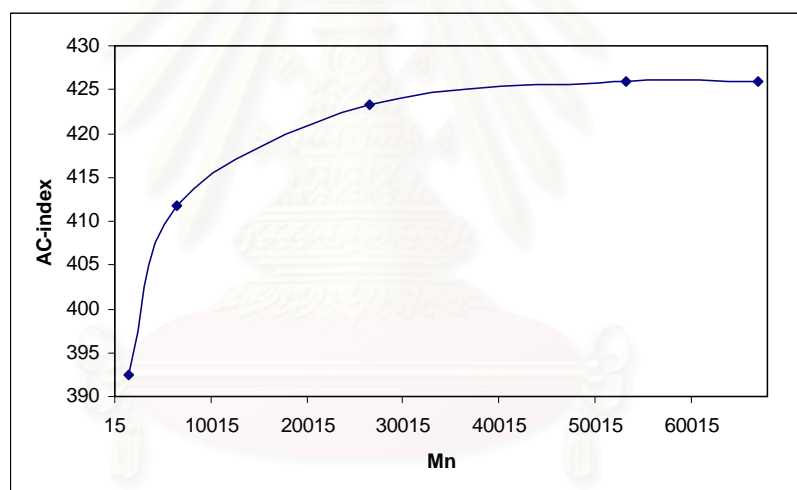
D_n = degree of polymerization

จากข้อมูล UV-Visible spectra ของทั้ง 5 fraction นี้ ได้ทดลองคำนวณค่า AC-index ในช่วง 300-700 nm แล้วนำมา plot เทียบกับมวลโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ ได้ผลดังรูปที่ 3.3 ซึ่งจะเห็นว่า มีผลความสัมพันธ์ในทำนองเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงของค่า λ_{max} ในรูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ที่คล้ายคลึงกันเช่นนี้ แสดงให้เห็นว่า ค่า AC-index น่าจะสามารถใช้เป็นตัวชี้วัดสมบัติเชิงโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้เช่นเดียวกับค่า λ_{max} โดยเฉพาะในกรณีที่ค่า λ_{max} ที่ปรากฏในสเปกตรัมไม่ชัดเจนหรือไม่แน่นอน อันเนื่องมาจากสมบัติที่ไม่แน่นอนของพอลิเมอร์เอง

เมื่อทำการวิเคราะห์ P3HT fractions ด้วย ¹H-NMR แล้วคำนวณสัดส่วนการเชื่อมต่อระหว่างมอนอเมอร์แบบหัวต่อหาง (%HT) จากค่า integration ของสัญญาณ α -proton ของหมู่ hexyl (ตัวอย่างการคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก) แล้ว plot เทียบกับมวลโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ ได้ผลดังรูปที่ 3.4 ซึ่งจะเห็นว่า ผลความสัมพันธ์นี้ก็อยู่ในลักษณะเทียบได้กับรูปที่ 3.2 และ 3.3 ซึ่งน่าจะสะท้อนถึงความเกี่ยวเนื่องกันของตัวชี้วัดทั้งสาม ที่มีความเกี่ยวข้อมาจากสมบัติเชิงโครงสร้างเดียวกัน ซึ่งในที่นี้ น่าจะเป็นสมบัติคอนจูเกชันของพันธะ π ของพอลิเมอร์

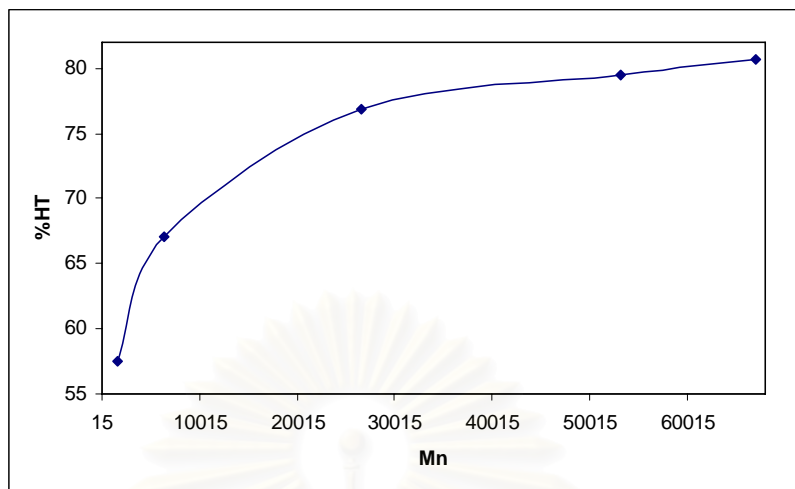


รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง λ_{\max} กับ M_n ของ P3HT fractions



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า AC-index (300-700 nm) กับ M_n ของ P3HT fractions

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า %HT กับ M_n ของ P3HT fractions

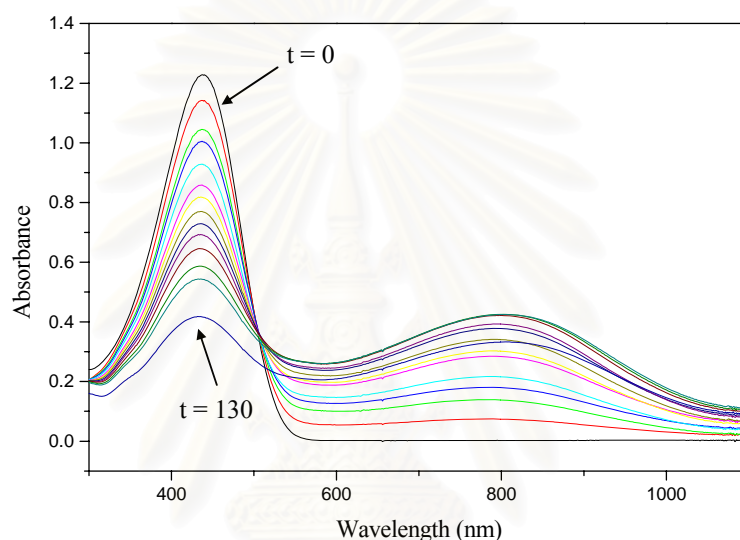
จากผลการศึกษาส่วนสกัดนี้เอง ผู้วิจัยเห็นว่า ค่า AC-index ที่เสนอในงานวิจัยนี้ น่าจะพัฒนาขึ้นเป็นดัชนีชี้วัดใหม่ ที่จะนำมาใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงโครงสร้างของคอนจูเกตพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ อันเนื่องมาจากปัจจัยแวดล้อมบางประการได้ ในทำนองเดียวกับการใช้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดหรือ λ_{max} แต่ค่า AC-index จะให้ข้อมูลที่เห็นแนวโน้มเชิงปริมาณ (quantitative) ได้ดีกว่า โดยเฉพาะในกรณีที่สเปกตรัมไม่ปรากฏค่า λ_{max} ที่ชัดเจน ดังเช่นการศึกษาการโดปของพอลิเมอร์ ดังที่จะกล่าวต่อไป

3.2 การโดปอนุพันธ์พอลิไทโอฟีนด้วยกรด

3.2.1 การโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก ($HClO_4$)

เมื่อเติมกรดเปอร์คลอริกในสัดส่วนโมล P3HT: $HClO_4$ = 240:1 พบว่าสารละลายมีสีเข้มขึ้น และจากการติดตามปฏิกิริยาด้วยการวัดการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดค่าเดิมที่ประมาณ 440 nm มีค่าลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่ค่าการดูดกลืนแสงที่ประมาณ 820 nm มีค่ามากขึ้น แม้ว่าจะไม่สูงมากนัก (รูปที่ 3.5) ค่าการดูดกลืนแสงนี้ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ ในช่วง 2 ชั่วโมงแรก และพอลิเมอร์ที่โดปแล้วก็เริ่มตกตะกอนออกมา การเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้นี้ นับเป็นตัวอย่างของกระบวนการโดปพอลิไทโอฟีนในสารละลาย โดยคาดว่า พอลิเมอร์มีโครงสร้างหลักพันกันเป็นกลุ่มก้อน และเกิดการโดป หรือ protonate ด้วยกรดเพียงบางส่วนด้านนอก เป็นเหตุให้โครงสร้างของพอลิเมอร์เดิมในส่วนที่ถูก protonate เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างคอนจูเกตที่มีประจุ หรือ polaron³ ที่เป็นโครงสร้างที่ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า ในที่นี้คือประมาณ 820

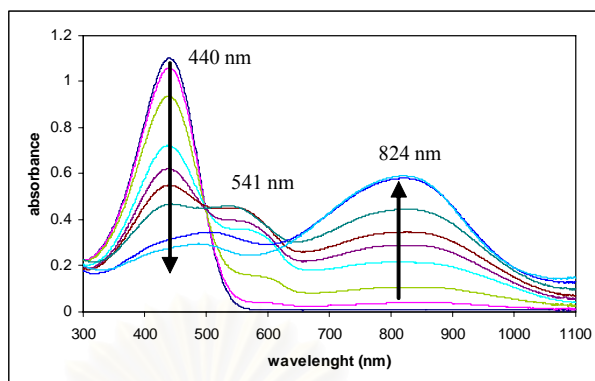
nm ตามที่ปรากฏในสเปกตรัม เมื่อเวลาผ่านไป โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่คลายตัวออกอันเนื่องมาจากการผลัดกันของประจุจากการโดป ทำให้มีส่วนของพอลิเมอร์ที่สามารถถูก protonate ได้มากขึ้น เมื่อโครงสร้างส่วนใหญ่ถูก protonate ไปมากแล้ว จะทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุของ polaron กับ counter ion ในสารละลาย มากเพียงพอที่จะทำให้จับตัวกันและไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ และตกตะกอนออกมาในที่สุด การตกตะกอนนี้ จึงเป็นสัญญาณให้ทราบว่า พอลิเมอร์ถูกโดปมากจนไม่สามารถละลายและนำไปขึ้นรูปได้อีก



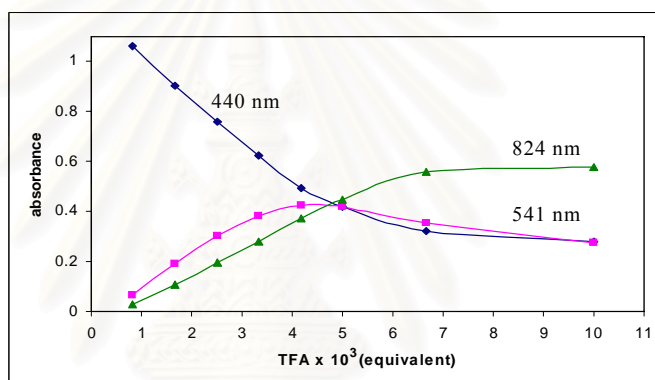
รูปที่ 3.5 UV-Visible spectra ของสารละลาย P3HT โดปด้วยกรดเปอร์คลอริก

3.2.2 การโดปด้วย TFA

เมื่อเติม TFA ลงในสารละลาย P3HT จะเกิดการเปลี่ยนแปลง UV-Visible spectrum โดยมีการเพิ่มสูงขึ้นของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่ 541 และ 824 nm และดูดกลืนแสงช่วง 440 nm ลดลงดังรูปที่ 3.6 ซึ่งเป็นลักษณะที่คล้ายคลึงกับการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก แต่มีช่วงการดูดกลืนเพิ่มขึ้นอีกค่าหนึ่งคือที่ 541 nm และเมื่อ plot ค่า absorbance ของทั้งสามค่าความยาวคลื่นดังกล่าวกับปริมาณของ TFA ที่เติมจะได้ความสัมพันธ์ในรูปที่ 3.7

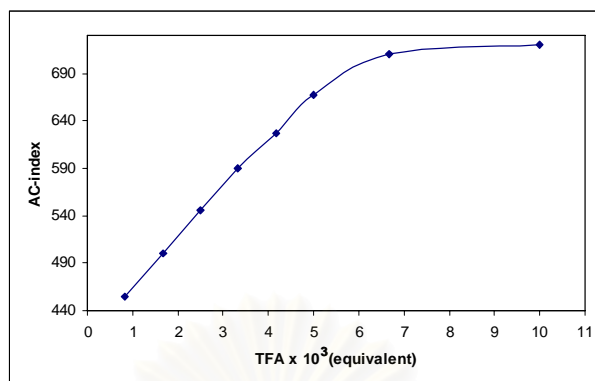


รูปที่ 3.6 UV-Visible spectra ของ P3HT ที่โดปด้วย TFA ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 3.7 การเปลี่ยนแปลง absorbance ของ P3HT ที่โดปด้วย TFA ปริมาณต่างๆ

