



โครงการ การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม
Synthesis and Study on the Catalytic Activity of Iron Oxide-Palladium Nanoparticles

ชื่อนิสิต นางสาวอังคณา ไชโย

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโน
เหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

Synthesis and Study on the Catalytic Activity of
Iron Oxide-Palladium Nanoparticles

โดย

นางสาวอังคณา ไชโย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2559


โครงการ การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-
พัลลาเดียม

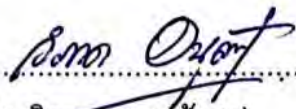
โดย นางสาวอังคณา ไชโย

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร. นำพล อินสิน)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. วิภาค อนุตรศักดิ์ดา)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาว อังคณา ไชโย เลขประจำตัว 5633170423

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

บทคัดย่อ

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมสำหรับปฏิกิริยา Suzuki coupling ประสบปัญหาในการแยกตัวเร่งออกจากรวมผลิตภัณฑ์ได้ยาก เพื่อการแก้ไขปัญหาดังกล่าว จึงนำมาสู่การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียมในงานชิ้นนี้ ทำให้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้โดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก โดยมุ่งความสนใจไปที่เหล็กออกไซด์เพราะมีความเสถียรในอากาศมากกว่าเหล็กที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ นอกจากนี้ เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมงานวิจัยนี้ให้ความสนใจปฏิกิริยา Suzuki coupling ในระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย แต่ด้วยสมบัติความเป็นแม่เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจก่อให้เกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง การใช้ stabilizer มาเชื่อมต่อกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้อนุภาคนาโนของเหล็ก-พัลลาเดียมเกิดการกระจายตัวในน้ำที่ดีจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ โดย stabilizer ที่สนใจคือ modified Polyacrylic acid (mPAA) modified Polyethylenimine (mPEI) และ Dihydrolipoic Acid (DHLLA) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer จะถูกแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก ๆ คือ การสังเคราะห์แกนกลางเหล็กออกไซด์จากสารประกอบเชิงซ้อน Fe(III)-oleate oleic acid และ oleylamine การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน และการเชื่อมต่อ stabilizer กับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีใช้เพื่อยืนยันการอยู่ร่วมกันแบบคอมพอสิตของ Fe₃O₄/Pd-stabilizer จากนั้นจึงนำไปทดลองเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ระหว่าง 4-iodoanisole และ phenylboronic acid เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี stabilizer 3 ชนิดและที่ไม่มี stabilizer ผลที่ได้คือ Fe₃O₄/Pd-mPAA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด (100% conversion) และ Fe₃O₄/Pd-DHLLA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้น้อยที่สุด (5±3% conversion) ที่เวลา 12 ชั่วโมง อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาคในภาวะที่ใช้งานและปริมาณพัลลาเดียมที่สามารถกระจายในน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาควบคู่แบบซูซูกิ, เหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม, ตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียม, พอลิเอทิลีนอิมิน, พอลิอะคริลิกแอซิด, ไตไฮโดรไลโปอิกแอซิด

Project Title Synthesis and Study on the Catalytic Activity of Iron Oxide-Palladium Nanoparticles

Student Name Miss Angkhana Chaiyo Student ID 5633170423

Advisor Name Dr. Numpon Insin

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2016

Abstract

The major problem in using palladium for Suzuki coupling reactions catalyst is the difficulty in removing the catalysts out of products. In this work, iron oxides nanoparticles are connected with palladium in order to remove the catalysts from products using an external magnetic field. In addition, to reduce the environment problem from organic solvents, water was employed as solvent. However, due to their magnetic properties, iron oxide-palladium nanoparticles can undergo aggregation leading to a decrease in catalytic activities. Different stabilizers, modified polyacrylic acid (mPAA), modified polyethylenimine (mPEI) and dihydrolipoic acid (DHLA), were used to disperse iron oxide-palladium nanoparticles into water, and their effects in catalytic activities were investigated. The synthesis of iron oxide-palladium nanoparticle catalysts connecting to stabilizers is divided into 3 steps. First, the core iron oxide nanoparticles were synthesized from Fe(III)-oleate complex, oleic acid and oleylamine. The iron oxide-palladium nanoparticles were synthesized at 310 °C under nitrogen, and stabilizers were connected to iron oxide-palladium nanoparticles to get the Fe₃O₄/Pd-stabilizer. TEM, XRD and IR spectroscopy were used to confirm the formation of iron oxides, palladium, and stabilizers composites. Catalytic Suzuki coupling reaction between 4-iodoanisole and phenylboronic acid was used to compare the catalytic activities of the four types of catalysts, three with different stabilizers and the uncoated catalyst. The results indicated that Fe₃O₄/Pd-mPAA performs best in catalytic Suzuki coupling reaction (100% yield) and Fe₃O₄/Pd-DHLA shows lowest activity (5±3% yield). The catalytic activities of catalysts are dependent on dispersibility of the catalysts and the palladium content that can be dispersed into water.

Keywords: Suzuki coupling reaction, Iron oxide-palladium nanoparticles, Palladium catalyst, Polyethylenimine, Polyacrylic acid, Dihydrolipoic Acid

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยและรายงานฉบับนี้จะไม่สำเร็จได้หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจากอาจารย์ ดร.นำพล อินสิน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ และแนวทางในการดำเนินงานวิจัย อีกทั้งสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ มาโดยตลอด และขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ และ อาจารย์ ดร. วิภาค อนุตรศักดิ์ ที่ยินดีสละเวลาเพื่อตรวจทานแก้ไข รวมถึงให้คำแนะนำและให้เกียรติเป็นประธานและกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณนางสาวภัทราภรณ์ จันทร์หอม นางสาวจมรพรรณ ยังเจริญยืนยงและ นางสาวสุชมาภรณ์ โชตินิธิกรกุล สำหรับคำแนะนำ คำปรึกษา การให้ความช่วยเหลือ รวมถึงเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัยชิ้นนี้ ขอขอบคุณนางสาวทฤทัย คงเจริญ ที่คอยให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ทางเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี ตลอดจนนิสิตปริญญาโทและปริญญาเอกในหน่วยวิจัยทุกคนที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ การดูแลรักษาเครื่องมือ และเอื้อเฟื้ออุปกรณ์และสารเคมีที่จำเป็น เป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสนับสนุนในการดำเนินการวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากคุณพ่อคุณแม่ และครอบครัว รวมทั้งเพื่อน ๆ และ พี่ ๆ ในภาควิชาเคมี ผู้วิจัยขอระลึกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น และบุคคลที่มีได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้

สารบัญ

บทคัดย่อ	๗
Abstract	๘
กิตติกรรมประกาศ	๙
สารบัญตาราง	๑๐
สารบัญรูปภาพ	๑๑
สารบัญกราฟ	๑๒
บทที่ 1	1
บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ	2
1.3.1 สมบัติทางแม่เหล็ก (magnetic properties)	2
1.3.2 การดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคนาโน	3
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย	11
บทที่ 2	12
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	12
2.2 สารเคมี	12
2.3 วิธีการสังเคราะห์	14
2.3.1 การสังเคราะห์แกนกลางเหล็กออกไซด์	14
2.3.2 สังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$)	16
2.3.3 การเชื่อมต่อ stabilizer ชนิดต่าง ๆ กับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม	16
2.4 การเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 แบบที่สังเคราะห์ได้	19
บทที่ 3	21
3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$)	21

3.2 การเชื่อมต่อ stabilizer กับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม 22

3.3 การทดสอบเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₃O₄/Pd-stabilizer 27

บทที่ 4 36

4.1 สรุปผลการทดลอง 36

4.2 การพัฒนางานวิจัยในอนาคต 36

เอกสารอ้างอิง 37

ประวัติผู้วิจัย 39



สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 ผลการเกิดปฏิกิริยา Suzuki coupling จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$	30
ตารางที่ 3.1 (ต่อ) ผลการเกิดปฏิกิริยา Suzuki coupling จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$	31
ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงความเข้มข้นของสารละลายเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา	33
ตารางที่ 3.3 ตารางแสดงความเข้มข้นของสารละลายพัลลาเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยา	34
ตารางที่ 3.4 ตารางแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ เมื่อมีปริมาณพัลลาเดียมใกล้เคียงกัน	34

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1 การ modified Polyethylenimine (mPEI)	3
รูปที่ 1.2 การตัดแปรรอง modified Polyacrylic acid (mPAA)	4
รูปที่ 1.3 โครงสร้างไดไฮโดรไลโปอิกแอซิด	4
รูปที่ 1.4 การแลกเปลี่ยนลิแกนด์ของอนุภาคนาโนเหล็ก-พอลลาเตียมจาก oleic acid/oleylamine เป็นลิแกนด์ chiral BINAP โดยอนุภาคนาโนเหล็ก-พอลลาเตียมมีโครงสร้างแบบ core-shell	6
รูปที่ 1.5 การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกและการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Fe ₃ O ₄	7
รูปที่ 1.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พอลลาเตียมมาใช้ซ้ำในปฏิกิริยา Suzuki coupling	7
รูปที่ 1.7 กระบวนการแลกเปลี่ยนลิแกนด์โดยใช้ PAA, PEI และ GSH	9
รูปที่ 1.8 การเชื่อมต่อระหว่างสารช่วยการกระจายตัวชนิดต่าง ๆ กับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พอลลาเตียม	10
รูปที่ 3.1 ภาพ TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์	21
รูปที่ 3.2 ภาพ TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์-พอลลาเตียม	21
รูปที่ 3.3 กราฟ XRD ของอนุภาคเหล็กออกไซด์, อนุภาคเหล็กออกไซด์-พอลลาเตียม, กราฟอ้างอิงของ magnetite (JCPDS No.19-0629) และกราฟอ้างอิงของพอลลาเตียม (JCPDS No. 46-1043)	22
รูปที่ 3.4 IR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พอลลาเตียม (Fe ₃ O ₄ /Pd) เปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พอลลาเตียมที่เชื่อมต่อ stabilizer ทั้ง 3 ชนิด	23
รูปที่ 3.5 โครงสร้าง modified polyacrylic acid (mPAA)	24
รูปที่ 3.6 ลักษณะการฟอร์มไมเซลล์ของ Fe ₃ O ₄ /Pd-mPAA	24
รูปที่ 3.7 โครงสร้าง modified Polyethylenimine (mPEI)	25
รูปที่ 3.8 ลักษณะการฟอร์มไมเซลล์ของ Fe ₃ O ₄ /Pd-mPEI	25
รูปที่ 3.9 โครงสร้างไดไฮโดรไลโปอิกแอซิด	26
รูปที่ 3.10 ลักษณะหลังผ่านกระบวนการ ligand exchanges ของ Fe ₃ O ₄ /Pd-DHLA (Fe ₃ O ₄ /Pd-mPAA)	26