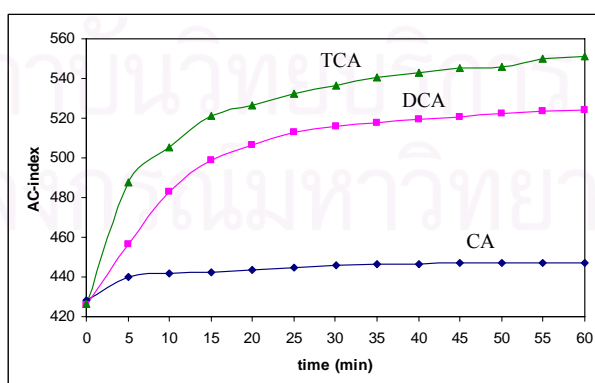
ผลการทดลองนี้ สะท้อนถึงพอลิเมอร์ที่เกิดระบบคอนจูเกชันที่ยาวและถ่ายเทอิเล็กตรอนได้ดีขึ้นหรือเกิด polaron เมื่อมีการโดปด้วยกรดอินทรีย์ เช่นเดียวกับการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก แต่ต้องใช้ปริมาณกรดที่โดปสูงกว่ากันมาก เนื่องจาก TFA เป็นกรดที่อ่อนกว่ามาก โดย TFA จะโดปได้ถึงค่าสูงสุดเมื่อเติม TFA ประมาณ 6500-7000 equivalent ของปริมาณหน่วยไทโอฟีนในพอลิเมอร์ โดยสังเกตจากค่าการดูดกลืนแสงของ polaron ที่ 824 nm เริ่มคงที่ (รูปที่ 3.7) ซึ่งเมื่อนำค่า absorbance จาก UV-Visible spectra เหล่านี้ มาคำนวณค่า AC-index ในช่วง 300-1000 nm แล้ว plot เทียบกับปริมาณ TFA ที่เติมก็จะได้ผลในรูปที่ 3.8 ซึ่งมีลักษณะของความสัมพันธ์ในการทำงานเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงของ polaron ที่ติดตามที่ความยาวคลื่น 824 nm ส่วนค่าความยาวคลื่น 541 nm อาจจะมาจากการที่กำลังเปลี่ยนจาก undoped มาเป็น doped พอลิเมอร์ ซึ่งปรากฏชัดเจนเฉพาะกรณีนี้อาจเป็นเพราะความอ่อนของกรด ทำให้ต้องมีปริมาณกรดมากพอ พอลิเมอร์จึงจะเริ่มจัดตัวใหม่ไปเป็นรูปแบบที่เกิดเป็น polaron ในภายหลัง



รูปที่ 3.8 การเปลี่ยนแปลงค่า AC-index (300-1000 nm) ของ P3HT ที่โดปด้วย TFA ปริมาณต่างๆ

3.2.3 การโดปด้วยกรดอะซีติกและอนุพันธ์

เมื่อทำการโดป P3HT ด้วยกรดอะซีติก พบว่า ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่มี polaron เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ UV-Visible spectra แม้ว่า จะเพิ่มกรดมากถึง 30000 equivalent อาจเป็นเพราะว่า กรดอะซีติกเป็นกรดที่อ่อนเกินกว่าที่จะ protonate พอลิเมอร์ได้ การเปลี่ยนใช้ อนุพันธ์ของกรดอะซีติกต่างๆ ที่มีหมู่คลอโรที่ตำแหน่งแอลฟา เพื่อที่จะเพิ่มความเป็นกรด และ ติดตามความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพการโดปกับความแรงของกรดนั้น พบว่า chloroacetic acid (CA) ยังคงมีความเป็นกรดไม่เพียงพอที่จะโดปพอลิเมอร์ได้อย่างชัดเจน UV-Visible spectrum ของ สารละลายพอลิเมอร์ที่เติมกรดมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่อนุพันธ์ dichloroacetic acid (DCA) และ trichloroacetic acid (TCA) นั้นแรงพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในสเปกตรัม เพื่อที่จะเปรียบเทียบประสิทธิภาพการโดปเชิงปริมาณที่ชัดเจนขึ้น ผู้วิจัยจึงคำนวณค่า AC-index จาก UV-Visible spectrum ณ เวลาต่างๆ หลังการเติมกรด ได้ผลการเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 3.9

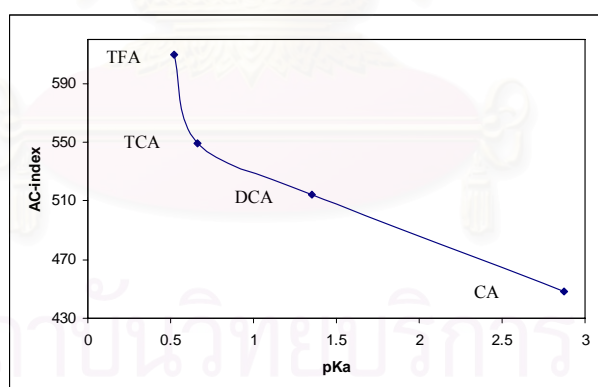


รูปที่ 3.9 แสดงค่า AC-index ณ เวลาต่างๆ หลังเติมกรด (3.33×10^3 equivalent)

ผลการทดลองได้แสดงถึงแนวโน้มประสิทธิภาพการโอบที่ดีขึ้น เมื่อใช้กรดที่แรงขึ้น ค่า AC-index จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก และเริ่มช้าลงอันแสดงถึงการเริ่มเข้าสู่สมดุล ณ จุดที่สามารถโอบได้มากที่สุด แต่เนื่องจากค่าที่ได้ยังคงเพิ่มอยู่เรื่อยๆ ที่ละน้อย ผู้วิจัยจึงเลือกค่า AC-index ณ เวลา 30 นาทีซึ่งเริ่มจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อย เป็นตัวแทนของค่าการโอบพอลิเมอร์ ที่ใกล้เคียงกับค่าที่สมดุล มาใช้ในการเปรียบเทียบผลการโอบระหว่างกรดชนิดต่างๆ และเมื่อรวมผลจากการโอบด้วย TFA ในหัวข้อ 3.2.2 จะได้ข้อมูลดังตารางที่ 3.8 ซึ่งสามารถนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า AC-index นี้ กับค่า pK_a ของกรดต่างๆ⁴⁵ แสดงดังรูปที่ 3.10

ตารางที่ 3.8 แสดงค่า AC-index จากการโอบ P3HT ด้วยกรด (3.33×10^3 equivalent)

กรดที่ใช้โอบ	pK_a	AC-index
TFA	0.52	609.9711
TCA	0.66	545.2250
DCA	1.35	514.5091
CA	2.87	448.4482



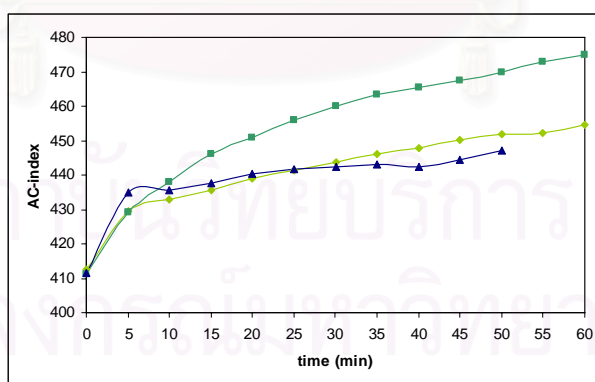
รูปที่ 3.10 แสดงความสัมพันธ์ของค่า AC-index กับค่า pK_a ของกรดที่โอบ P3HT

จากรูปที่ 3.10 จะเห็นว่า เมื่อใช้กรดที่เป็นอนุพันธ์ในกลุ่มเดียวกันดังเช่น CA DCA และ TCA จะมีแนวโน้มที่แสดงถึงประสิทธิภาพในการโอบที่เป็นเส้นตรง โดยมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าความแรงของกรด และเนื่องจากการแทนที่ด้วยคลอรีนลงบนกรดอะซิติคสามารถแทนที่ได้มากที่สุดเพียงสามอะตอม จึงทำให้ไม่สามารถที่จะศึกษาความสัมพันธ์ข้างต้นกับกรดในกลุ่มเดียวกันมากไป

กว่า 3 ชนิดได้ ผลการทดลองที่นำมาหาความสัมพันธ์จึงต้องจำกัดเพียง 3 จุด และเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับอนุพันธ์ของกรดอะซีติกอีกกลุ่มหนึ่งคือ TFA พบว่า ค่า AC-index ไม่อยู่ในแนวโน้มเดียวกัน ในกรณีนี้ TFA สามารถโอบได้ดีกว่าอนุพันธ์คลอโรต่างๆ มาก แม้ว่าจะมีความเป็นกรดมากกว่า TCA ไม่มากนัก แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพการโอบของกรดนั้น ไม่เพียงแต่ขึ้นกับค่าความแรงของกรดที่โอบเท่านั้น แต่น่าจะต้องขึ้นกับชนิดของกรดที่ใช้ หรือ กล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือ ชนิดของ counter anion ที่มาพร้อมกับกรดนั้นด้วย อย่างไรก็ตาม ควรมีการทดสอบสมบัติการโอบของกรดในกลุ่มเดียวกับ TFA คือ fluoroacetic acid และ difluoroacetic acid เพื่อดูว่าแนวโน้มของกรดกลุ่มนี้จะมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงเช่นเดียวกับกลุ่มของคลอโรหรือไม่

3.2.4 การโอบด้วยอนุพันธ์ของกรดซัลโฟนิก

ในการทดลองใช้ methanesulfonic acid (MSA) ซึ่งเป็นกรดที่แรงกว่า TFA ในการโอบ พบว่า MSA สามารถละลายใน chloroform ได้จำกัด ทำให้ต้องลดปริมาณลงเพื่อให้ได้สารละลายเนื้อเดียวในการวิเคราะห์ อย่างไรก็ตาม ผลการโอบด้วย MSA ในปริมาณ 330 equivalent ของหน่วยไทโอพีน ก็สามารถให้ค่า AC-index ทัดเทียมกับการโอบด้วย TFA ที่ 830 equivalent ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้านี้ว่า กรดที่แรงขึ้นจะโอบได้ดีขึ้น แต่จะเริ่มประสบปัญหาการละลายของกรด ดังเช่นการใช้กรดเปอร์คลอริก ในหัวข้อ 3.2.1 เมื่อเพิ่มปริมาณ MSA เป็น 500 equivalent พบว่าสารละลายยังไม่เข้าสู่สมดุลแม้ว่าจะโอบไปแล้วถึง 1 ชั่วโมงดังแสดงในกราฟการเปลี่ยนแปลงค่า AC-index ภายหลังการเติมกรดในรูปที่ 3.11 ซึ่งค่า AC-index ยังคงสูงขึ้นเรื่อยๆ

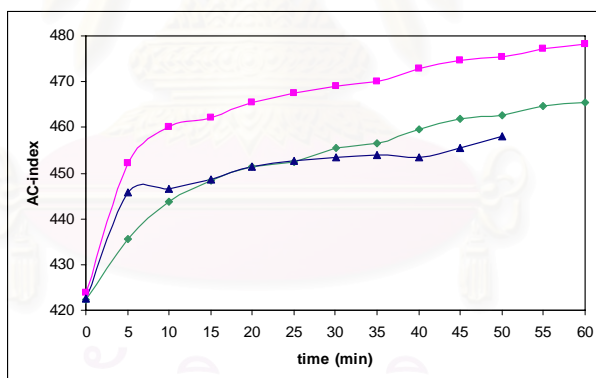


รูปที่ 3.11 ค่า AC-index ของ P3HT ณ เวลาต่างๆ หลังโอบ:

(◇) MSA 0.33×10^3 equivalent; (□) MSA 0.5×10^3 equivalent; (△) TFA 0.83×10^3 equivalent

เมื่อทดลองเปลี่ยนใช้ acetonitrile เป็นตัวทำละลาย โดยคาดว่าจะช่วยให้ MSA ละลายดีขึ้นและโอบได้มากขึ้น แต่ปรากฏว่าค่า AC-index ของสารละลายที่โอบแล้วมีค่าต่ำมากไม่ว่าจะใช้กรดชนิดใดในการโอบ สาเหตุหนึ่งที่เป็นไปได้คือ acetonitrile เป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูง และมีความชื้นปนอยู่ปริมาณหนึ่ง ซึ่งอาจมีผลให้ประสิทธิภาพในการโอบลดลงได้มาก เหตุผลในข้อนี้ เป็นสมมติฐานที่ได้หลังจากได้ผลการทดลองสนับสนุนจากการศึกษาถัดไป

จากการทดลองโอบด้วย *p*-toluenesulfonic acid (TsOH) โดยเริ่มจากใช้สารในรูปแบบที่เป็น monohydrate ตามที่มีจำหน่าย พบว่ากลับให้ค่า AC-index ค่อนข้างน้อย ทัดเทียมกับ TFA เมื่อโอบที่ปริมาณเท่ากัน แม้ว่า TsOH จะเป็นกรดที่แรงกว่า TFA อยู่มาก ผู้วิจัยตั้งสมมติฐานว่า น้ำผลึกที่มีอยู่ใน TsOH อาจส่งผลในการลดความสามารถในการโอบของกรด เช่นเดียวกับการใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วสูงในการทดลองกับ MSA ก่อนหน้านี้ จึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติมอีกชุดหนึ่ง โดยนำผลึกเติมของ TsOH.H₂O ที่ใช้มาอบให้ความร้อนระเหยเอาน้ำผลึกออกจาก TsOH เสียก่อน แล้วจึงเอาตะกอนแห้งที่น้ำหนักคงที่แล้วมาใช้โอบ ในสัดส่วนเดียวกันเพื่อเปรียบเทียบผลของการมีน้ำปนอยู่ต่อสมบัติการโอบของ TsOH พบว่าสามารถเพิ่มค่า AC-index ขึ้นได้ ดังรูปที่ 3.12 ผลการทดลองนี้ จึงสนับสนุนสมมติฐานการลดประสิทธิภาพการโอบของน้ำหรือความชื้น ดังที่กล่าวข้างต้น