รูปที่ 3.11 อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer ชนิดต่าง ๆ กระจายตัวอยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ 27

รูปที่ 3.12 ปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา 27

รูปที่ 3.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Suzuki coupling 28

รูปที่ 3.14 ¹H-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา Suzuki coupling 28



สารบัญกราฟ

กราฟที่ 3.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ของตัวเร่งชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	31
กราฟที่ 3.2 กราฟของสารละลายมาตรฐานเหล็กจากเทคนิค ICP-OES	32
กราฟที่ 3.3 กราฟของสารละลายมาตรฐานฟัลลาเดียมจากเทคนิค ICP-OES	33



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากในปัจจุบันการใช้พัลลาเดียม (Palladium, Pd) เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา Suzuki coupling เป็นที่นิยมและใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอน (C-C bond) (1) พัลลาเดียมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างหลากหลาย (2) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมที่อยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสมยังสามารถขยายอัตราส่วนในการสังเคราะห์ได้ง่าย ในขณะที่ยังมีต้นทุนถูกและยังสามารถเก็บไว้ได้อย่างยาวนานโดยไม่สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (1) แม้จะพบว่า พัลลาเดียมมีข้อดีมากมายและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดีแต่การเร่งปฏิกิริยาจะพบแค่เพียงบริเวณพื้นผิวด้านนอกของพัลลาเดียมเท่านั้น ส่วนบริเวณที่เป็นแกนกลางของพัลลาเดียมไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา (2) ทั้งนี้ทั้งนั้นราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมนั้นค่อนข้างสูง หากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมในการเร่งปฏิกิริยาโดยที่ยังไม่ได้แก้ปัญหาเหล่านี้จึงถือว่าการสิ้นเปลืองไปอย่างเปล่าประโยชน์ สิ่งที่น่าสนใจสำหรับการนำมาแก้ไขปัญหานี้คือ โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ core-shell (3) โดยการแทนที่บริเวณแกนกลางของพัลลาเดียมด้วยโลหะที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก เช่น Ni, Co และ Fe เป็นต้น เพราะนอกจากจะสามารถแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้ยังเป็นการเพิ่มสมบัติที่หลากหลายให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย หนึ่งในโลหะที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กที่น่าสนใจนั่นก็คือ เหล็ก (Fe) เพราะมีราคาที่ย่อมเยาก หาง่าย และยังเป็นที่ยู้งักกันดีอยู่แล้ว ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมา (2, 4) ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมนั้น ผู้วิจัยมักเลือกใช้เหล็กที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ ถึงแม้ว่า Fe^0 จะเป็นที่ยอมรับแต่ก็ยังมีข้อเสียคือ Fe^0 มีความรวดเร็วในการทำปฏิกิริยากับอากาศมากซึ่งอาจส่งผลกับสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้ เหล็ก-ออกไซด์จึงเป็นสารประกอบของเหล็กอีกชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจ นอกจากนี้โลหะที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กยังทำให้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่ายขึ้นเพียงใช้แม่เหล็กหรือสนามแม่เหล็กภายนอก (2) นอกจากนี้จะช่วยลดการปนเปื้อนในสารผลิตภัณฑ์แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แยกออกได้นั้นยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้ซึ่งถือเป็นการช่วยลดต้นทุนอีกทางหนึ่งด้วย แต่การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมอาจทำให้พบปัญหาที่มีแนวโน้มของการคุดและรวมตัวกัน (aggregate) ทำให้ควบคุมขนาดอนุภาคของตัวเร่งได้ยาก ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการปรับปรุงพื้นผิวของพัลลาเดียมโดยใช้ stabilizers ชนิดต่าง ๆ เช่น สารลดแรงตึงผิว (surfactants) หรือ พอลิเมอร์ (5)

นอกจากนี้ปฏิกิริยา Suzuki coupling ยังเป็นปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์มากมายทั้งในทางเภสัชกรรม เคมีเกษตร หรือแม้กระทั่ง การสังเคราะห์ทางเคมีอินทรีย์ (2, 6) ปฏิกิริยา Suzuki coupling ยังเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ก่อให้เกิดมลพิษอันเนื่องมาจากผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ได้เป็นความต้องการจากปฏิกิริยา (3) แต่

เพราะปฏิกิริยา Suzuki coupling ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในระบบตัวทำละลายอินทรีย์จึงอาจเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดมลพิษจากการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ได้ การทำปฏิกิริยา Suzuki coupling โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลายทดแทนการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์จึงเป็นอีกสิ่งหนึ่งที่น่าสนใจ จึงได้มีการเสนอโครงการสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียม

1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ

1.3.1 สมบัติทางแม่เหล็ก (magnetic properties) (7)

สภาวะแม่เหล็กที่เกิดขึ้นในวัสดุเกิดจากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอนและการเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส โดยสภาวะความเป็นแม่เหล็กสามารถแบ่งออกเป็น 5 ลักษณะ ดังนี้

1) Diamagnetism คือ การที่นิวเคลียสของอะตอมเกิดเสียดลจากการที่มีสนามแม่เหล็กภายนอกมากระทำต่ออะตอมของวัสดุ เป็นผลให้เกิดขั้วแม่เหล็กขึ้นในอะตอม โดยขั้วแม่เหล็กที่เกิดขึ้นจะออกแรงต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกทำให้เกิดผลของแม่เหล็กเชิงลบที่เรียกว่า diamagnetism โดยสภาวะแม่เหล็กแบบ diamagnetism สามารถเกิดขึ้นได้กับวัสดุทุกชนิดแต่จะถูกหักล้างด้วยผลสภาวะแม่เหล็กเชิงบวก

2) Paramagnetism คือ วัสดุที่เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กจะแสดง magnetic susceptibility ในเชิงบวกและจะหายไปเมื่อไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก โดย paramagnetism เกิดจากการเรียงตัวของ magnetic dipole moments ของอะตอมเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก อะตอมของธาตุแทรนซิชัน มักจะมีอิเล็กตรอนภายในที่ไม่มีคู่ (unpaired electrons) บรรจุอยู่ใน orbital ด้วยเหตุผลนี้ธาตุเหล่านี้มักมีสภาวะความเป็นแม่เหล็กแบบ paramagnetic ได้

3) Ferromagnetism คือ สภาวะแม่เหล็กที่สามารถคงอยู่ได้แม้ไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก ได้แก่ เหล็ก โคบอลต์ และ นิกเกิล สมบัติสภาวะแม่เหล็กแบบ ferromagnetism ของธาตุแทรนซิชัน พวก Fe , Co , Ni เกิดขึ้นได้เนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน orbital ที่มีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว เกิดการหมุนรอบตัวเอง ส่วนอิเล็กตรอนที่บรรจุเต็ม orbital และมี spin สวนทิศทางกันจะไม่ให้ผลของ magnetic dipole moment

4) Antiferromagnetism คือ สภาวะแม่เหล็กอีกชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นกับวัสดุบางชนิด เช่น Mn และ Cr เมื่ออยู่ในสภาพของแข็งที่อุณหภูมิห้อง

5) Ferrimagnetism คือ วัสดุเซรามิกบางชนิดจะประกอบด้วยไอออนต่างชนิดกันซึ่งมี magnetic moments จัดเรียงตัวในทิศทางที่ตรงกันข้ามแต่หักล้างกันไม่หมด ยังมี magnetic moment สุทธิในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง จึงทำให้วัสดุเหล่านี้สามารถแสดงสมบัติสภาวะแม่เหล็กได้ วัสดุเหล่านี้ถูกเรียกว่า ferrites ซึ่งมีด้วยกันหลายชนิด เช่น magnetite (Fe_3O_4) และวัสดุ ferrites มักมีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำอีกด้วย

นอกจากนี้ยังมีปรากฏการณ์ทางแม่เหล็กแบบ superparamagnetic ซึ่งเป็นคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่พบได้ในอนุภาคนาโนของแม่เหล็กที่มีสมบัติแบบ ferromagnetism และ ferrimagnetism ซึ่งอนุภาคนาโนระดับ