รูปที่ 3.12 ค่า AC-index ของ P3HT ณ เวลาต่างๆ หลังโอบด้วย TsOH ที่มีและไม่มีน้ำผลึก เทียบกับ TFA (830 equivalent): (◇) TsOH.H₂O; (□) TsOH anhydrous; (Δ) TFA

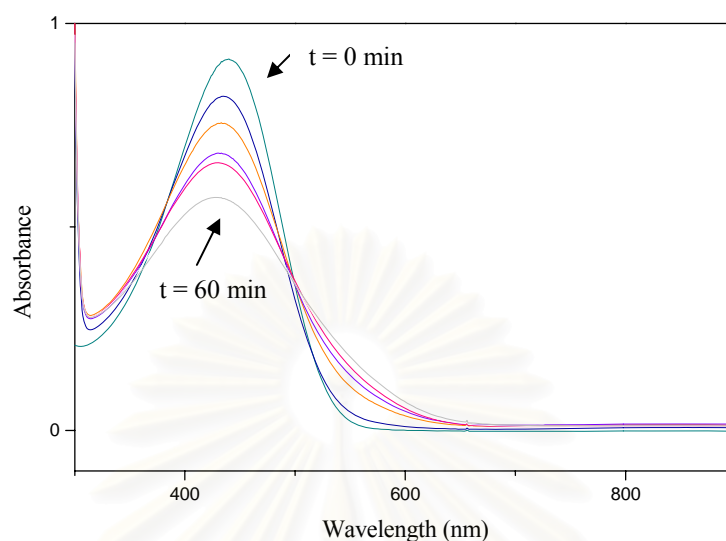
3.3 การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิไทโอเฟน

3.3.1 ออกซิไดซ์ด้วย *m*-Chloroperbenzoic acid (mCPBA)

ในการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิไทโอพีน ตะกอนของพอลิเมอร์จะมีสีเข้มขึ้นเมื่อเติม mCPBA หลังจากนั้น สีของตะกอนจะค่อยๆ อ่อนลงจนไม่มีสี พร้อมกับละลายไปหมดได้ทดลองแยกตะกอนบางส่วนระหว่างที่ทำปฏิกิริยาออกไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR spectroscopy ยังคงพบสัญญาณที่สอดคล้องกับพอลิไทโอพีนอยู่บ้าง รวมทั้งปรากฏสัญญาณอ่อนๆ ที่ 1140 และ 1307 cm^{-1} ซึ่งอาจเป็นผลมาจากหมู่ thienyl S,S-dioxide ที่ต้องการจากการออกซิเดชัน แต่เมื่อนำสิ่งที่เหลืออยู่ภายหลังปฏิกิริยาเสร็จสิ้นและกำจัดตัวทำละลายแล้ว ไปวิเคราะห์ด้วย UV-Visible และ $^1\text{H-NMR}$ ปรากฏว่าไม่มีข้อมูลโครงสร้างที่สอดคล้องกับหน่วยไทโอพีน ไม่ว่าจะวิเคราะห์ด้วยวิธีใด ผู้วิจัยคาดว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่นำไปสู่โครงสร้างที่มีหมู่ thienyl S,S-dioxide ที่ช่วยให้ระบบคอนจูเกชันของพอลิเมอร์ดีขึ้นนั้น อาจเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้นๆ แต่โครงสร้างนี้ไวต่อการออกซิเดชันมาก ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อ (overoxidation) แล้วเกิดการตัดสายพอลิเมอร์กลายเป็นสายสั้นๆ หรือสูญเสียหมู่ไทโอพีนไปทั้งหมดในที่สุด ดังที่ไม่ปรากฏสัญญาณจากการวิเคราะห์ในภายหลัง

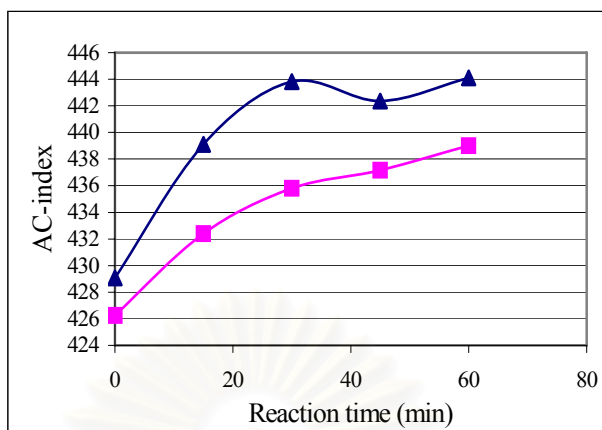
ปฏิกิริยาของ P3HT น่าจะให้ข้อมูลระหว่างปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เพราะสามารถติดตามปฏิกิริยาได้ในสภาวะสารละลาย จากการติดตาม UV-Visible spectra ของสารละลาย P3HT ออกซิไดซ์ด้วย mCPBA ณ เวลาต่างๆ (รูปที่ 3.13) พบว่าความยาวคลื่นเดิมที่ 440 nm ของพอลิไทโอพีนลดลง เกิดเป็นช่วงความยาวคลื่น ที่กว้างขึ้น ครอบคลุมเข้าไปในช่วงความยาวคลื่นที่สูงขึ้นคือ 500-600 nm ผลการทดลองนี้ ทำให้ไม่สามารถมีข้อสรุปของสิ่งที่เกิดขึ้นจากการออกซิเดชันได้ชัดเจน โดยอาจกล่าวได้เพียงว่าโครงสร้างเดิมเกิดการเปลี่ยนแปลงบางส่วน ไปในทิศทางที่น่าจะมีคอนจูเกชันมากขึ้น ซึ่งทำให้มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการโดปด้วยกรดจะเห็นว่า การออกซิเดชันไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นสูงกว่า 800 nm อันเป็นลักษณะของการเกิด polaron ดังที่ปรากฏในการโดปด้วยกรด จึงเป็นไปได้ว่า การออกซิเดชัน โดยเฉพาะในส่วนที่ใช้ mCPBA ไม่มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความยาวคอนจูเกชันของพอลิเมอร์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.13 UV-Visible spectra ของ P3HT ออกซิไดซ์ด้วย mCPBA ณ เวลาต่างๆ

เมื่อทำการคำนวณค่า AC-index ของ UV-Visible spectra ที่ได้ เป็น 2 ช่วง (รูปที่ 3.14) แล้ว plot เทียบกับเวลาของการออกซิเดชัน พบว่า ช่วงระหว่างความยาวคลื่น 310-700 nm ให้ผลที่ชัดเจนนัก อาจเป็นเพราะเป็นช่วงที่แคบเกินไป ไม่ครอบคลุมถึงช่วงของ polaron ที่อาจเกิดขึ้นได้ และมีการดูดกลืนที่ค่าความยาวคลื่นสูงกว่า 800 nm ตามที่เคยปรากฏในการทดลองโดยตัวกรอง เมื่อทดลองเพิ่มช่วงการคำนวณให้กว้างขึ้นเป็น 310-900 nm พบว่าค่า AC-index ขึ้นถึงจุดสูงสุดที่เวลาของการออกซิเดชันประมาณ 30 นาที ก่อนที่จะลดลงแล้วเพิ่มขึ้นอีกในภายหลัง ข้อมูลนี้ แสดงถึงความเป็นไปได้ที่พอลิเมอร์จะถูกออกซิไดซ์จนได้โครงสร้างความยาวคอนจูเกชันมาก ที่อาจจะเป็นโครงสร้างหมู่ thienyl S,S-dioxide ที่เกิดขึ้นได้มาก ณ เวลาประมาณ 30 นาทีของการออกซิเดชัน ก่อนที่จะเกิด overoxidation จนเกิดการตัดสายของพอลิเมอร์ให้สั้นลง หลังจากนั้นพบว่า เมื่อเวลาผ่านไปนานๆ สารละลายเริ่มขุ่นขึ้น และมีการเพิ่มขึ้นของ base line ในสเปกตรัมโดยรวม ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ค่า AC-index เพิ่มขึ้น ในกรณีหลังนี้ พอลิเมอร์น่าจะเกิดการสูญเสียโครงสร้างหลัก จนเกิดเป็นสารที่ไม่ละลายในตัวทำละลายแล้วตกตะกอนออกมา จนทำให้การดูดกลืนแสงโดยรวมลดลงและมี base line absorption สูงขึ้น มากกว่าที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงระบบคอนจูเกชันของพอลิเมอร์

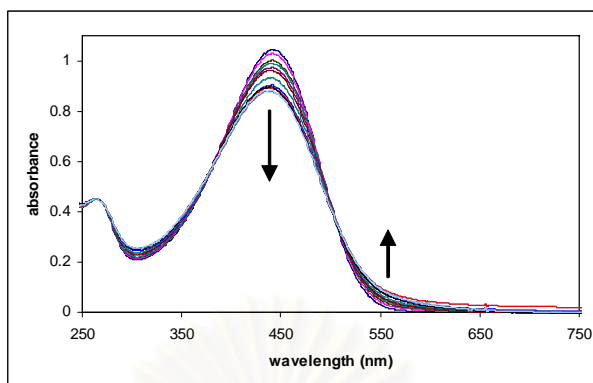


รูปที่ 3.14 ค่า AC-index เมื่อออกซิไดซ์ P3HT ด้วย mCPBA: (■) 310-700 nm; (▲) 310-900 nm

3.3.2 ออกซิไดซ์ด้วย hydrogen peroxide และ TFA

การออกซิเดชันของ P3HT ด้วย H_2O_2/TFA ให้ผลในการทำงานเดียวกันกับ mCPBA (รูปที่ 3.15) แต่เนื่องจากรีเอเจนต์ไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายของพอลิเมอร์ใน chloroform ทำให้ผลการทดลองไม่แน่นอน และไม่เหมือนเดิมเมื่อทำการทดลองซ้ำ ซึ่งปัญหานี้สังเกตจากการ plot ค่า AC-index ที่คำนวณได้จาก UV-Visible spectra ภายหลังจากเติมตัวออกซิไดซ์ ณ เวลาต่างๆ ซึ่งกราฟที่ได้จากการทดลองแต่ละครั้งนั้น ไม่มีความสอดคล้องกันเพียงพอที่จะอธิบายทิศทางของปฏิกิริยาได้ ผู้วิจัยคาดว่า ปัญหาการไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ประกอบกับความซับซ้อนของปฏิกิริยาออกซิเดชันเอง รวมถึงการมีน้ำเข้ามาเกี่ยวข้อง ทำให้มีปัจจัยแทรกซ้อนจำนวนมาก ยากที่จะควบคุม จึงทำให้ผลการทดลองไม่แน่นอน ไม่สามารถที่จะสรุปได้

เมื่อทดลองเปลี่ยนใช้ urea hydrogen peroxide แทนสารละลายของ hydrogen peroxide ในฐานะของตัวออกซิไดซ์ โดยคาดหวังว่าจะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีกว่า แต่ปรากฏว่า UHP ยังคงไม่สามารถละลายได้ใน chloroform ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ใช้ เป็นเหตุให้การออกซิเดชันที่ใช้ปริมาณของ UHP มากๆ ประสบปัญหาเช่นเดียวกับการใช้สารละลาย hydrogen peroxide ข้างต้น และเมื่อพยายามลดปริมาณทั้งพอลิเมอร์และ UHP ลงให้พอจะละลายได้ ของผสมหลังปฏิกิริยาก็เกิดการตกตะกอน การลดความเข้มข้นลงไปอีก ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้ามาก จนไม่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน



รูปที่ 3.15 UV-Visible spectra ของ P3HT ออกซิไดซ์ด้วย H_2O_2/TFA ณ เวลาต่างๆ

3.3.3 ออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิไดซ์อื่นๆ

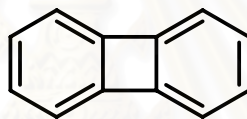
ได้มีการทดลองใช้ตัวออกซิไดซ์อื่นๆ อีกหลายชนิด พบว่า ผลการออกซิเดชันแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่มที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์มากเกินไป จนเกิด overoxidation ในทำนองเดียวกันกับ mCPBA ระบบตัวออกซิไดซ์ในกลุ่มนี้ได้แก่ HNO_3/MSA , $KMnO_4/CuSO_4$ และ Oxone/tetraalkylammonium salts ส่วนอีกกลุ่มหนึ่งไม่ปรากฏการเปลี่ยนแปลงใดๆ กับพอลิเมอร์ ซึ่งระบบตัวออกซิไดซ์ที่ใช้คือ H_2O_2 หรือ UHP ที่ไม่ได้เติมกรด, Amine N-oxides และ dimethyl dioxirane ซึ่งในกลุ่มหลังนี้ อาจเป็นเพราะความสามารถในการออกซิไดซ์อ่อนเกินไป หรือการไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับสารละลายพอลิเมอร์ ที่ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ต้องการ