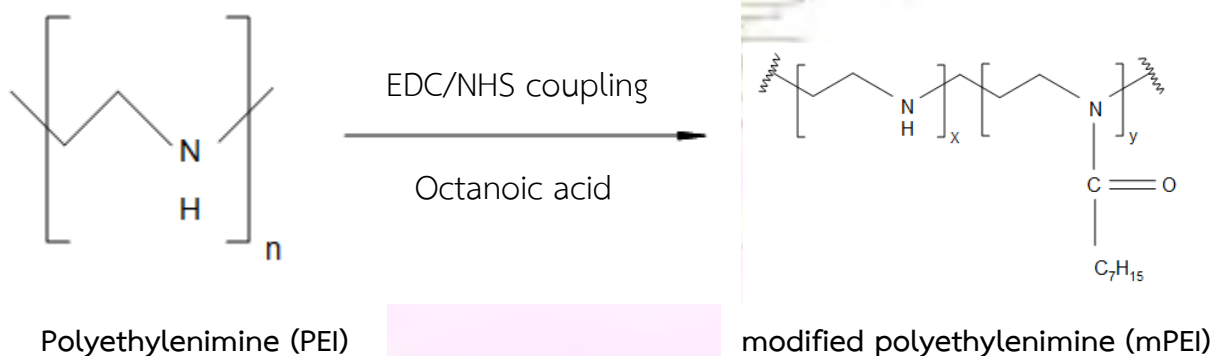
นาโนเมตรเหล่านี้จะมี single domain magnetic ทำให้สามารถกระจายตัวได้ดีในกรณีที่ไม่มีสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ แต่เมื่อมีสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ อนุภาคนาโนเหล่านี้จะแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็ก จึงเป็นอนุภาคที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีและสามารถใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย

1.3.2 การดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคนาโน

การดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคนาโนเพื่อปรับปรุงให้อนุภาคนาโนสามารถใช้งานได้ดีกับเงื่อนไขของสภาพแวดล้อมที่ถูกกำหนดเพื่อการใช้งาน เช่น ความสามารถในการกระจายตัวในน้ำ ซึ่งการดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคนาโนสามารถทำได้ 2 แบบคือ วิธีที่ 1.เกิดการแลกเปลี่ยนลิแกนด์จากลิแกนด์อินทรีย์เดิมที่ผิวอนุภาคนาโนกับลิแกนด์ใหม่ของพอลิเมอร์หรือ stabilizer ที่ถูกนำมาเคลือบ ตัวอย่าง stabilizer ที่ใช้วิธีเกิดการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ เช่น dihydrolipoic acid (DHLA) (8) และ วิธีที่ 2.เกิดการสร้างไมเซลล์ โดยอนุภาคจะมีลักษณะเป็น 2 ชั้น ชั้นในเป็นชั้นของลิแกนด์อินทรีย์ซึ่งทำพันธะโคเวเลนต์กับเปลือกหุ้ม ส่วนชั้นนอกจะเป็นสารพอลิเมอร์ผสมที่มีทั้งส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ส่วนของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำจะมีอันตรกิริยากับชั้นเคลือบด้านในและในส่วนของโมเลกุลที่ชอบน้ำจะมีอันตรกิริยากับตัวทำละลายภายนอกทำให้สามารถละลายได้ดีในสารละลายบัฟเฟอร์ ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ใช้วิธีการสร้างไมเซลล์ เช่น modified polyethylenimine (mPEI) และ modified polyacrylic acid (mPAA) (9) ดังนั้นอนุภาคนาโนที่ผ่านการดัดแปรแล้วจึงมีความสามารถในการกระจายตัวในน้ำได้ดีขึ้น

(1) การดัดแปรพอลิเอทิลีนอิมีน

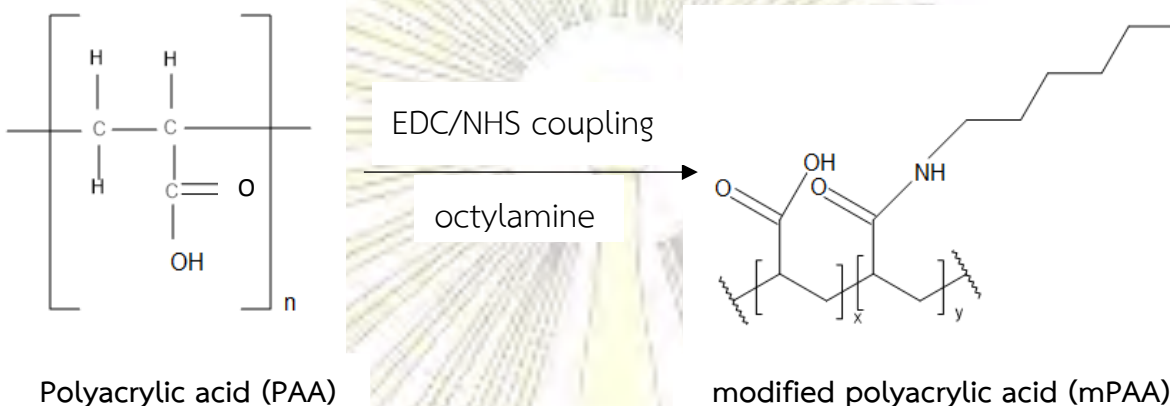
การดัดแปรพอลิเอทิลีนอิมีนทำโดยอ้างอิงและปรับเปลี่ยนจากงานวิจัยที่ผ่านมา (10) พอลิเอทิลีนอิมีนพอลิเมอร์ได้ถูกปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่มีในโครงสร้างให้กลายเป็นหมู่ฟังก์ชันเอไมด์เพื่อลดความมีขี้ขางของโมเลกุลโดยใช้ octanoic acid ที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก โดยใช้อัตราส่วนต่อ octanoic acid ต่อพอลิเอทิลีนอิมีนเป็น 1:3 และผ่านกระบวนการ EDC/NHS coupling ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 การดัดแปรของ polyethylenimine (PEI)

(2) การดัดแปรพอลิอะคริลิกแอซิด

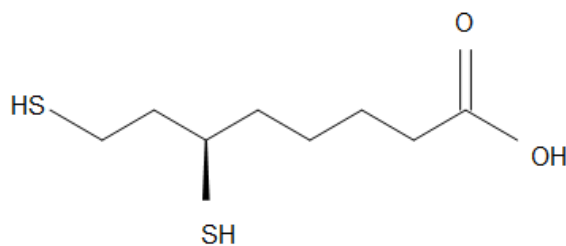
การดัดแปรพอลิอะคริลิกแอซิดทำโดยอ้างอิงและปรับเปลี่ยนจากงานวิจัยที่ผ่านมา (11) พอลิอะคริลิกแอซิดถูกเพิ่มหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและสายโซ่ยาวของ secondary amines ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 การดัดแปรของ polyacrylic acid (PAA)

(3) ไดไฮโดรไลโปอิกแอซิด

ไดไฮโดรไลโปอิกแอซิดเป็น stabilizer ที่มีหมู่ thiol 2 หมู่และมีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกแอซิดที่บริเวณปลายของสายโซ่ตรงสามารถแสดงสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 โครงสร้างไดไฮโดรไลโปอิกแอซิด

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียมเพื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดยผู้วิจัยสนใจที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียมเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยา Suzuki Coupling โดยมีตัวทำละลายคือน้ำ เนื่องจากมีข้อมูลที่นำเสนอใจดังผลงานวิจัยต่อไปนี้

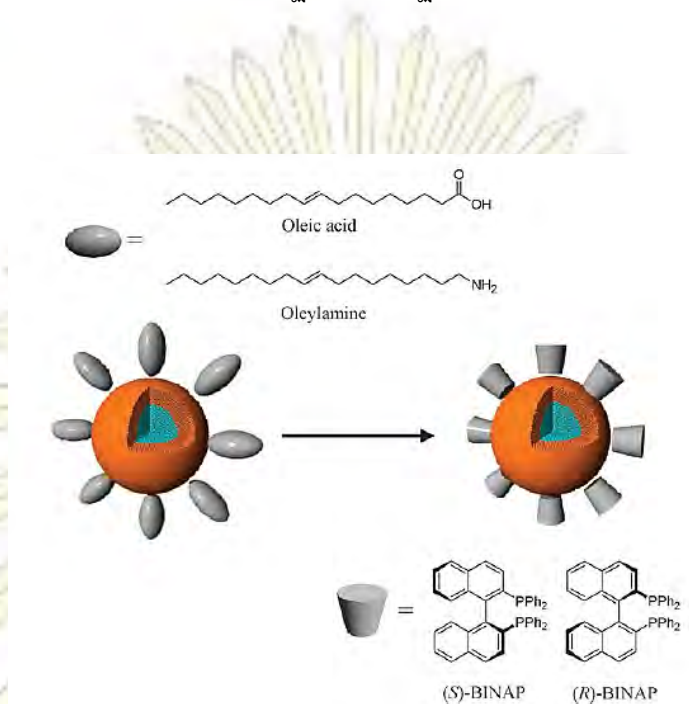
ในปี 1998 Adam F. Littke และ Gregory C. Fu (12) ได้ทดลองเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling โดยมี 4-chlorotoluene เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับ phenylboronic acid ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $[Pd_2(dba)_3]$ เมื่อ dba คือ dibenzylideneacetone พบว่าเมื่อใช้ซีเซียมคาร์บอเนต (Cs_2CO_3) เป็นเบสในปฏิกิริยาสามารถทำ % yield ได้สูงถึง 86% และยังได้ทดลองเปลี่ยนหมู่แทนที่ของ aryl chlorides และ phenylboronic acid โดยใช้ $[Pd_2(dba)_3]$ และ $PtBu_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ซีเซียมคาร์บอเนตเป็นเบส และตัวทำละลายคือ dioxane ที่อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อหมู่แทนที่ของ aryl chlorides คือ 4-NH₂ และหมู่แทนที่ของ phenylboronic acid คือ H จะให้ % yield ที่ดีโดยมี % yield เท่ากับ 92 %

ปี 2006 Kelvin Billingsley และ Stephen L. Buchwald (13) ได้ทำการทดลองเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่มีสารตั้งต้นเป็น heteroaryl boronic acids และ esters ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pa_2dba_3 : Ligand (1:2) ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถใช้กับ heterobiaryls ได้อย่างหลากหลายโดยที่ยังสามารถให้ % yield ที่ดีหรือดีมาก โดย % yield สูงสุดที่ทำได้คือ 97 %