3.4 การศึกษาปฏิกิริยาเอริลเลชัน

3.4.1 ปฏิกิริยา trapping of benzyne intermediate

จากปฏิกิริยาการเกิด benzyne ที่สร้างจากการสลายตัวของ anthranilic acid โดยใช้รีเอเจนต์คือ isoamylnitrite⁴⁰ เกิดปฏิกิริยา diazotization ซึ่งเปลี่ยนหมู่อะมิโนของสารตั้งต้นให้กลายเป็นหมู่ไดเอโซ ในสภาวะที่มีกรด trifluoroacetic ในปริมาณเล็กน้อย (catalytic amount) ซึ่งหมู่ไดเอโซจะสลายตัวเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ได้ benzyne ที่สามารถแยกออกมา ก่อนที่จะนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับหมู่ไทโอฟีนตามที่วางแผนไว้ ในการทดลองเตรียมสารตัวกลาง benzyne ตามวิธีนี้ พบว่า ได้ตะกอนสีเหลืองของสารประกอบ diazonium carboxylate ตามที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง ภายหลังจากการล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายชนิดใหม่คือ 1,2-dichloroethane แล้วถ่ายตะกอนที่ยังคงมีตัวทำละลายเหลืออยู่บางส่วนนี้ ลงไปในสารละลายของไทโอฟีนใน 1,2-

dichloroethane แล้วคนผสมกันเป็นเวลา 5 นาที สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีแดง และเมื่อให้ความร้อนต่อสารละลาย ตะกอนเดิมที่มีอยู่จะค่อยๆ ละลายไปหมด เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาภายหลัง 3 ชั่วโมง และกำจัดตัวทำละลายออก พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็น biphenylene ที่สนับสนุนโครงสร้างจากข้อมูลใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum (ภาคผนวก) ที่แสดงสัญญาณของโปรตอนทั้งสองชนิดที่ δ 6.6 และ 6.7 ppm สอดคล้องกับข้อมูลของสารนี้ในเอกสารอ้างอิง⁴⁰ โดยมีผลิตภัณฑ์อื่นปนอยู่เพียงเล็กน้อย ผู้วิจัยคาดว่า การเกิด biphenylene มาจากการเข้าทำปฏิกิริยากันเองของ benzyne ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้สังเคราะห์ biphenylene มาแต่เดิม ในกรณีนี้ หากต้องการมิให้ benzyne ทำปฏิกิริยากันเองเสียก่อน อาจต้องสร้าง benzyne ให้เกิดขึ้นช้าๆ เพื่อให้มีปริมาณไม่มากนัก และเพิ่มปริมาณของไทโอฟินให้มากพอ ที่จะเข้าแย่งทำปฏิกิริยาก่อน อย่างไรก็ตาม เมื่อทดลองทิ้งสารละลายของ diazonium carboxylate ที่ผสมกับไทโอฟินที่มากเกินไปเป็นเวลานานๆ ที่อุณหภูมิห้อง โดยหวังว่าจะค่อยๆ เกิด benzyne ขึ้นช้าๆ ตามแผน ผลิตภัณฑ์ที่แยกได้ ก็ยังคงเป็น biphenylene เป็นส่วนใหญ่ โดยมีผลิตภัณฑ์อื่นปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยเช่นเดิม



biphenylene

เมื่อทดลองทำการทดลองในทำนองเดียวกัน แต่เปลี่ยนใช้ P3HT แทนไทโอฟิน จากผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่าได้เพียง biphenylene และ P3HT ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาคืนมา โดยที่ไม่ปรากฏสัญญาณใน $^1\text{H-NMR}$ ของ monosubstituted benzene ที่ต่ออยู่กับ S^+ อะตอมที่คาดว่าจะเกิดขึ้นหากปฏิกิริยาเอริลเลชันประสบผลสำเร็จ และเมื่อทดลองข้ามขั้นตอนการกรองตะกอนออก โดยใส่ P3HT เข้าไปในสารละลายที่กำลังจะเกิดเกลือ diazonium carboxylate และไม่มีการแยกตะกอนออก พบว่า ปฏิกิริยายังคงให้ผลเช่นเดิม ไม่มีสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเกิดขึ้น หรือเกิดขึ้นน้อยมาก จนไม่ปรากฏชัดเจน

นอกเหนือจากการเชื่อมต่อกับ benzyne ของไทโอฟินแล้ว สถานการณ์อีกลักษณะหนึ่งที่เป็นไปได้คือ อาจมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่เสถียร จึงสลายตัวอย่างรวดเร็วในสภาวะการทดลองที่ใช้ ก่อนที่จะถูกวิเคราะห์ ในการพิสูจน์สมมติฐานนี้ ผู้วิจัยได้ดำเนินการทดลองติดตามปฏิกิริยาการสลายตัวของเกลือ diazonium carboxylate ใน UV quartz cell โดยเตรียมสารละลายเจือจางของ diazonium carboxylate ใน 1,2-dichloroethane ใส่ใน UV cell 2 ชุด ที่เหมือนกัน ชุดหนึ่งเติมสารละลาย P3HT แล้วนำทั้งสองชุดไปวัดและวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วงเวลาต่างๆ ผลการทดลองพบว่า ชุดควบคุมที่ไม่มี P3HT เกลือ diazonium

carboxylate ค่อยๆ ทำปฏิกิริยากันเอง ปรากฏช่วงการดูดกลืนแสงของ biphenylene ภายใน 15 นาทีที่อุณหภูมิห้อง โดยที่จะเกิดเร็วและมากขึ้นเมื่อให้ความร้อน ในขณะที่ชุดทดลองที่มี P3HT ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของการดูดกลืนแสงของสารละลาย เหมือนกันกับที่สังเกตได้จากชุดควบคุม ด้วยอัตราเร็วพอๆ กัน และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ กับช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นของ P3HT ซึ่งแสดงให้เห็นว่า P3HT ไม่ว่องไวเพียงพอที่จะแข่งขันกับการทำปฏิกิริยากันเองของ benzyne ได้ จึงเกิดเพียง biphenylene เป็นผลิตภัณฑ์หลัก จากผลการทดลองทั้งหมดนี้ ผู้วิจัยจึงสรุปได้ว่า สารตัวกลาง benzyne ไม่สามารถถูก trap ได้ด้วยซัลเฟอร์อะตอมของอนุพันธ์ไทโอเฟน

3.4.2 ปฏิกิริยากับเกลือ diphenyliodonium

ปฏิกิริยาเอริลเลชันที่ซัลเฟอร์อะตอมบนวงไทโอเฟนโดยใช้เกลือ diphenyliodonium นั้นได้ดัดแปลงมาจากวิธีการในรายงานของ Kitamura และคณะ¹⁹ Diphenyliodonium chloride (DPIC) เป็นรีเอเจนต์ที่เริ่มนำมาใช้ก่อน เพราะสามารถซื้อมาใช้ได้ทันที และมีราคาถูกกว่าเกลือชนิดอื่น แล้วใช้สภาวะตามที่มีรายงานไว้โดยมี $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ในปริมาณ 0.01 equivalent เป็นคะตะลิสต์ อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองกับ 3-hexylthiophene ไม่ปรากฏสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นใน $^1\text{H-NMR}$ ในเบื้องต้นคาดว่า อาจเป็นผลมาจากการมีปริมาณของคลอไรด์แอนไอออนในปริมาณมาก ซึ่งอาจจับกับเกลือคอปเปอร์ ได้เป็น CuCl_2 ที่ไม่ active จึงได้ทดลองเติมเกลือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 1.01 equivalent และทดลองกับทั้ง 3-hexylthiophene และ P3HT ปรากฏว่า มีตะกอนสีเขียวของ CuCl_2 เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก และสร้างปัญหาในการสังเกตปฏิกิริยาและแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่น่าจะเป็นตะกอนของเกลือซัลโฟเนียมปะปนอยู่ ในการทดลองกรองตะกอนทั้งหมดแล้วล้างด้วย DMSO-d_6 ลงในหลอด NMR โดยคาดหวังว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจจะละลายได้ใน DMSO ในขณะที่ตะกอนส่วนใหญ่คือ CuCl_2 ไม่ละลาย ผลการวิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ไม่พบสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ แต่จะพบสัญญาณของ 3-hexylthiophene หรือ P3HT เดิมที่ใช้เป็นสารตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆ นอกจากนี้ เมื่อนำส่วนของของเหลวที่ได้จากการกรองตะกอนออกไปมากำจัดตัวทำละลายแล้วนำ crude ที่ได้มาละลายและวิเคราะห์องค์ประกอบด้วย $^1\text{H-NMR}$ ก็ยังคงได้ผลการวิเคราะห์เป็นเพียงสารตั้งต้นแต่ละชนิดที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเช่นกัน

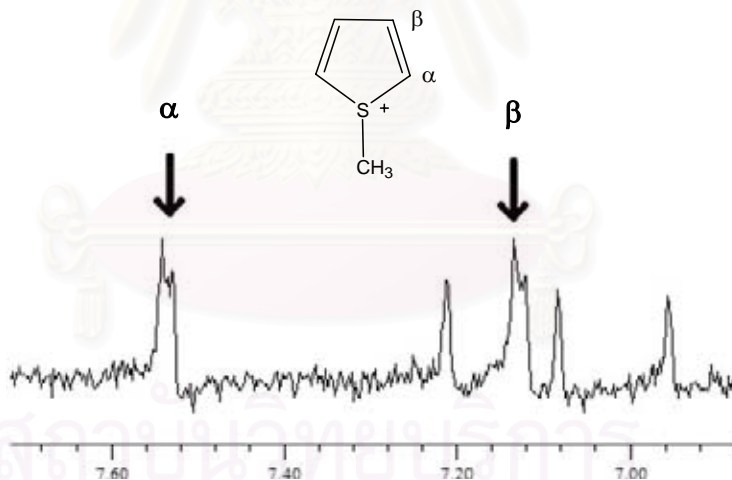
ในการทดลองที่จะติดตามปฏิกิริยาตั้งแต่จุดเริ่มต้น เพื่อตรวจสอบว่า อาจมีการเกิดเกลือ thiophenium ที่ต้องการขึ้นชั่วคราว ที่อาจสลายตัวไปอย่างรวดเร็วก่อนที่จะสามารถแยกแล้วนำมาวิเคราะห์หรือไม่ โดยทำการผสมสารตั้งต้นและรีเอเจนต์ในหลอด NMR แล้วติดตามการเปลี่ยนแปลง spectrum ของของผสมในช่วงเวลาต่างๆ ได้ทำการวิเคราะห์ spectrum ของสารละลายของ DPIC ใน CDCl_3 อย่างเดียว และเมื่อผสมกับ P3HT เข้าไปใหม่ๆ จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จะปรากฏสัญญาณเพิ่มขึ้นในช่วงของวงอะโรมาติก ซึ่งเมื่อนำมาวิเคราะห์เทียบกับโครงสร้างของสารต่างๆที่เป็นไปได้ พบว่าน่าจะเป็น iodobenzene ซึ่งเป็น

ผลิตภัณฑ์ร่วม ที่ได้จากการสลายตัวของเกลือ diphenyliodonium ที่ใช้เป็นรีเอเจนต์ แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นกับสัญญาณของ P3HT เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง มีเพียงสัญญาณของ iodobenzene ที่ชัดเจนมากขึ้นเรื่อยๆ และแม้ว่าจะทดลองให้ความร้อนจนสัญญาณของ DPIC เกิดปฏิกิริยาไปจนหมด ก็ยังคงไม่ปรากฏการเปลี่ยนแปลงกับสารตั้งต้นเช่นเดิม จึงเป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาเอริลเลชันที่ใช้ DPIC เป็นรีเอเจนต์ในลักษณะนี้มีความจำเพาะกับเฉพาะอนุพันธ์ไทโอฟีนบางชนิด หรือภายใต้ภาวะที่มีข้อจำกัดมากที่จะทำให้ได้ผลการสังเคราะห์ตามที่ต้องการ โดยในกรณีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ไม่ประสบผลสำเร็จในการใช้รีเอเจนต์นี้