ในอดีตที่ผ่านมาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมในปฏิกิริยา Suzuki coupling เป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลายผู้วิจัยหลายท่านได้คิดค้น พัฒนา และทดลองหาสถานะต่าง ๆ ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาเพื่อให้สามารถได้ % yield จากปฏิกิริยามากที่สุด แต่สิ่งหนึ่งที่ยังคงต้องตระหนักถึงคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพัลลาเดียมอย่างเดียวอาจทำให้ประสบปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากปฏิกิริยาได้ยาก จึงยากต่อการที่จะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไปใช้ประโยชน์ต่อไป ดังนั้น ผู้วิจัยจำนวนมากจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติที่หลากหลายและสามารถแยกออกจากปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า และพบว่ามีข้อมูลงานวิจัยที่น่าสนใจต่อไปนี้

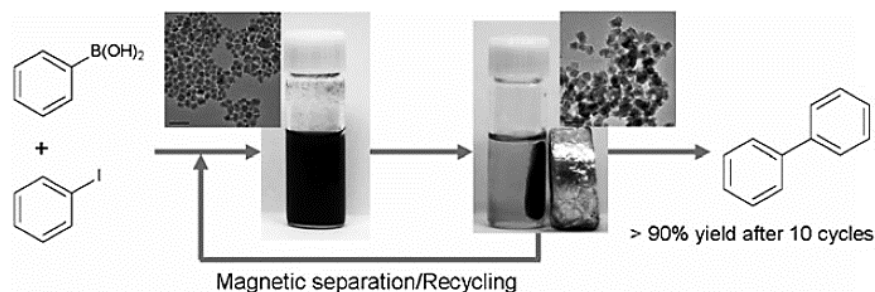
ในปี 2009 Kohsuke Mori และคณะ (14) ได้ทำการศึกษาและพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียม (FePd) ซึ่งมี chiral 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthene (chiral BINAP) เป็นลิแกนด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา asymmetric Suzuki-Miyaura coupling โดยการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนของเหล็กคาร์บอนิล ($Fe(CO)_5$) และกระบวนการรีดักชันของพัลลาเดียมอะซิโกลออะซิโตน (Pd(acac)₂) ภายหลังจากการเติม oleic acid และ oleylamine เพื่อให้ได้โครงสร้างแบบ core-shell โดยมีเหล็กออกไซด์เป็น core และมีพัลลาเดียมเป็น shell แล้วจึงผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนลิแกนด์เพื่อให้ได้ chiral BINAP เป็นลิแกนด์ โดยลิแกนด์ BINAP ที่เชื่อมต่อเข้าไปนี้จะทำหน้าที่เป็น stabilizer ให้กับเหล็กออกไซด์ที่อยู่ในโครงสร้าง core-shell เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเกาะหรือรวมตัวกันเนื่องจากคุณสมบัติ

ความเป็นแม่เหล็กที่มีอยู่ขณะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา asymmetric Suzuki–Miyaura coupling ดังแสดงในรูปที่ 1.4



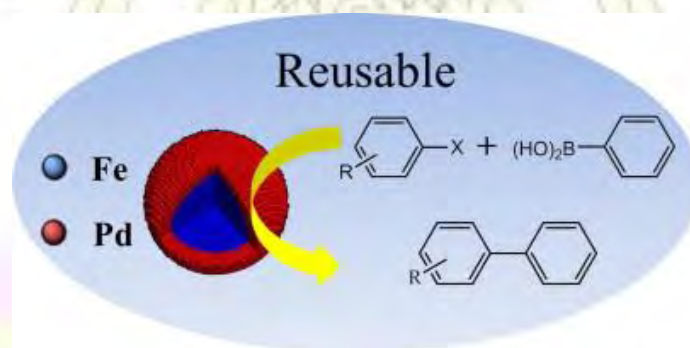
รูปที่ 1.4 การแลกเปลี่ยนลิแกนด์ของอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียมจาก oleic acid/oleylamine เป็นลิแกนด์ chiral BINAP โดยอนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียมมีโครงสร้างแบบ core-shell (11)

ปี 2011 Youngjin Jang และ คณะ (15) ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Fe₃O₄ ผ่านกระบวนการควบคุม one-pot thermolysis ที่ใช้ iron acetylacetonate, palladium acetylacetonate, oleylamine, และ oleic acid เป็นสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ ผลการทดลอง สามารถสังเคราะห์อนุภาค Pd-Fe₃O₄ ที่มีพัลลาเดียมขนาด 6 นาโนเมตรและ Fe₃O₄ ขนาด 30 นาโนเมตร เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทดลองเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่ใช้ DME/H₂O ในอัตราส่วน 3:1 เป็นตัวทำละลาย ปรากฏว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีและยังสามารถแยกออกจากสารละลายผสมของผลิตภัณฑ์ได้ง่ายโดยการใช้แม่เหล็ก ดังแสดงในรูปที่ 1.5 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำได้ถึง 10 ครั้งโดยไม่สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองระบุว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Fe₃O₄ สามารถเร่งปฏิกิริยาให้ได้ % yield เท่ากับ 93% ในการใช้ครั้งที่หนึ่งและได้ % yield สำหรับการซ้ำครั้งที่ 10 เท่ากับ 91%



รูปที่ 1.5 การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกและการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Fe₃O₄ (12)

ในปี 2013 Weijie Tang และคณะ (2) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็ก-พัลลาเดียมบนคาร์บอนซัพพอร์ต (Fe@Pd/C) ผ่านกระบวนการการสังเคราะห์แบบ sequential reduction method เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ core-shell ภายในโพรงของอนุภาคคาร์บอน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมบนคาร์บอนซัพพอร์ตที่สังเคราะห์ได้นี้สามารถนำไปเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ดังแสดงในรูปที่ 1.6 โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลายของปฏิกิริยาและยังให้ % yield ที่ดีมาก นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมบนคาร์บอนซัพพอร์ตที่ Weijie Tang และคณะ สังเคราะห์ขึ้นยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ในปฏิกิริยา Suzuki coupling ครั้งต่อ ๆ ไปได้อีก เพียงใช้สนามแม่เหล็กภายนอกแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมบนคาร์บอนซัพพอร์ตออกจากปฏิกิริยาและเมื่อทำการหา % yield ของปฏิกิริยาภายหลังการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมบนคาร์บอนซัพพอร์ตตัวเดิมซ้ำเป็นจำนวน 5 ครั้ง พบว่า % yield ของปฏิกิริยายังคงอยู่ในเกณฑ์ที่ดี นั่นคือ 86% ในครั้งที่ 5 จากครั้งที่ 1 คือ 100%

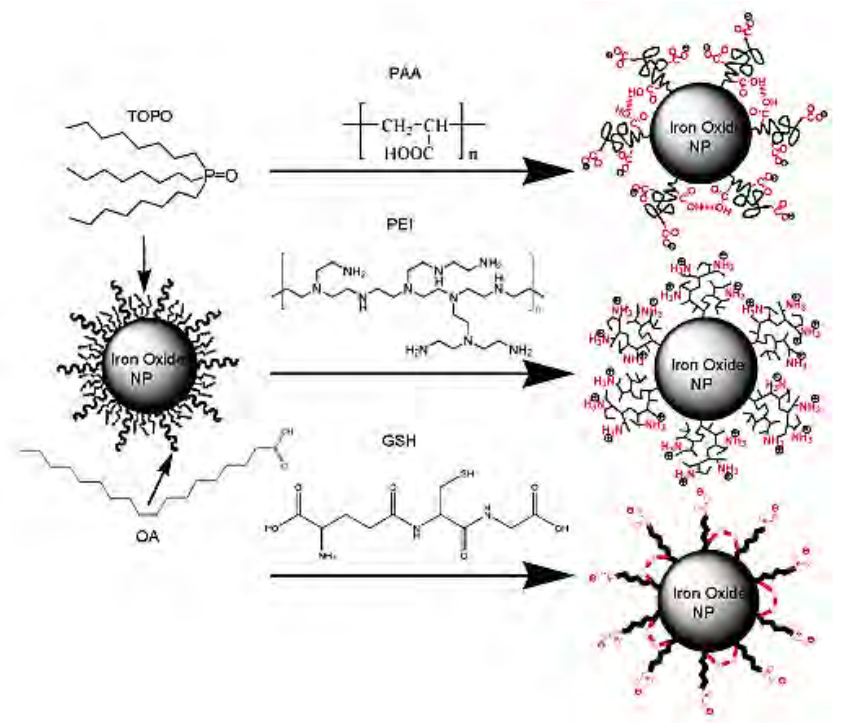


รูปที่ 1.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมมาใช้ซ้ำในปฏิกิริยา Suzuki coupling (2)

แต่ด้วยสมบัติความเป็นแม่เหล็กที่เพิ่มเข้ามาในตัวเร่งปฏิกิริยานี้ อาจทำให้เกิดปัญหาของแรงดูดและจับตัวกันกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น (aggregate) อาจทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานั้นลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ดี ในขณะที่ทำปฏิกิริยาอาจทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้นและยังส่งผลต่อการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงได้อีกด้วย โดยแนวคิดคือการใช้ stabilizer ชนิดต่าง ๆ มาเชื่อมต่อเข้ากับตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ซึ่งมีงานวิจัยที่น่าสนใจดังนี้