เมื่อเปลี่ยนใช้ diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate (DPIT) เป็นรีเอเจนต์แทน DPIC ทำปฏิกิริยากับ P3HT พบว่า ไม่เกิดปัญหาการตกตะกอนของคอปเปอร์ และเมื่อเติมอีเทอร์ลงไปในการละลายตามวิธีดั้งเดิมที่รายงานไว้ จะได้ตะกอนสีน้ำตาลออกมา อย่างไรก็ตามเมื่อกรองแยกตะกอนนี้ออกมา กลับไม่สามารถที่จะหาตัวทำละลายใดๆ ที่จะละลายตะกอนกลับเป็นสารละลายได้อีก จึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ด้วยวิธี NMR spectroscopy ได้ ในขณะที่ crude ที่ได้จากส่วนของสารละลายที่กรองแยกตะกอนแล้วกำจัดตัวทำละลายออก ไม่ปรากฏสัญญาณที่คาดว่าจะสอดคล้องกับผลิตภัณฑ์ มีเพียงสัญญาณของ P3HT ตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา จึงมีความเป็นไปได้ว่า หากมีผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเกิดขึ้น น่าจะปนอยู่ในส่วนของตะกอน การวิเคราะห์ตะกอนด้วยเทคนิค IR spectroscopy (รูปที่ 6.7 ภาคผนวก) แสดงถึงข้อมูลของโครงสร้างหลักของพอลิเมอร์อันได้แก่ aliphatic C-H stretching ของหมู่ hexyl, C=C stretching ของหมู่อะโรมาติก ที่ไม่อาจบอกได้ว่าเป็นของวงไทโอฟีนเองหรือวง phenyl ที่เพิ่มเข้าไปในกรณีที่มีการเอริลเลชันเกิดขึ้นจริง และเมื่อวิเคราะห์ตะกอนโดยใช้ solid state UV-Visible spectroscopy จะพบ bathochromic shift ของช่วงการดูดกลืนคลื่นแสงสูงสุด (λ_{max}) ของพอลิเมอร์จากเดิมที่ 395 nm เป็น 415 nm และพบการดูดกลืนแสงเพิ่มเติมที่ 695 nm ที่สอดคล้องกับที่ปรากฏในพอลิเมอร์ที่ถูกโคป ผลการวิเคราะห์ในส่วนนี้ แม้ว่าจะไม่สามารถยืนยันโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเอริลเลชันบน P3HT ได้อย่างชัดเจนแน่นอน แต่ก็ยังมีข้อมูลที่พอจะกล่าวได้ว่า P3HT เกิดปฏิกิริยากับรีเอเจนต์นี้ได้ตะกอนของสารใหม่ที่มีสมบัติแตกต่างไปจากเดิม ยังคงมีบางส่วนโครงสร้างเดิมเหลืออยู่ และมีสมบัติโดยรวมที่ใกล้เคียงกับที่คาดว่าจะได้จากพอลิเมอร์ที่ทำเอริลเลชันได้สำเร็จ อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปัญหาในการละลาย และการทำปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ให้ผลการสังเคราะห์ที่ไม่เหมือนกันทุกครั้ง ได้ปริมาณตะกอนค่อนข้างน้อย และมีปริมาณไม่แน่นอน โดยในบางครั้งอาจไม่ได้ตะกอนออกมาเลย เมื่อประกอบกับราคาของรีเอเจนต์ที่ค่อนข้างแพง จึงทำให้ผู้วิจัยประสบปัญหาในการสังเคราะห์ที่จะดำเนินการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ เพิ่มเติม และยังทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ ซึ่งแม้ว่าจะทราบว่าเป็นสารที่ต้องการภายหลังการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ ก็จะเป็นไปได้ยากที่จะพัฒนาต่อเนื่องขึ้นเป็นวัสดุที่เป็นประโยชน์ตามที่คาดไว้

3.5 การศึกษาปฏิกิริยาเมทิลเลชัน

ปฏิกิริยาเมทิลเลชันบนไทโอเฟน ใช้วิธีการที่มีรายงานไว้โดย Acheson และคณะ⁴² โดยใช้เกลือซิลเวอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการทดลองที่ใช้ methyl iodide เป็นรีเอเจนต์ และ 1,2-dichloroethane เป็นตัวทำละลาย ได้ตะกอนสีเหลืองซึ่งคาดว่าเป็นตะกอนของซิลเวอร์ไอโอไดด์ ที่อาจปนอยู่กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นเกลือ thiophenium เมื่อกรองแล้วนำตะกอนทั้งหมดมาล้างด้วยตัวทำละลายหลายๆ ครั้งเพื่อกำจัดสารตั้งต้นที่เหลือ แล้วพยายามสกัดอะซาสที่ละลายได้ออกจากตะกอนของซิลเวอร์ไอโอไดด์ด้วย DMSO-d₆ ลงในหลอด NMR แล้ววิเคราะห์พบว่า ปรากฏสัญญาณใน ¹H-NMR spectrum ที่สอดคล้องกับโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ ที่มาจากปฏิกิริยาเมทิลเลชันของไทโอเฟน นั่นคือสัญญาณของ α และ β โปรตอนของวง thiophenium ที่ δ 7.5 และ 7.1 ppm (รูปที่ 3.16, ส่วนของ ¹H-NMR spectrum ทั้งหมด แสดงไว้ในภาคผนวก) ส่วนสัญญาณของเมทิลโปรตอนถูกบดบังด้วยสัญญาณขนาดใหญ่ของ methyl iodide รีเอเจนต์ ที่ยังเหลืออยู่ในปริมาณมาก ตำแหน่งสัญญาณโปรตอนของวง thiophenium ที่พบนี้ สอดคล้องกับที่เคยมีรายงานการสังเคราะห์สารนี้ในเอกสารอ้างอิง⁴²



รูปที่ 3.16 แสดงบางส่วนของ ¹H-NMR spectrum ของไทโอเฟนที่ถูกเมทิลเลชัน

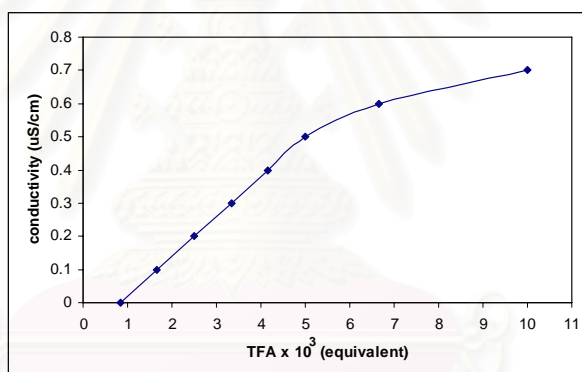
ปฏิกิริยาเมทิลเลชันบน P3HT ในทำนองเดียวกัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีเขียวยอ่อนแกมน้ำตาล ตะกอนนี้ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ทำให้ประสบปัญหาการวิเคราะห์โครงสร้างในลักษณะเดียวกับที่เคยพบในปฏิกิริยาเอริลเลชัน ผลการติดตามปฏิกิริยาโดยตรงในหลอด NMR ที่ใช้ methyl iodide หรือ dimethyl sulphate เป็นรีเอเจนต์ ไม่ปรากฏการเปลี่ยนแปลงใดๆ ในส่วน

ของสัญญาณของ P3HT เช่นเดียวกับที่ได้จากการทดลองกับปฏิกิริยาเอริลเลชันก่อนหน้านี้ อย่างไรก็ตาม ยังมีโอกาสที่เป็นไปได้ว่า มีปฏิกิริยาเมทิลเลชันบนพอลิเมอร์เกิดขึ้น โดยในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย จะยังไม่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนนัก แต่เมื่อเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความสามารถในการละลายลดลง จึงตกตะกอนออกมาจากสารละลายและไม่ปรากฏสัญญาณใน NMR spectrum ที่วัดได้

3.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า

3.6.1 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT

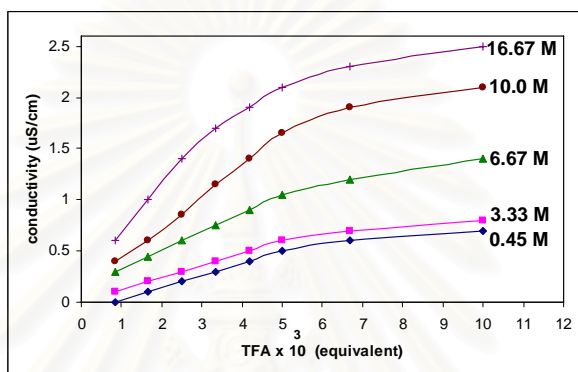
จากการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายของ P3HT ในคลอโรฟอร์ม ที่โดปด้วยกรด TFA ปริมาณต่างๆ ตามตารางที่ 2.2 ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT 0.45 mM โดปด้วยกรด TFA ปริมาณต่างๆ

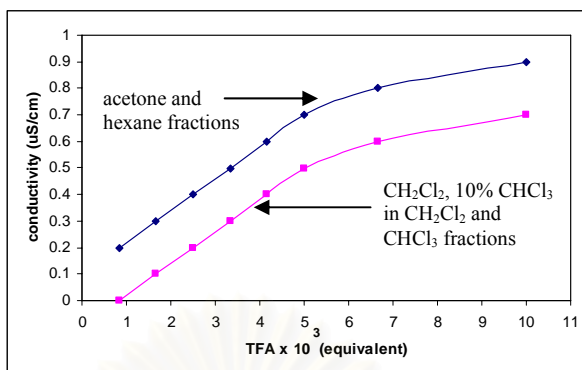
ลักษณะของเส้นกราฟในรูปที่ 3.17 มีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการเปลี่ยนแปลงค่า AC-index ที่ได้จากการศึกษาการโดปด้วย TFA ที่ equivalent พอๆ กัน แต่ต่างกันที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ (รูปที่ 3.8) ทั้งสมบัติเชิงแสง (จากค่า AC-index) และเชิงไฟฟ้า (จากค่าการนำไฟฟ้า) มีแนวโน้มที่จะเข้าถึงจุดอิ่มตัว หรือมีอัตราการเพิ่มที่ลดลง ที่ประมาณ $5-6 \times 10^3$ equivalent ของกรด TFA ที่เติม ซึ่งสนับสนุนความเป็นไปได้ ที่สมบัติจากการวิเคราะห์สองประการนี้จะมีความสัมพันธ์ไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งล้วนเกิดจากผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง conjugation ของพันธะคู่ในสายพอลิเมอร์

และเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ให้มากขึ้น อยู่ใน ช่วง 0.45-16.67 M พบว่า P3HT โดปด้วยกรด TFA ในปริมาณที่ระบุตามตาราง 2.2 จะให้ค่า การนำไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 3.18 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย จะเพิ่มขึ้นตาม ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ตามความคาดหมาย ซึ่งสนับสนุนว่าเมื่อพอลิเมอร์ที่โดปแล้วมีปริมาณ มากขึ้น ก็จะทำหน้าที่เป็นสารนำพาอิเล็กตรอน ที่จะทำให้การนำไฟฟ้าของสารละลายเพิ่มขึ้นตาม ไปด้วย



รูปที่ 3.18 ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT ที่ความเข้มข้น 0.45-16.67 M โดปด้วยกรด TFA ปริมาณต่างๆ

เมื่อนำสารละลาย P3HT ที่ผ่านการสกัดแยกออกเป็นส่วนใหญ่ๆ ด้วยตัวทำละลาย 5 ระบบ ตามวิธีการในหัวข้อ 2.1.3 มาทำการวัดค่าการนำไฟฟ้า จะได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.19 โดยที่ส่วนสกัดจากอะซิโตน และเฮกเซน จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงทัดเทียมกัน และมากกว่า ส่วนสกัดที่เหลือ ซึ่งคาดว่าเป็นเพราะส่วนสกัดสองส่วนนี้มีพอลิเมอร์ที่มีขนาดของสายสั้นๆ เป็นส่วนใหญ่ ที่ความเข้มข้นของหน่วยย่อยไทโอฟินเดียวกันตามการทดลอง ก็จะทำให้มีจำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ต่อหน่วยปริมาตรมากกว่า จึงมีปริมาณของโมเลกุลที่ทำหน้าที่ในการส่งผ่าน อิเล็กตรอนมากกว่าซึ่งนำไปสู่ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม การที่ค่าการนำไฟฟ้าของส่วน สกัดทั้งหมดแยกออกเป็น 2 กลุ่มที่มีค่าใกล้เคียงกัน แทนที่จะค่อยๆ เปลี่ยนแปลงตามขนาดของ โมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นยังไม่สามารถอธิบายเหตุผลได้ชัดเจน



รูปที่ 3.19 ค่าการนำไฟฟ้าของส่วนสกัดทั้ง 5 ส่วน ของสารละลาย P3HT โดปด้วยกรด TFA ปริมาณต่างๆ

3.6.2 การวัดค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film

คอนจูเกตพอลิเมอร์ที่โดปด้วยไอของไอโอดีน เป็นวิธีที่นิยมใช้มากเพราะง่ายและสะดวกรวดเร็วในการได้มาซึ่งพอลิเมอร์ที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่สูง แต่วิธีนี้มีข้อจำกัดที่เป็นการโดปเฉพาะที่พื้นผิวของพอลิเมอร์ที่มีโอกาสสัมผัสกับไอของไอโอดีน และไอโอดีนที่โดปเข้าไปแล้ว ก็สามารถที่จะระเหยออกไปจากพื้นผิวได้ช้าๆ เป็นเหตุให้ค่าการนำไฟฟ้าไม่แน่นอน และจะค่อยๆ ลดลงเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ ผู้วิจัยได้ทดสอบผลการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้และให้ผลสอดคล้องตามที่คาดไว้ดังแสดงในตารางที่ 3.9

ในการทดลองโดป P3HT film ด้วยกรด ได้เลือกใช้กรด trichloroacetic acid (TCA) เนื่องจากมีจุดเดือดสูง เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง และสามารถโดปรวมกับสารละลายพอลิเมอร์ได้ เป็นสารละลายเนื้อเดียว การโดปด้วยกรดในสารละลายก่อนการเตรียมฟิล์ม จะมีข้อได้เปรียบเหนือการโดปด้วยไอของไอโอดีนตรงที่มีการเสถียรและอยู่ตัวของสารโดปมากกว่า เพราะเป็นการโดปเข้าไปในสายพอลิเมอร์ทุกส่วน ไม่เป็นเพียงเฉพาะพื้นผิว จึงไม่น่าจะมีการสูญเสียดังกล่าวเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ และด้วยเหตุนี้เอง ปริมาณการโดปต่อหน่วยพอลิเมอร์ก็น่าจะสูงกว่าด้วย ผลการทดลองวัดค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film โดปด้วยกรด TCA แสดงไว้ในตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.9 การลดลงของค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film ที่โดนด้วยไอของไอโอดีน แล้วนำออกจาก chamber มาทิ้งไว้ในอากาศ

Entry	Sample	Keep out of chamber (h)	Thickness (μm)	Conductivity (S/cm)
1	P3HT film	-	10	7.25×10^{-7}
2 ⁴⁶	random P3HT film doped with I ₂	N/A	N/A	10
3 ⁴⁶	regular P3HT film doped with I ₂	N/A	N/A	1,350
4	P3HT film doped with I ₂ for 24 hr	4	10	5,190
5	P3HT film doped with I ₂ for 24 hr	5	10	2,160
6	P3HT film doped with I ₂ for 24 hr	6	10	1,920
7	P3HT film doped with I ₂ for 24 hr	7	10	423

N/A = ไม่มีข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง⁴⁶

ตารางที่ 3.10 ค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film เตรียมจากสารละลายความเข้มข้น 120 μmol โดปด้วยกรด TCA ปริมาณต่างๆ

Entry	TCA (μmol)	Thickness (μm)	Conductivity (S/cm)
1	30	26	237
2	60	50	345
3	120	70	411
4	240	40	1,862

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าการนำไฟฟ้าของ P3HT film เพิ่มขึ้นตามปริมาณของกรด TCA ที่เติม โดยที่สามารถเพิ่มปริมาณกรดได้มากถึง 2 เท่าของความเข้มข้นของพอลิเมอร์

และให้ค่าการนำไฟฟ้าที่มากกว่า regioregular P3HT ที่โดปด้วยไอโอดีน⁴⁶ (ตารางที่ 3.9, Entry 3) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สำหรับ P3HT การโดปด้วยกรดอินทรีย์ดังเช่น TCA มีแนวโน้มที่จะมีประสิทธิภาพมากกว่าการโดปด้วยไอของไอโอดีนตามวิธีดั้งเดิม

สำหรับพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยวิธีอื่นๆ หรือผ่านการศึกษาทดลองในระบบอื่นๆ ไม่ได้นำมาวัดค่าการนำไฟฟ้าทั้งหมด เนื่องจากเหตุผลข้อจำกัดหลายประการ เช่น พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลาย บางระบบอาจละลายได้แต่เตรียมขึ้นเป็นฟิล์มไม่ได้ หรืออาจมีความเสถียรต่ำ ทำให้ไม่สามารถนำไปวัดได้ทันเวลา บางชนิดให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่แน่นอนมีการเปลี่ยนแปลงสูงมากจนไม่สามารถสรุปผลได้ และสุดท้ายในบางกรณี ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณน้อยมากจนไม่สามารถเตรียมได้เพียงพอที่จะนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4. บทสรุป

4.1 การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินและอนุพันธ์

พอลิไทโอฟิน สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Oxidative coupling ด้วย FeCl_3 โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้สัดส่วนสารตั้งต้น thiophene: FeCl_3 เท่ากับ 3:4 และใช้ dichloromethane เป็นตัวทำละลาย ทำปฏิกิริยาที่ 0°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วตามด้วยปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 91.9% เป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้มที่ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ซึ่งได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์นี้ด้วยเทคนิค IR spectroscopy ให้ผลการวิเคราะห์ที่อยู่ในเกณฑ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลในรายงานการวิจัยที่เคยมีผู้ทำไว้แล้ว

พอลิ(3-เฮกซิลไทโอฟิน) หรือ P3HT สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Oxidative coupling ด้วย FeCl_3 เช่นกัน โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้สัดส่วนสารตั้งต้น 3-hexylthiophene: FeCl_3 เท่ากับ 3:9 หรือ 1:3 และใช้ dichloromethane เป็นตัวทำละลาย ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 94.0% เป็นของแข็งเหนียวเหมือนยางสีน้ำตาลเข้มจนถึงดำ ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด ได้วิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค IR, UV-Visible และ $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ให้ผลสอดคล้องกับข้อมูลในรายงานการวิจัยที่เคยมีผู้ทำไว้แล้ว จากการศึกษาศักยภาพต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ พบว่า สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ต่อรีเอเจนต์ ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงต่อ %HT และค่า λ_{max} ของพอลิเมอร์ แต่มีผลต่อมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ โดยที่อุณหภูมิห้อง สัดส่วนที่ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลมากที่สุดคือ 3:9 ในการศึกษาผลของอุณหภูมิพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำ มีแนวโน้มที่จะได้มวลโมเลกุลของพอลิเมอร์มากกว่า และมี %HT สูงกว่าด้วย แต่ปฏิกิริยาจะเกิดช้าลงมากจนทำให้มีปริมาณผลิตภัณฑ์น้อยเมื่อจำกัดเวลาในการทำปฏิกิริยา

P3HT สามารถสกัดแยกออกเป็นส่วนใหญ่ๆ ได้ 5 ส่วน ด้วยการสกัดด้วยตัวทำละลาย 5 ระบบ โดยแต่ละส่วนมีมวลโมเลกุลเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามลำดับของการสกัดและความสามารถในการละลายที่ลดลง การวิเคราะห์สมบัติของสารสกัดแต่ละส่วนด้วยเทคนิค UV-Visible และ $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ได้ค่า λ_{max} และ %HT ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกตามค่ามวลโมเลกุลเฉลี่ยของสารสกัดแต่ละส่วน แล้วค่อนข้างคงที่ในช่วงหลัง ซึ่งเมื่อคำนวณค่า AC-index ของสารละลายแต่ละส่วน จะได้ผลการเปลี่ยนแปลงในทำนองเดียวกันกับ λ_{max} และ %HT ซึ่งแสดงถึงพื้นฐานความสัมพันธ์ของตัวชี้วัดเหล่านี้ที่สอดคล้องไปในทางเดียวกัน ที่จะเป็นข้อมูลสะท้อนถึงโครงสร้างคอนจูเกชันของพอลิเมอร์

4.2 การโคปอนุพันธ์พอลิไทโอพีนด้วยกรด

เมื่อโคป P3HT ด้วยกรด โดยส่วนใหญ่จะเกิดการดูดกลืนแสง UV-Visible ในช่วงความยาวคลื่นสูงมากขึ้น ในกรณีของกรดเปอร์คลอริกที่ใช้สัดส่วนของกรดน้อยๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงช้าๆ และเกิดการตกตะกอนของพอลิเมอร์ที่โคปแล้ว และเมื่อใช้กรด TFA ที่เป็นกรดอ่อนกว่า จะต้องใช้ปริมาณกรดมาก โดยเข้าสู่ค่าการดูดกลืนสูงสุดเมื่อเติมกรดประมาณ 6500-7000 equivalent ของปริมาณหน่วยไทโอพีน แต่มีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงของ UV-Visible spectrum คล้ายคลึงกันกับการใช้กรดเปอร์คลอริก และให้ค่า AC-index ที่คำนวณได้สอดคล้องกันกับการเปลี่ยนแปลงของ spectrum

ในกลุ่มของอนุพันธ์คลอโรของกรดอะซีติก ต้องมีหมู่คลอโร 2 หรือ 3 หมู่จึงจะเป็นกรดที่แก่เพียงพอที่จะโคป P3HT และเมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงใน UV-Visible spectrum มาคำนวณค่า AC-index แล้วเลือกค่าที่เป็นตัวแทนของการโคปเมื่อเข้าสู่สมดุลมาเทียบกับค่า pK_a ของกรด พบว่าการเปลี่ยนแปลงค่า AC-index สัมพันธ์โดยตรงกับความแรงของกรดที่เป็นอนุพันธ์ในกลุ่มเดียวกันในที่นี้คืออนุพันธ์คลอโร

สำหรับอนุพันธ์ของกรดซัลโฟนิก พบว่าสามารถโคปพอลิเมอร์โดยใช้ปริมาณของกรดน้อยกว่าอนุพันธ์ของกรดอะซีติก แต่ใช้เวลาเข้าสู่สมดุลนานกว่า และพบว่าตัวทำละลายมีขี้ หรือ น้ำ ผลึกที่มากับกรด จะมีผลในการลดประสิทธิภาพการโคปพอลิเมอร์ได้

4.3 การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน

การออกซิไดซ์พอลิไทโอพีนด้วย mCPBA ไม่ประสบผลสำเร็จเท่าใดนัก เนื่องจากความว่องไวต่อปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ และปัญหาการละลายของพอลิเมอร์ ที่ทำให้ไม่สามารถติดตามปฏิกิริยาได้สะดวก ปฏิกิริยาของ P3HT ให้ผลคล้ายคลึงกัน แต่มีข้อมูลเพิ่มเติมจากการคำนวณค่า AC-index ที่มีความเป็นไปได้ที่จะได้โครงสร้าง thienyl S,S-dioxide ที่ต้องการ แต่ยังคงประสบปัญหาการเกิด overoxidation ภายใต้สภาวะที่ใช้ การใช้สารละลายของ hydrogen peroxide เกิดปัญหาการไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ของสารละลายพอลิเมอร์กับตัวออกซิไดซ์ที่ละลายอยู่ในน้ำ เป็นเหตุให้ผลการทดลองไม่แน่นอนและควบคุมได้ยาก urea hydrogen peroxide ก็สามารถละลายได้น้อย เกินกว่าที่จะสังเกตผลการทำปฏิกิริยาได้อย่างชัดเจน ในขณะที่การออกซิเดชันด้วยระบบอื่นๆ บางกรณีประสบปัญหาแรกคือ รีเอเจนต์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงเกินไปจนเกิด overoxidation และบางกรณีไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ กับพอลิเมอร์ ซึ่งอาจเนื่องมาจากรีเอเจนต์อ่อนเกินไป หรือประสบปัญหาการละลาย เช่นเดียวกับตัวออกซิไดซ์ในกลุ่ม peroxide ดังที่กล่าวแล้วข้างต้น จึงทำให้ผลการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไม่สามารถสรุปผลได้อย่างชัดเจน

4.4 การศึกษาปฏิกิริยาเอริลเลชัน

ในการทดลองใช้ปฏิกิริยา trap benzyne intermediate ด้วยไทโอพีน หรือ P3HT พบว่า สารประกอบไทโอพีนทั้งสอง ไม่ว่องไวเพียงพอที่จะ trap benzyne ได้ จึงพบผลิตภัณฑ์ที่มาจาก การทำปฏิกิริยากันเองของ benzyne เท่านั้น ส่วนปฏิกิริยาที่ใช้เกลือ diphenyliodonium chloride ประสบปัญหาการรบกวนของตะกอน CuCl_2 ที่เกิดขึ้นมาจากการทำปฏิกิริยากันเองของรีเอเจนต์ แต่ พบผลิตภัณฑ์ iodobenzene ที่อาจมาจากการเกิดปฏิกิริยาที่คาดไว้ เมื่อเปลี่ยนรีเอเจนต์เป็นเกลือ diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate สามารถแก้ปัญหาการรบกวนของตะกอนของคอปเปอร์ได้ และได้ผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่เป็นของแข็งสีน้ำตาล แต่ของแข็งที่ได้นี้ ไม่สามารถละลายได้ใน ตัวทำละลายใดๆ จึงทำให้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างได้จำกัด ข้อมูลเท่าที่ได้จาก IR และ UV-Visible spectroscopy แม้ว่าจะมีแนวโน้มสนับสนุนโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น แต่ไม่เพียงพอที่จะทำให้สรุปได้ว่าเกิดปฏิกิริยาเอริลเลชันตามที่ต้องการ

4.5 การศึกษาปฏิกิริยาเมทิลเลชัน

ปฏิกิริยาเมทิลเลชัน ให้ผลการทดลองที่ชัดเจนกว่าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาเอริลเลชัน ข้างต้น ในกรณีที่ใช้ไทโอพีนเป็นสารตั้งต้น โดยสามารถสังเคราะห์ได้ผลิตภัณฑ์ ที่ให้ผลการ วิเคราะห์จาก NMR spectroscopy ที่สนับสนุนว่ามาจากการเกิดปฏิกิริยาตามต้องการ และ สอดคล้องกับข้อมูลการสังเคราะห์ในเอกสารอ้างอิง อย่างไรก็ตาม เมื่อทำปฏิกิริยาในทำนอง เดียวกันกับ P3HT ไม่ว่าจะใช้ methylating agent เป็น methyl iodide หรือ dimethyl sulfate พบว่าประสบปัญหาเดิมดังเช่นปฏิกิริยาเอริลเลชัน คือปัญหาการไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ของ ผลิตภัณฑ์ ซึ่งอาจเป็นสมบัติเฉพาะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกลุ่มปฏิกิริยาเหล่านี้ จึงทำให้ไม่สามารถ สรุปผลสำเร็จของปฏิกิริยาบนพอลิเมอร์ได้