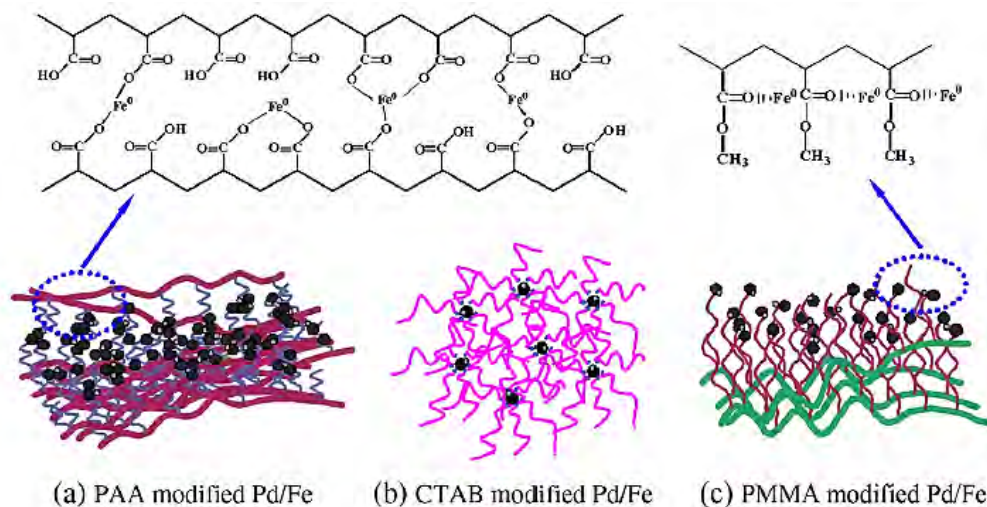
ในปี 2008 Zheng Fang และคณะ (16) ได้ทำการศึกษาการใช้ dihydrolipoic acid (DHLA) ในการป้องกันการแยกตัวกันของลิแกนด์ทางอินทรีย์กับแกนกลางของอนุภาคที่เป็นอนินทรีย์ นอกจากนี้ DHLA ยังสามารถช่วยในเรื่องของความเสถียรของสารคอลลอยด์ได้อีกด้วย โดย Zheng Fang และคณะได้สังเคราะห์อนุภาค CdTe (quantum yield ที่ทำให้สูงสุดคือ 42%) จากปฏิกิริยาที่ใช้ Cd^{2+} และ NaHTe โดยมี DHLA เป็น capping reagent สาร capping agent ดังกล่าวจะทำปฏิกิริยารวมตัว (combination) กับอนุมูลอิสระของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาในลักษณะผันกลับได้ ในการทดลองนี้จะใช้ DHLA เปรียบเทียบความสามารถในการใช้หมู่ thiol ที่มี 2 หมู่จับอนุภาค CdTe กับ thioglycolic acid (TGA) และ mercaptopropionic acid (MPA) ที่มีหมู่ thiol เพียงหมู่เดียว จากผลการทดลองพบว่า DHLA ที่จับกับอนุภาค CdTe มีความเสถียรทางอุณหภูมิและทางเคมีมากกว่าอนุภาค CdTe ที่จับกับ TGA และ MPA และยังทำให้ CdTe สามารถละลายน้ำได้

ปี 2011 Yaolin Xu และคณะ (17) สามารถสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สามารถละลายน้ำได้และมีความเสถียรสูงพร้อมทั้งมี selective surface functionality ได้แก่ $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, หรือ $-\text{SH}$ โดยอนุภาคเหล็กออกไซด์นี้จะถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนของสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กโอเลเอตในสารละลายอินทรีย์ จากนั้นแทนที่ส่วนที่ไม่ชอบน้ำของอนุภาคด้วย poly(acrylic acid), polyethylenimine หรือ glutathione ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ ดังรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 กระบวนการแลกเปลี่ยนลิแกนด์โดยใช้ PAA, PEI และ GSH (14)

ปี 2013 Xiangyu Wang และคณะ (18) ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียม (Pd/Fe) ด้วยสารที่ช่วยการกระจายตัวชนิดต่าง ๆ ดังนี้คือ poly(methylmethacrylate) (PMMA), polyacrylic acid (PAA) และ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ดังแสดงในรูปที่ 1.8 เพื่อศึกษาว่าสารช่วยกระจายตัวต่างชนิดกันจะส่งผลต่อความสามารถในการกระจายตัวรวมถึงสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างกันและยังศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารช่วยการกระจายตัวในปฏิกิริยา dechlorination ภายใต้อุณหภูมิห้องและศึกษาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียมที่ยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว ผลที่ได้คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย PAA PMMA และ CTAB สามารถเร่งปฏิกิริยา dechlorination ได้เพิ่มขึ้น 23%-58% ภายในระยะเวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที



รูปที่ 1.8 การเชื่อมต่อระหว่างสารช่วยการกระจายตัวชนิดต่าง ๆ กับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-พัลลาเดียม (15)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะสามารถเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพัลลาเดียมเป็นองค์ประกอบถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน Suzuki coupling อย่างแพร่หลายและปฏิกิริยา Suzuki coupling เองก็เป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเชื่อมต่อพันธะระหว่างคาร์บอนเป็นอย่างมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้สำหรับเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling และยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรรวมทั้งสามารถแยกออกจากปฏิกิริยาได้โดยง่ายโดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอกเหนี่ยวนำ นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) ที่มีขนาดระดับนาโนเมตรซึ่งเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่มีสมบัติแม่เหล็กแบบ ferrimagnetism ที่เกิดปรากฏการณ์ superparamagnetic สามารถกระจายตัวได้ดีในสภาวะที่ไม่มีสนามแม่เหล็กมาเหนี่ยวนำและจะแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กขึ้นเมื่อมีสนามแม่เหล็กมาเหนี่ยวนำ ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี ในงานวิจัยที่ผ่านมา นั้นทำปฏิกิริยา Suzuki coupling ในตัวทำละลายอินทรีย์ แต่ในงานชิ้นนี้สนใจที่จะทำปฏิกิริยาในน้ำ เนื่องจากต้องการพัฒนาและปรับปรุงให้เป็น green chemistry นั่นคือการคำนึงถึงการลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้ปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์จำนวนมากด้วยการทำปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่จะสังเคราะห์ขึ้นนี้ต้องสามารถกระจายตัวอยู่ในน้ำได้เป็นอย่างดีเพื่อคงไว้ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมโดยการเชื่อมต่อกับ stabilizer ที่สามารถละลายน้ำได้เข้ากับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม นั่นคือ modified polyacrylic acid (PAA) modified polyethylenimine (PEI) และ dihydrolipoic acid (DHLLA) โดยเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว จากเหตุผลของการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่ายนั้นจึงทำให้งานชิ้นนี้ถือได้ว่าเป็น green chemistry อีกด้วย

1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizers 3 ชนิด ได้แก่ modified polyacrylic acid (mPAA), modified polyethylenimine (mPEI) และ dihydrolipoic Acid (DHLA)
2. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizers แล้ว ไปเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ซึ่งมีน้ำเป็นตัวทำละลาย
3. เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizers ชนิดต่าง ๆ และตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่ไม่ได้เชื่อมต่อกับ stabilizers

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

นอกจากอุปกรณ์และเครื่องแก้วพื้นฐานในห้องปฏิบัติการแล้ว ยังมีเครื่องมือที่สำคัญ ดังต่อไปนี้

1. เครื่อง Temperature Controller
2. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง (AB204-S, Mettler Toledo)
3. เครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Magnetic stirrer)
4. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (Thermo Scientific, Nicolet 6700)
5. เครื่อง Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) (Avance 400, Bruker)
6. เครื่องปั่นเหวี่ยงสาร (Rotofix32A)
7. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (R-114, BUCHI Rotavapor)
8. เครื่อง X-ray powder diffraction spectrometer (XRD) (Ultima+Rigaku, DMAX2200)
9. เครื่อง Transmission electron microscope (TEM) (JEM-2100(JOEL))
10. เครื่อง Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) (Thermo Scientific)
11. แท่งคนแม่เหล็ก (Magnetic bar)

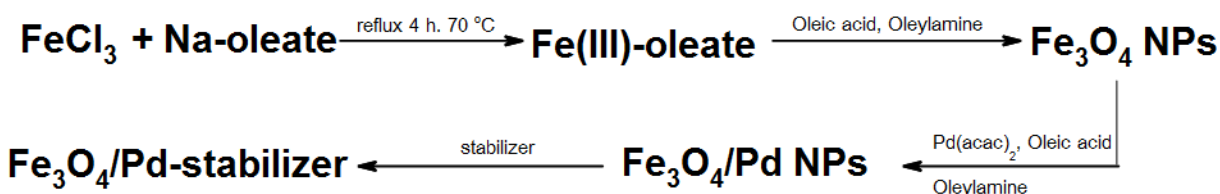
2.2 สารเคมี

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1. Iron(III) chloride | (Sigma-Aldrich, Germany) |
| 2. Sodium oleate | (Sigma-Aldrich, Germany) |
| 3. Hexane | (RCI Labscan, Thailand) |

- 
4. Ethanol (RCI Labscan, Thailand)
 5. Dibenzyl ether (Sigma-Aldrich, Germany)
 6. Acetone (RCI Labscan, Thailand)
 7. Oleylamine (Sigma-Aldrich, Sweden)
 8. Oleic acid (Sigma-Aldrich, Italy)
 9. Palladium acetylacetonate (Sigma-Aldrich, United States)
 10. Toluene (RCI Labscan, Thailand)
 11. Polyacrylic acid (PAA) (Sigma-Aldrich, United States)
 12. Polyethylenimine (PEI) (Sigma-Aldrich, United States)
 13. Thiocetic acid (Alfa Aesar, Great Britain)
 14. Sodium hydrogen carbonate (Merck, Germany)
 15. Sodium borohydride (Sigma-Aldrich, United States)
 16. Hydrochloric acid (RCI Labscan, Thailand)
 17. Ammonia (RCI Labscan, Thailand)
 18. 4-Iodoanisole (Sigma-Aldrich, United States)
 19. Phenylboronic acid (Sigma-Aldrich, China)
 20. Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) (Sigma-Aldrich, China)
 21. Potassium carbonate (Carlo Erba reagents, France)
 22. Dichloromethane (RCI Labscan, Thailand)
 23. Sodium sulfate (Merck, Germany)

2.3 วิธีการสังเคราะห์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer สามารถแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก คือ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม และ การเชื่อมต่อ stabilizer แต่ละชนิดเข้ากับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม สามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ดังนี้

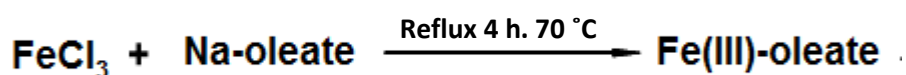


สมการที่ 2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer

2.3.1 การสังเคราะห์แกนกลางเหล็กออกไซด์

วิธีในการสังเคราะห์แกนกลางเหล็กออกไซด์ โดยอ้างอิงและปรับเปลี่ยนจากงานวิจัยที่ผ่านมา (12) มีดังนี้

(1) สังเคราะห์ Iron oleate complex



สมการที่ 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ Iron oleate complex

1.1 ชั่ง Iron(III) chloride 0.6488 กรัม และ sodium oleate 3.6533 กรัม แยกใส่ในปิกรอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร

1.2 ละลาย Iron(III) chloride ด้วย น้ำ milliQ 10 มิลลิลิตร

1.3 เทสารละลาย Iron(III) chloride และ sodium oleate ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร

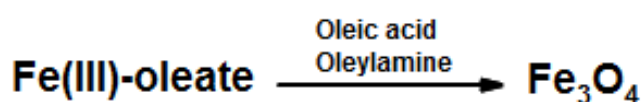
1.4 ใส่แท่งคนแม่เหล็ก เฮกเซน 28 มิลลิลิตร เอทานอล 16 มิลลิลิตรและ น้ำ milliQ 12 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร

1.5 ตั้ง reflux ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.6 สกัด Fe oleate complex ด้วยน้ำ milliQ 3 ครั้ง ครั้งละ 6 มิลลิลิตร ในกรวยแยก แยกชั้นน้ำออกและเก็บชั้นสารอินทรีย์ไว้ในขวดสามคอ

1.7 นำไประเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน เพื่อระเหยเฮกเซนออก

(2) สังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4)



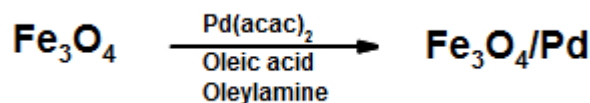
สมการที่ 2.3 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

2.1 นำ Fe oleate complex ที่สังเคราะห์ได้ใส่ dibenzyl ether 25 มิลลิลิตรและแท่งคนแม่เหล็กตั้งปฏิกิริยาด้วย Schlenk line ภายในตู้ดูดควันโดยใช้ heating mantle และ temperature controller เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ โดยกำจัดน้ำออกภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 10 นาที

2.2 ฉีด oleic acid 2.5 มิลลิโมล และ oleylamine 2.5 มิลลิโมล ที่ละลายอยู่ใน dibenzyl ether 2.5 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอด้วยเข็มฉีดยาหลังจากปฏิกิริยาอยู่ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนแล้ว 10 นาที จากนั้นปล่อยให้ปฏิกิริยาอยู่ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส

2.3 ตกตะกอนและล้างเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงสาร 3 ครั้ง โดยครั้งที่ 1 ใช้อะซิโตน ครั้งที่ 2 ใช้โทลูอินและเอทานอลในอัตราส่วน 1:1 และครั้งที่ 3 ใช้เอทานอล จากนั้นกระจายอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่ล้างแล้วในโทลูอิน

2.3.2 สังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$)

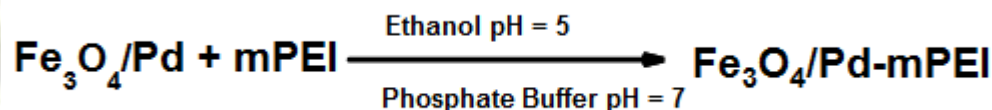


สมการที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

- 1) นำอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มา 2 มิลลิโมล ใส่ในขวดสามคอและใส่ dibenzyl ether 25 มิลลิลิตร และแท่งคนแม่เหล็ก ตั้งปฏิกิริยาด้วย Schlenk line ภายในตู้ดูดควันอีกครั้ง กำจัดน้ำออกภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 10 นาที
- 2) ฉีด oleic acid 2.5 มิลลิโมล, oleylamine 2.5 มิลลิโมล และ palladium acetylacetonate 2.5 มิลลิโมล ที่ละลายอยู่ใน dibenzyl ether 2.5 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอด้วยเข็มฉีดยาภายหลังจากปฏิกิริยาอยู่ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนแล้ว 10 นาที จากนั้นปล่อยให้ปฏิกิริยาอยู่ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส
- 3) ล้างและตกตะกอนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงสาร 3 ครั้งโดยใช้ เอทานอล แล้วจึงกระจายอนุภาคเหล็ก-พัลลาเดียมในโทลูอีน

2.3.3 การเชื่อมต่อ stabilizer ชนิดต่าง ๆ กับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

- (1) การเชื่อมต่อพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการดัดแปรแล้วบนพื้นผิวพัลลาเดียมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม



- สมการที่ 2.5 กระบวนการเชื่อมต่อพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการดัดแปรแล้วบนพื้นผิวพัลลาเดียมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

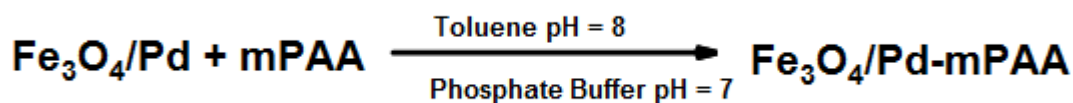
1.1 ละลายพอลิเอทิลีนอิมินที่เตรียมโดยผ่านการตัดแปรแล้วโดยอ้างอิงและปรับเปลี่ยนจากงานวิจัยที่ผ่านมา (10) ปริมาณ 3 มิลลิโมล ด้วยเอทานอล 5 มิลลิลิตร พร้อมทั้งใส่แท่งคนแม่เหล็ก จากนั้นจึงปรับ pH สารละลายให้มีค่าประมาณ 5 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 37%

1.2 ค่อย ๆ หยดอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่กระจายตัวอยู่ในโทลูอีนปริมาณ 15 มิลลิกรัม ลงในสารละลายของพอลิเอทิลีนอิมิน แล้วคนสารละลายด้วยเครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อนข้ามคืน

1.3 นำสารละลายผสมระหว่างพอลิเอทิลีนอิมินและอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมไปทำการระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศแบบหมุน ให้เหลือปริมาณตัวทำละลายอยู่เพียง 1-2 หยดเท่านั้น

1.4 ค่อย ๆ หยดสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH เท่ากับ 7 ลงบนตะกอนที่ได้จนครบ 5 มิลลิลิตร แล้วคนสารละลายตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อนทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้ไปผ่านกระบวนการ dialysis ด้วย centrifugal filter ขนาด 30K

(2) การเชื่อมต่อพอลิอะครีลิคแอซิดที่ผ่านการตัดแปรแล้วบนพื้นผิวพัลลาเดียมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม



สมการที่ 2.6 กระบวนการเชื่อมต่อพอลิอะครีลิคแอซิดที่ผ่านการตัดแปรแล้วบนพื้นผิวพัลลาเดียมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

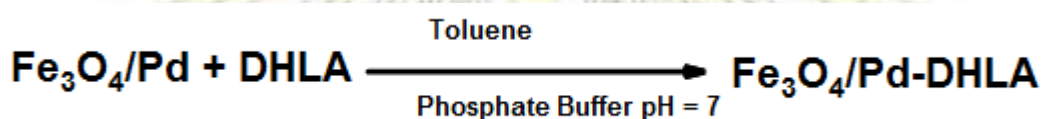
2.1 ละลายพอลิอะครีลิคแอซิดที่เตรียมโดยผ่านการปรับปรุงแล้วโดยอ้างอิงและปรับเปลี่ยนจากงานวิจัยที่ผ่านมา (11) ปริมาณ 3 มิลลิโมล ด้วยโทลูอีน 5 มิลลิลิตร พร้อมทั้งใส่แท่งคนแม่เหล็ก จากนั้นจึงปรับ pH สารละลายให้มีค่าประมาณ 8 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย 25%

2.2 ค่อย ๆ หยดอนุภาคเหล็ก-พัลลาเดียมที่กระจายตัวอยู่ในโทลูอีนปริมาณ 15 มิลลิกรัม ลงในสารละลายของพอลิอะครีลิคแอซิด แล้วคนสารละลายด้วยเครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อนข้ามคืน

2.3 นำสารละลายผสมระหว่างพอลิอะครีลิกแอซิดและอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมไปทำการระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ให้เหลือปริมาณตัวทำละลายอยู่เพียง 1-2 หยดเท่านั้น

2.4 ค่อย ๆ หยดสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH เท่ากับ 7 ลงบนตะกอนที่ได้จนครบ 5 มิลลิลิตร แล้วคนสารละลายตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อนทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้ไปผ่านกระบวนการ dialysis ด้วย centrifugal filter ขนาด 30K

(3) การเชื่อมต่อไดไฮโดรไลโปอิกแอซิดบนพื้นผิวพัลลาเดียมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม



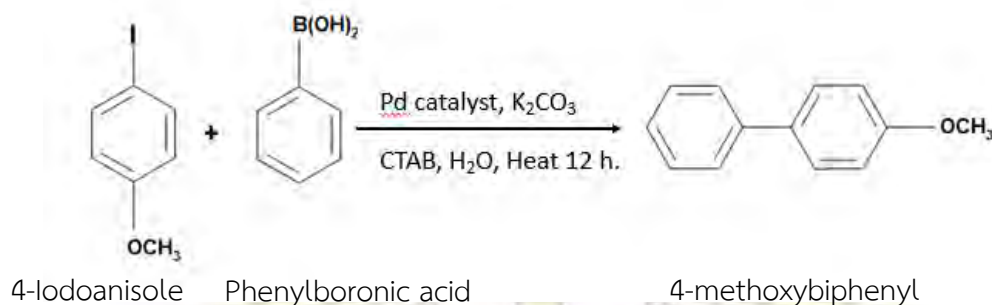
สมการที่ 2.7 กระบวนการเชื่อมต่อไดไฮโดรไลโปอิกแอซิดบนพื้นผิวพัลลาเดียมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

3.1 ระเหยตัวทำละลายโทลูอีนจากไดไฮโดรไลโปอิกแอซิดที่เตรียมโดยอ้างอิงจากงานวิจัยที่ผ่านมา (19) ปริมาณ 3 มิลลิโมล ออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน จากนั้นจึงค่อย ๆ หยดอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่กระจายตัวอยู่ในโทลูอีนลงในตะกอนของไดไฮโดรไลโปอิกแอซิดปริมาณ 15 มิลลิกรัม แล้วคนสารละลายด้วยเครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อนข้ามคืน

3.2 นำสารละลายผสมระหว่างไดไฮโดรไลโปอิกแอซิดและอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมไปทำการระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ให้เหลือปริมาณตัวทำละลายอยู่เพียง 1-2 หยดเท่านั้น

3.3 ค่อย ๆ หยดสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH เท่ากับ 7 ลงบนตะกอนที่ได้จนครบ 5 มิลลิลิตร แล้วคนสารละลายตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อนทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปรับ pH ให้มีค่าประมาณ 10 แล้วจึงนำสารที่ได้ไปผ่านกระบวนการ dialysis ด้วย centrifugal filter ขนาด 30K

2.4 การเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 แบบที่สังเคราะห์ได้



สมการที่ 2.8 ปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

- 1) ชั่ง 4-iodoanisole 0.43 มิลลิโมล, phenylboronic acid 0.65 มิลลิโมล, CTAB 0.43 มิลลิโมล และ potassium carbonate 1.29 มิลลิโมลและใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนตามปริมาณที่ต้องการ จากนั้นเติมน้ำ DI 6 มิลลิลิตร พร้อมทั้งแท่งคนแม่เหล็ก
- 2) ตั้งปฏิกิริยา Suzuki coupling บนเครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 3) เมื่อครบตามกำหนดเวลา 12 ชั่วโมงแล้ว ใส่ไดคลอโรมีเทนลงไปเพื่อหยุดปฏิกิริยา
- 4) ทำการสกัดสารที่ได้จากการตั้งปฏิกิริยา Suzuki coupling ด้วยกรวยแยกและเก็บชั้นสารอินทรีย์ (ชั้นไดคลอโรมีเทน) จากนั้นใช้ sodium sulfate ตู่น้ำและความชื้นออกจากชั้นสารอินทรีย์ แล้วกรองแยก sodium sulfate ออกด้วยกระดาษกรอง
- 5) นำชั้นสารอินทรีย์ที่ผ่านการกรองเรียบร้อยแล้วไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนจนตัวทำละลายอินทรีย์ระเหยออกไปจนหมด แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ โดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลายสารตัวอย่าง จากนั้นคำนวณหา % yield จากสูตร

สูตรการหา % yield จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$

% yield =

$$\frac{\text{Integral ของสัญญาณจากผลิตภัณฑ์เป้าหมาย}}{\text{Integral ของสัญญาณจากสารตั้งต้น} + \text{Integral ของสัญญาณจากสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}} \times 100$$



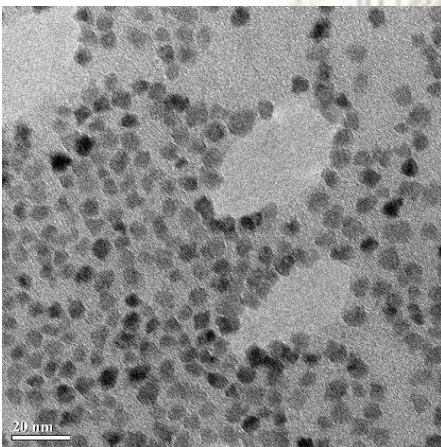
บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

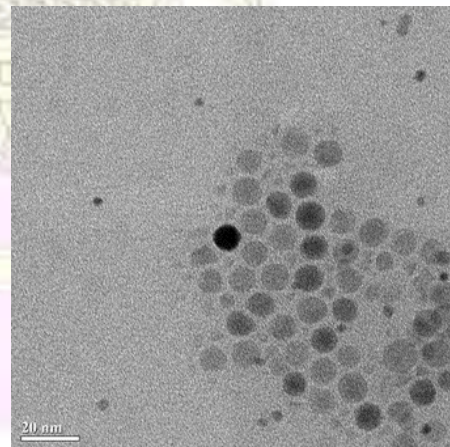
ในงานวิจัยชิ้นนี้มีจุดประสงค์ที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดระดับนาโนเมตรของอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) พร้อมทั้งใช้ stabilizer ทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ modified polyacrylic acid (mPAA), modified polyethylenimine (mPEI) และ dihydrolipoic Acid (DHLLA) มาเชื่อมต่อกับพื้นผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมเพื่อปรับปรุงสมบัติของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมให้มีความสามารถในการกระจายตัวในน้ำได้ดี เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำและทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เชื่อมต่อกับ stabilizer ชนิดต่างๆ ได้แก่ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -mPAA $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -mPEI และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -DHLLA

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$)

เมื่อทำการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์เพื่อใช้เป็นแกนกลางในการสังเคราะห์เป็นอนุภาคนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมแล้ว ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคเหล็กออกไซด์และอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่สังเคราะห์ได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) เพื่อดูรูปร่างและลักษณะทางกายภาพของอนุภาค และวิเคราะห์องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) จากภาพ TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์พบว่า มีลักษณะค่อนข้างเล็กและกลม มีขนาด 5.14 ± 0.72 นาโนเมตร ดังแสดงในรูป 3.1 ในขณะที่ภาพ TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่แสดงในรูป 3.2 แสดงอนุภาคของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของเหล็กออกไซด์อย่างชัดเจน มีขนาด 8.33 ± 0.87 นาโนเมตร และยังคงมีลักษณะกลมขนาดใกล้เคียงกัน

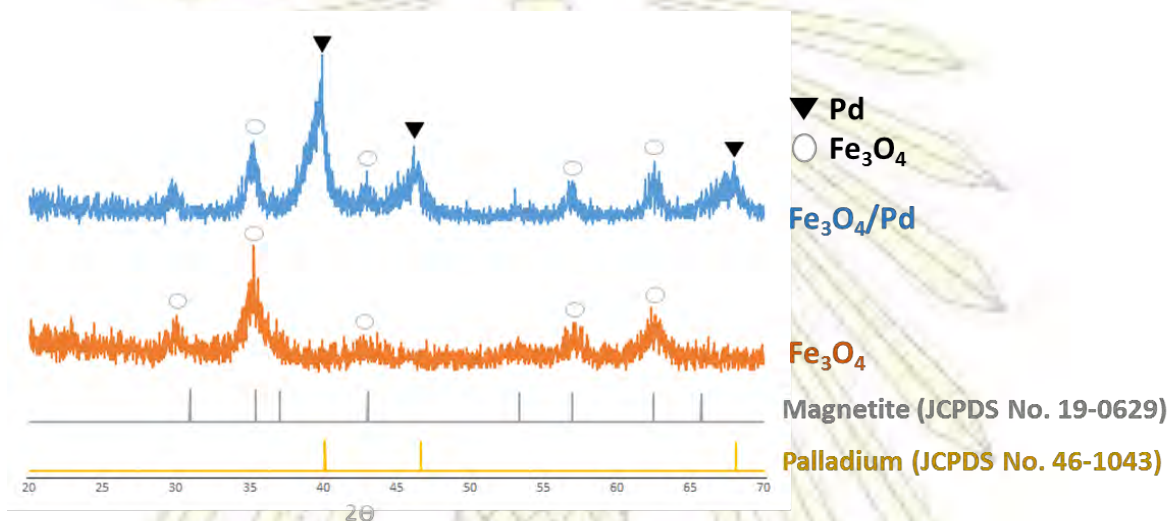


รูปที่ 3.1 ภาพ TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์



รูปที่ 3.2 ภาพ TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

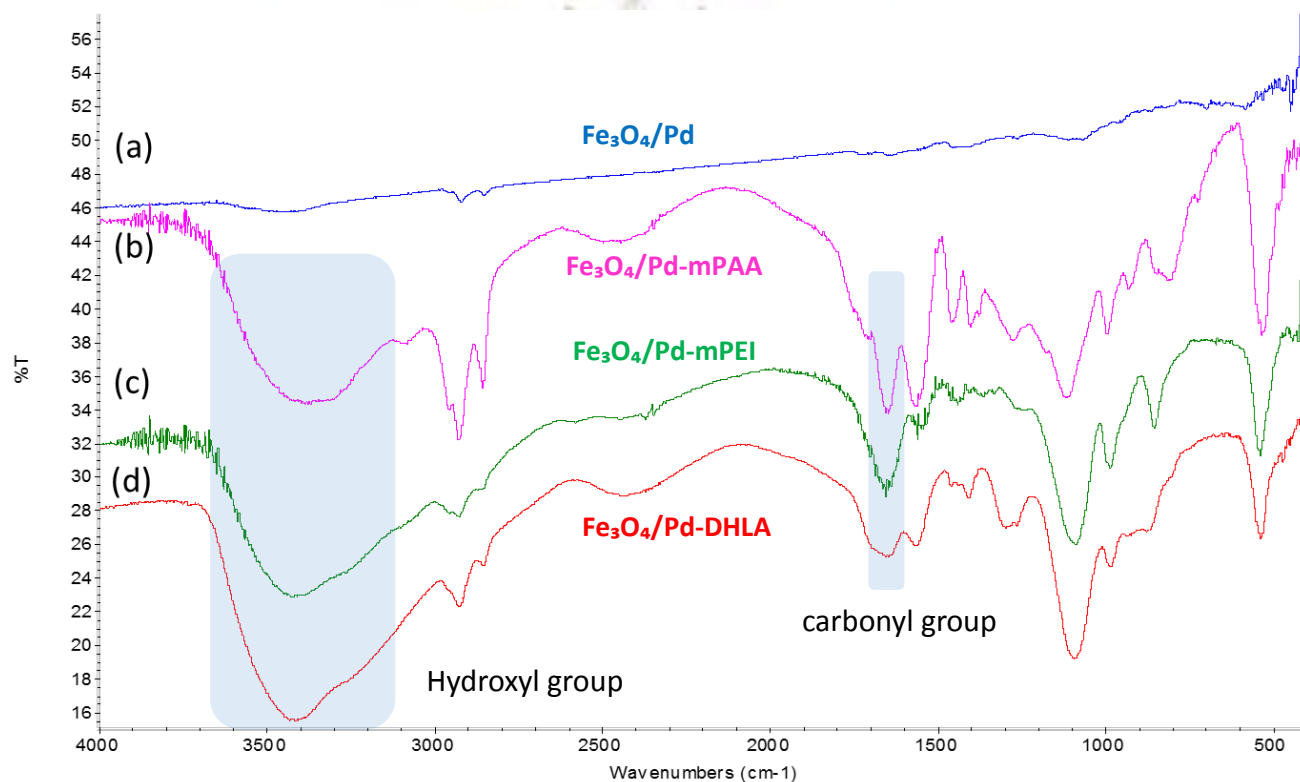
จากนั้นเมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD ของอนุภาคเหล็กออกไซด์พบว่าอนุภาคแม่เหล็กตรงกับกราฟอ้างอิง (JCPDS No.19-0629) คือ magnetite phase ซึ่งมีสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบ ferrimagnetic และเมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD กับอนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมพบองค์ประกอบของสารที่มีทั้งเหล็กออกไซด์และพัลลาเดียมประกอบอยู่ แสดงในรูปที่ 3.3 จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ได้จากเทคนิค TEM และ XRD นี้จึงสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้คืออนุภาคนาโนที่มีองค์ประกอบของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม



รูปที่ 3.3 กราฟ XRD ของอนุภาคเหล็กออกไซด์, อนุภาคเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม, กราฟอ้างอิงของ magnetite (JCPDS No.19-0629) และกราฟอ้างอิงของพัลลาเดียม (JCPDS No. 46-1043)

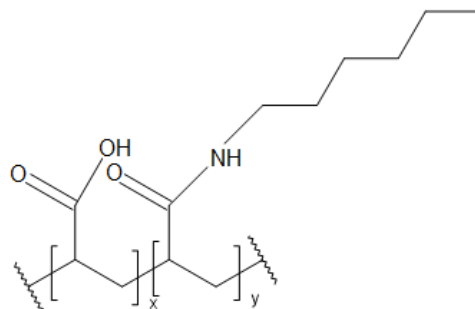
3.2 การเชื่อมต่อ stabilizer กับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม

เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม (Fe₃O₄/Pd) และ อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อ stabilizer แล้ว (Fe₃O₄/Pd-stabilizer) ด้วยวิธี Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.4

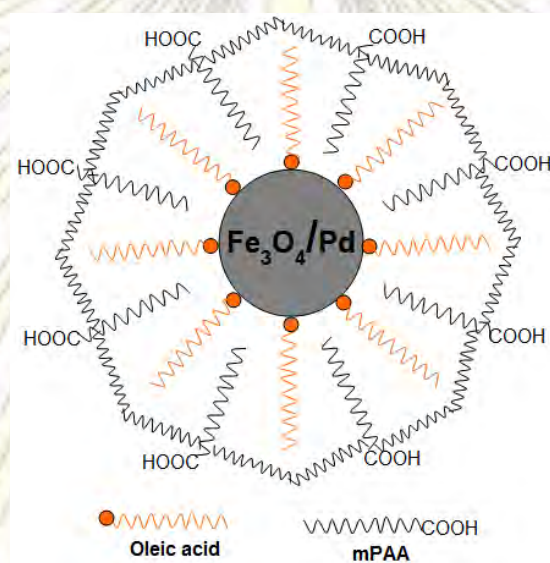


รูปที่ 3.4 IR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) เปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer ทั้ง 3 ชนิด

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ mPAA ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd} - \text{mPAA}$) กับสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) พบพีกที่มีลักษณะ broad ที่ตำแหน่ง 3387.69 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิล นอกจากนี้ยังพบพีกที่ตำแหน่ง 1643.08 cm^{-1} ที่บ่งบอกลักษณะเฉพาะของหมู่คาร์บอนิล ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ modified polyacrylic acid ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ทำให้ยืนยันได้ว่าสามารถเชื่อมต่อกับ mPAA กับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมได้จริงแสดงลักษณะได้ดังรูปที่ 3.6

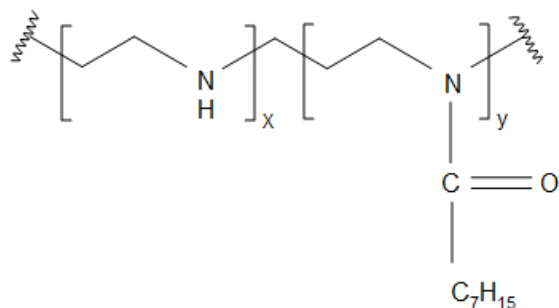


รูปที่ 3.5 โครงสร้าง modified polyacrylic acid (mPAA)

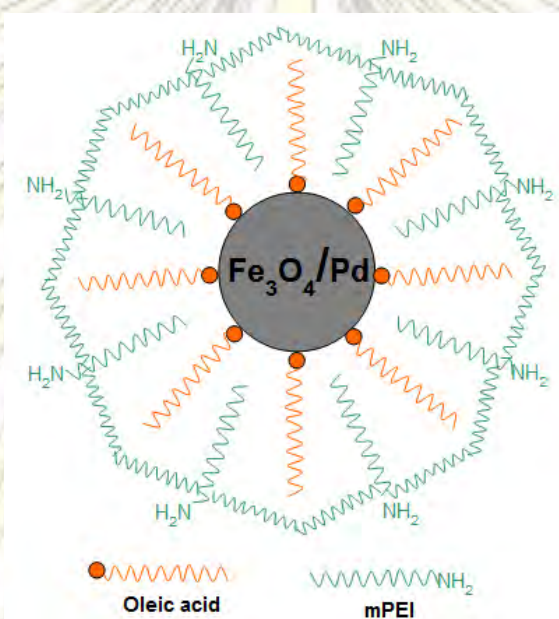


รูปที่ 3.6 ลักษณะการฟอร์มไมเซลล์ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -mPAA

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ mPEI ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ - mPEI) กับสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) พบพีกที่มีลักษณะ broad ที่ตำแหน่ง 3415.38 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งคาดว่าเป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่หลงเหลืออยู่ของสารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายและยังพบพีกที่ตำแหน่ง 1652.31 cm^{-1} ที่บ่งบอกลักษณะเฉพาะของหมู่คาร์บอนิลในฟังก์ชันเอไมด์ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ modified Polyethylenimine (mPEI) ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ทำให้ยืนยันได้ว่าสามารถเชื่อมต่อกับ mPEI กับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมได้จริงแสดงลักษณะได้ดังรูปที่ 3.8

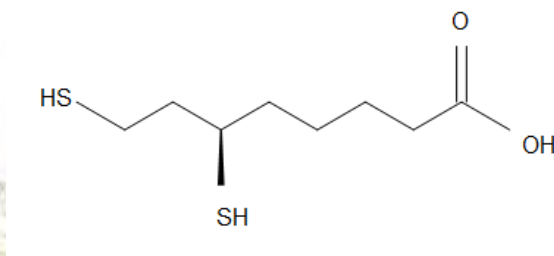


รูปที่ 3.7 โครงสร้าง modified Polyethylenimine (mPEI)

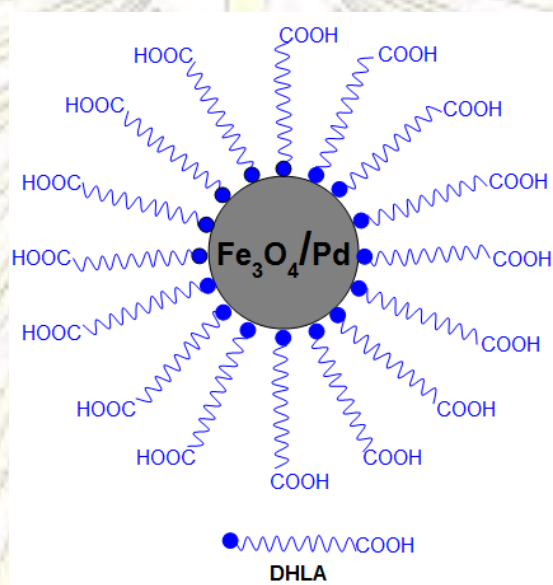


รูปที่ 3.8 ลักษณะการฟอร์มไมเซลล์ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -mPEI

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ DHLA ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ - DHLA) กับสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) พบพีกที่มีลักษณะ broad ที่ตำแหน่ง 3411.28 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิล นอกจากนี้ยังพบพีกที่ตำแหน่ง 1643.08 cm^{-1} บ่งบอกลักษณะเฉพาะของหมู่คาร์บอนิล ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ Dihydrolipoic Acid ดังแสดงในรูปที่ 3.9 จึงยืนยันได้ว่าสามารถเชื่อมต่อกับ DHLA กับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมได้จริงแสดงลักษณะได้ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.9 โครงสร้างไดไฮโดรไลโปอิกแอซิด