4.6 การวัดค่าการนำไฟฟ้า

ในการศึกษาการนำไฟฟ้าของสารละลาย P3HT โดยใช้ระบบการโด้ปด้วย TFA เป็น ต้นแบบ พบว่า การเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าตามปริมาณกรดที่โด้ป สอดคล้องกับการ เปลี่ยนแปลงค่า AC-index ของพอลิเมอร์ ซึ่งสนับสนุนความเป็นไปได้ ที่จะติดตามการเปลี่ยนแปลง ค่า AC-index ของพอลิเมอร์ที่ติดตามได้ง่ายและรวดเร็ว แทนการวัดการนำไฟฟ้าโดยตรง นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์ที่มีขนาด โมเลกุลเล็กกว่า จะมีแนวโน้มที่จะให้ค่าการนำไฟฟ้ามากกว่าในสารละลาย เพราะมีจำนวนของ

โมเลกุลพอลิเมอร์ต่อหน่วยปริมาณมากกว่า เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารละลายที่มีจำนวนของหน่วยมอโนเมอร์เท่ากัน

สำหรับการวัดค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม P3HT ที่โดปด้วยไอของไอโอดีน พบปัญหาการสูญเสียไอโอดีนเมื่อนำพอลิเมอร์ที่โดปแล้ววางทิ้งไว้ในอากาศ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าไม่แน่นอนขึ้นกับระยะเวลาที่มีการสูญเสียไอโอดีนออกไป เป็นการยากต่อการใช้ระบบการโดปด้วยไอของไอโอดีนนี้ ในการติดตามผลการเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์จากปัจจัยต่างๆ ในขณะที่เมื่อทดลองใช้กรด TCA ในการโดป P3HT ก่อนการเตรียมฟิล์ม พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าคงที่และแน่นอนกว่า และสามารถเพิ่มปริมาณของกรดได้มาก โดยมีค่าการนำไฟฟ้ามากขึ้นด้วย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5. เอกสารอ้างอิง

1. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
2. Hall, N. *Chem. Commun.* **2003**, 1.
3. Nalwa, H. S., ed. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons: Chichester, 1997, Vol. II.
4. Mullekom, H. A. M. van *The Chemistry of High and Low Bond Gap π -Conjugated Polymers*; Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, the Netherlands, 2000.
5. Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 621.
6. Leclerc, M. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1491.
7. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
8. Meng, H.; Perepichka, D. F.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 658-661.
9. Meng, H.; Perepichka, D. F.; Bendikov, M.; Wudl, F.; Pan, G. Z.; Yu, W.; Dong, W.; Brown, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15151-15162.
10. Heeger, A. J. *Synth. Met.* **2002**, 125, 23.
11. Wudl, F.; Kobayashi, N.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3381.
12. Brédas, J. L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 4673.
13. Barbarella, G.; Favaretto, L.; Zambianchi, M.; Pudova, O.; Arbizzani, C.; Bongini, A.; Mastragostino, M. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 551.
14. Barbarella, G.; Pudova, O.; Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1742.
15. Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Antolini, L.; Pudova, O.; Bongini, A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5497.
16. Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Arbizzani, C.; Bongini, A.; Mastragostino, M. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2533.
17. Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Soavi, F. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2273.
18. Hashmall, J. A.; Horak, V.; Khoo, L. E.; Quicksall, C. O.; Sun, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 289.

19. Kitamura, T.; Yamane, M.; Zhang, B.-X.; Fujiwara, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1215.
20. Sala, F. D.; Heinze, H. H.; Görling, A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 343.
21. Daminelli, G.; Widany, J.; Di Carlo, A.; Lugli, P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4919.
22. Pouzet, P.; Erdelmeier, I.; Ginderow, D.; Moron, J.-P.; Dansette, P.; Mansuy, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 473.
23. Nakayama, J.; Yu, T.; Sugihara, Y.; Ishii, A. *Chem. Lett.* **1997**, 499.
24. Nakayama, J.; Nagasawa, H.; Sugihara, Y.; Ishii, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9077.
25. Treiber, A.; Dansette, P. M.; Amri, H. E.; Girault, J.-P.; Ginderow, D.; Moron, J.-P.; Mansuy, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1565.
26. Bender, P. H.; Reinhoudt, D. N.; Trompenaars, W. P. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Gronowitz, S., ed.; Wiley: New York, 1985, Vol. 44, p 713.
27. Kitamura, T.; Yamane, M.; Furuki, R.; Taniguchi, H.; Shiro, M. *Chem. Lett.* **1993**, 1703.
28. Kitamura, T.; Yamane, M.; Zhang, B.-X.; Fujiwara, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1215.
29. Kitamura, T.; Zhang, B.-X.; Fujiwara, Y. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 731.
30. Reinecke, M. G.; Del Mazza, D.; Obeng, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 70.
31. Birge, R. R., ed. *Molecular and Biomolecular Electronics* American Chemical Society: Washington, D.C., 1994.
32. Blythe, T.; Bloor, D. *Electrical Properties of Polymers*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
33. Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 299.
34. Tepveera, K. *Synthesis and Electronic Properties of Polythiophene Containing Thienyl S,S-Dioxide Units*; M.S. Thesis, Chulalongkorn University, 2003.
35. The Aldrich Library of FT-IR Spectra; Aldrich: Milwaukee, 1997, 2, 3466.
36. Holdcroft, S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4834.
37. Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M.; Chrzaszcz, R.; Pielichowski, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5051.

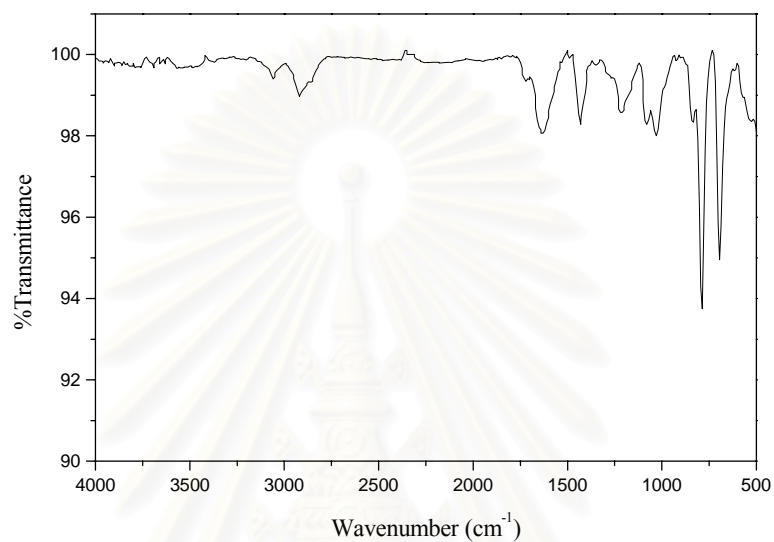
38. Bannarukkul, W. *Effects of Doping Agents on Optical and Conductive Properties of Poly(3-Hexylthiophene)*; M.S. Thesis, Chulalongkorn University, 2005.
39. Mock, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7610.
40. Logullo, F. M.; Seitz, A. H.; Friedman, L. *Org. Syntheses*, Coll. Vol. 5; Baumgarten, H. E., ed.; John Wiley and Sons: New York, 1973, p 54.
41. Hogeveen, H; Kellogg, R. M.; Kuindersma, K. A. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 3929-3932.
42. Acheson, R. M.; Harrison, D. R. *J. Chem. Soc.* **1970**, 1764–1784.
43. Dean, J. A. *Analytical Chemistry Handbook*; McGraw-Hill: New York, 1995.
44. Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1943.
45. Albert, A.; Serjeant, E. P. *The Determination of Ionization Constants: A Laboratory Manual*, 3rd ed.; Chapman and Hall: New York, 1984.



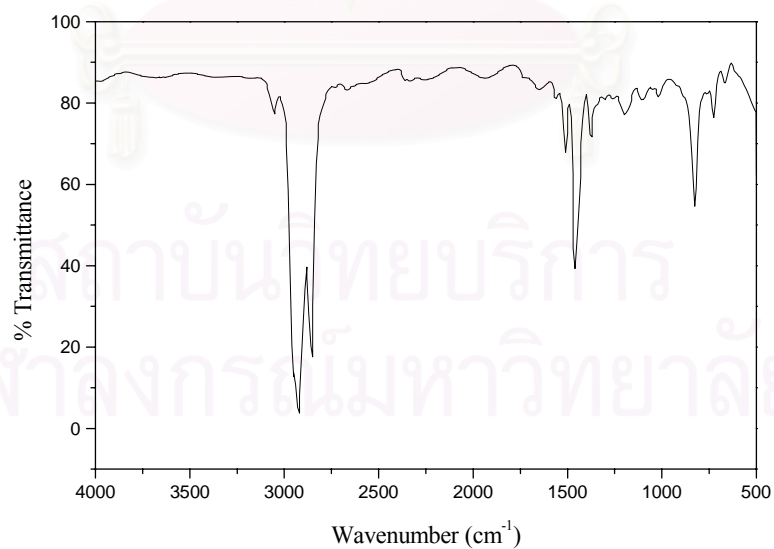
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. ภาคผนวก

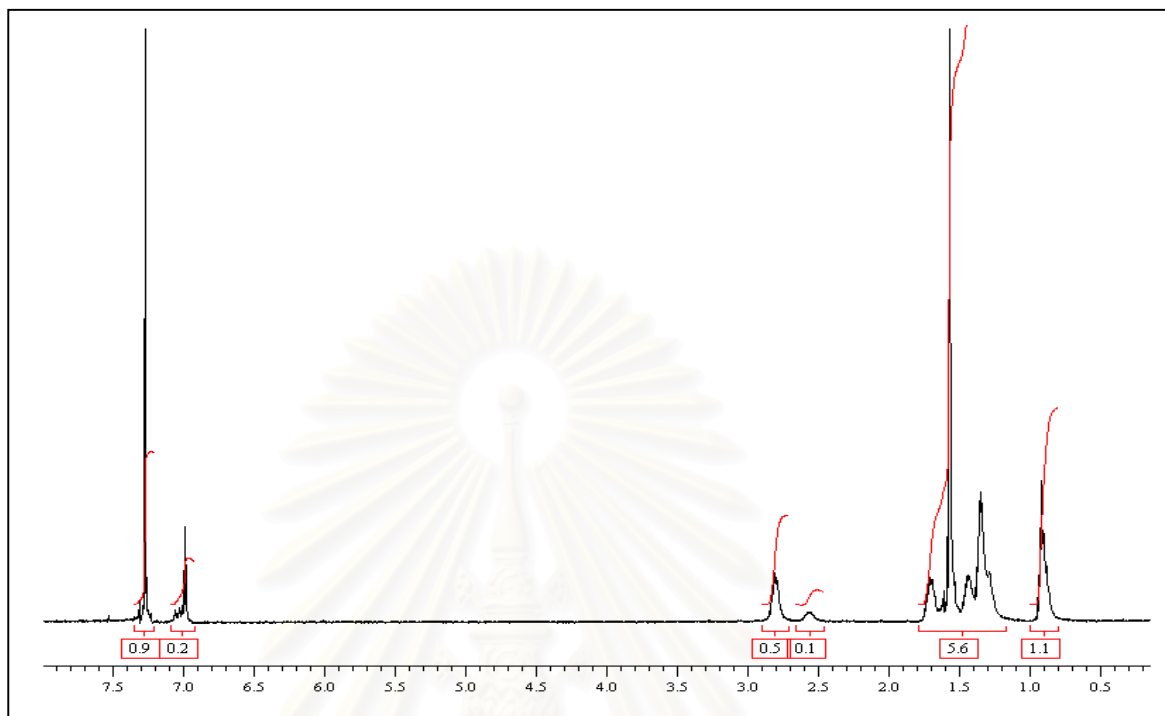
6.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่าง ๆ



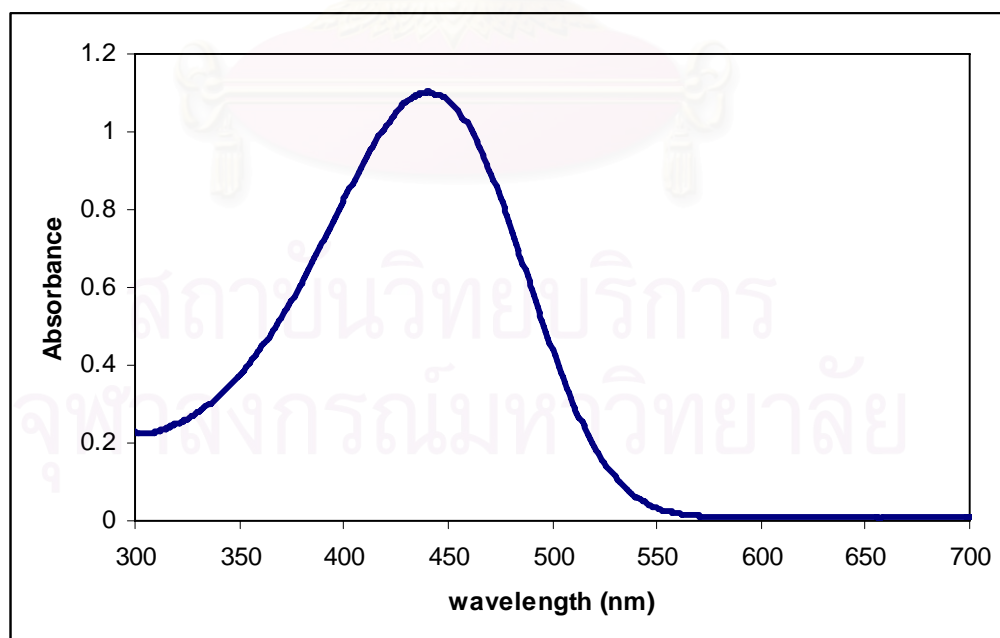
รูปที่ 6.1 IR spectrum (KBr) ของพอลิไทโอฟีน



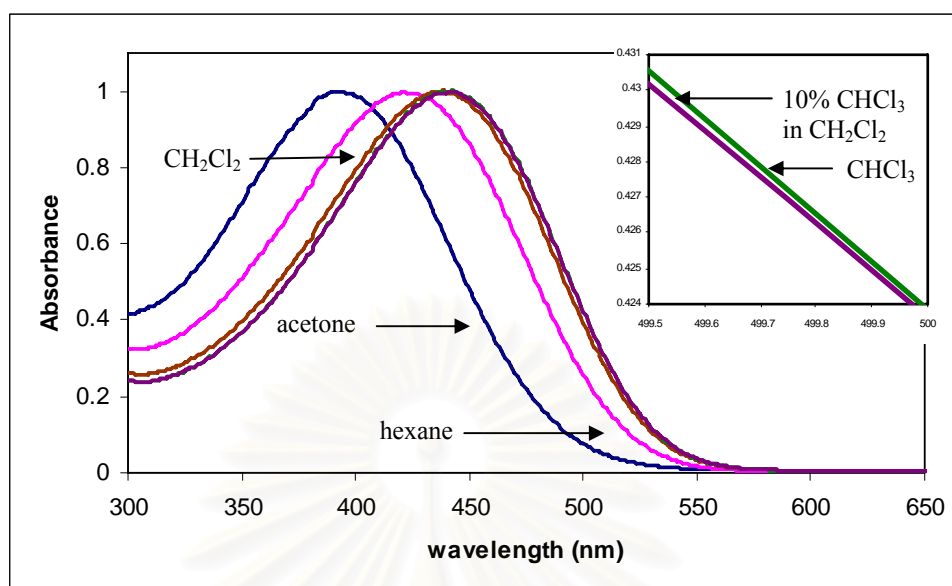
รูปที่ 6.2 IR spectrum (neat film) ของ P3HT



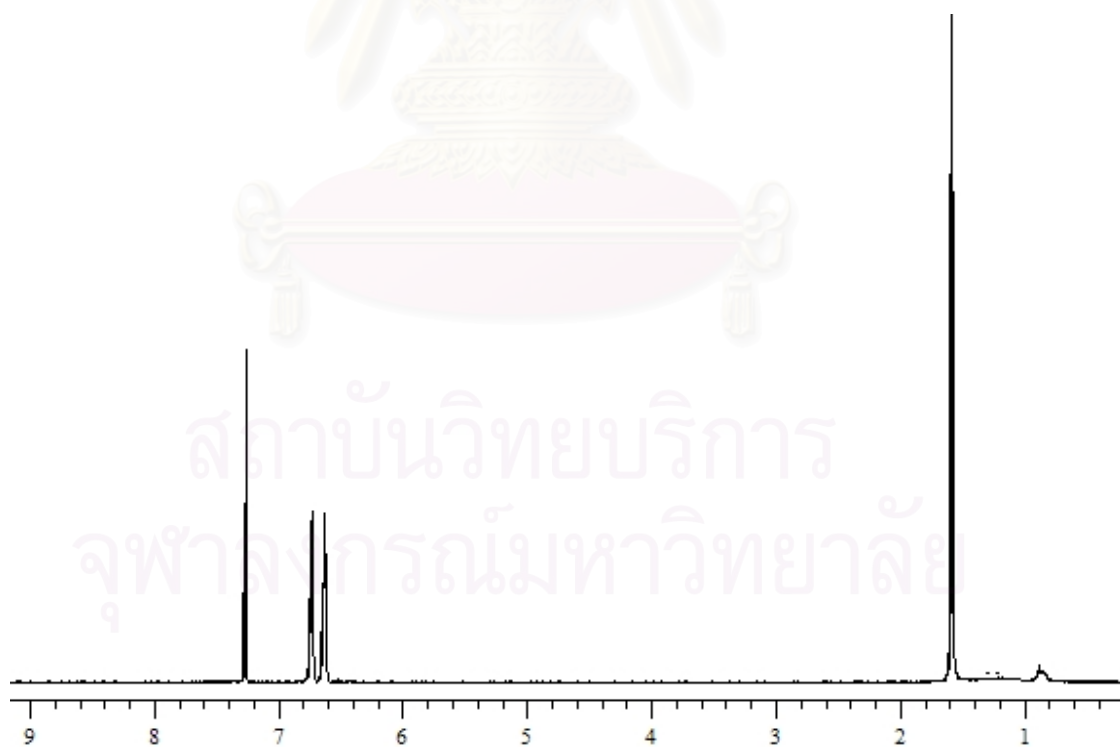
รูปที่ 6.3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3) ของ P3HT



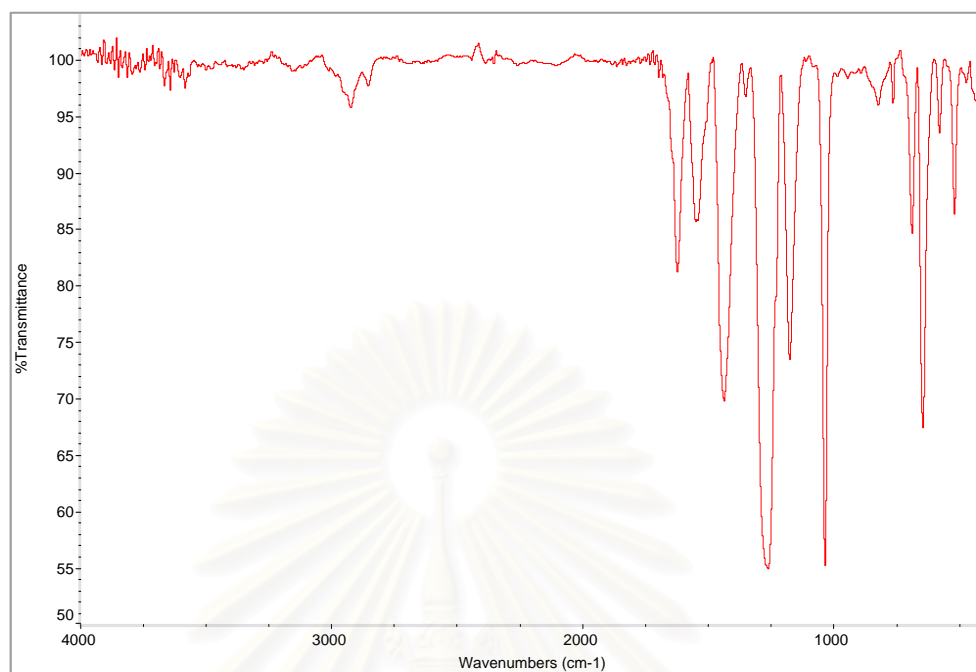
รูปที่ 6.4 UV-Visible spectrum ของ P3HT ใน chloroform



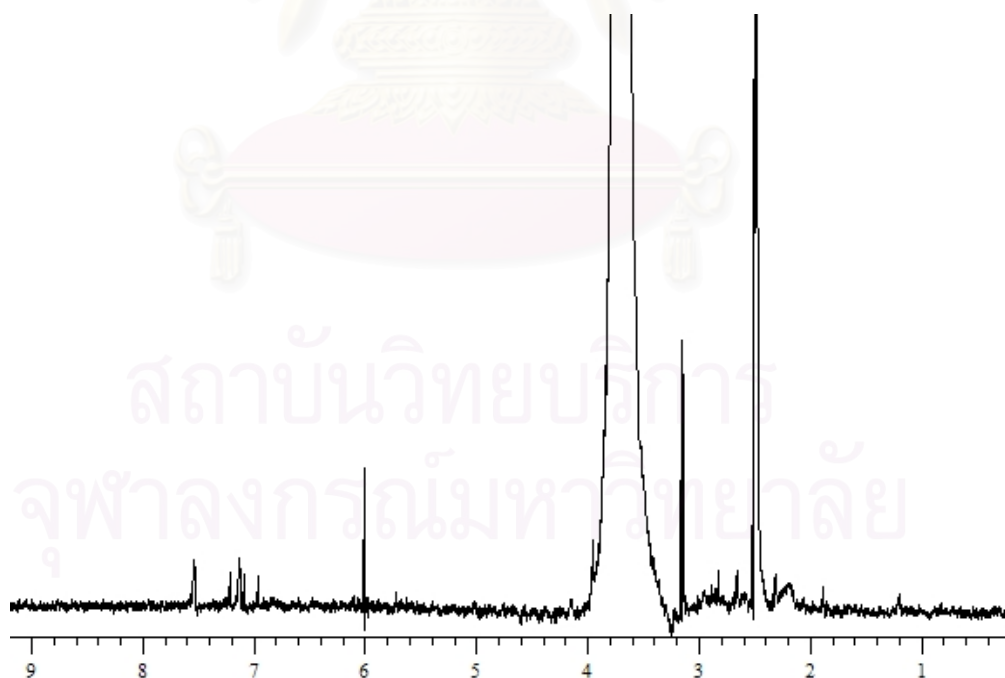
รูปที่ 6.5 UV-Visible spectra ของสารละลายของส่วนประกอบ (fraction) ของ P3HT จากการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ 5 ระบบ



รูปที่ 6.6 ¹H-NMR spectrum (CDCl₃) ของ biphenylene

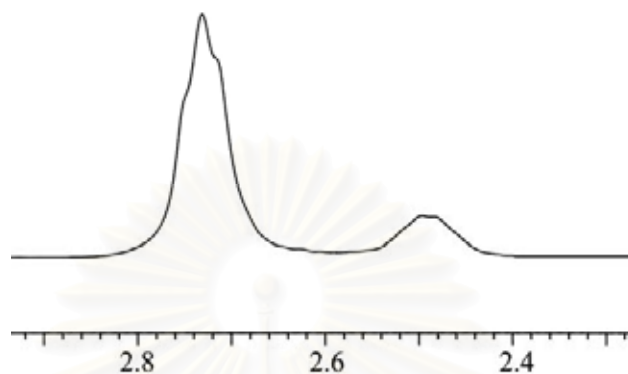


รูปที่ 6.7 IR spectrum (KBr) ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเอริลเลชันของ P3HT ด้วย diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate (DPIT)



รูปที่ 6.8 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (DMSO-d_6) ของไทโอฟีนที่ถูกเมทิลเลชันด้วย methyl iodide

6.2 ตัวอย่างการคำนวณค่า %HT จาก $^1\text{H-NMR}$ spectra



รูปที่ 6.9 บางส่วนของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ P3HT fractions

จากข้อมูลใน $^1\text{H NMR}$ spectra

Fraction	HT Area	HH Area	%HT
acetone	1.00	0.74	57.47
hexane	1.00	0.49	67.11
CH_2Cl_2	1.00	0.30	76.92
10% CHCl_3 in CH_2Cl_2	1.00	0.26	79.37
CHCl_3	1.00	0.24	80.65

$$\%HT = \frac{\text{HT Area}}{\text{HT Area} + \text{HH Area}} \times 100 = \frac{1.00}{1.24} \times 100 = \mathbf{80.65}$$

6.3 ตัวอย่างการคำนวณค่า AC-index

จากข้อมูลใน UV-Visible spectra

λ (nm)	Absorbance	λ_i	A_i	$\lambda_i A_i$
		$(\lambda_1 + \lambda_2)/2$	$(A_1 + A_2)/2$	
310	0.208152	310.5	0.208563	64.75
311	0.208974	311.5	0.209521	65.26
312	0.210067	312.5	0.210774	65.86
313	0.21148	313.5	0.212073	66.48
314	0.212667	314.5	0.213511	67.14
315	0.214356	315.5	0.215014	67.83
316	0.215672	316.5	0.216622	68.56
317	0.217572	317.5	0.218448	69.35
318	0.219324	318.5	0.22029	70.16
319	0.221256	319.5	0.222245	71.00
320	0.223233	-	-	-
ผลรวม (310-320 nm)		-	2.14700	676.45

$$\text{AC-index (310-320 nm)} = \frac{\sum \lambda_i A_i}{\sum A_i} = \frac{676.4}{2.147} = 315.0$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย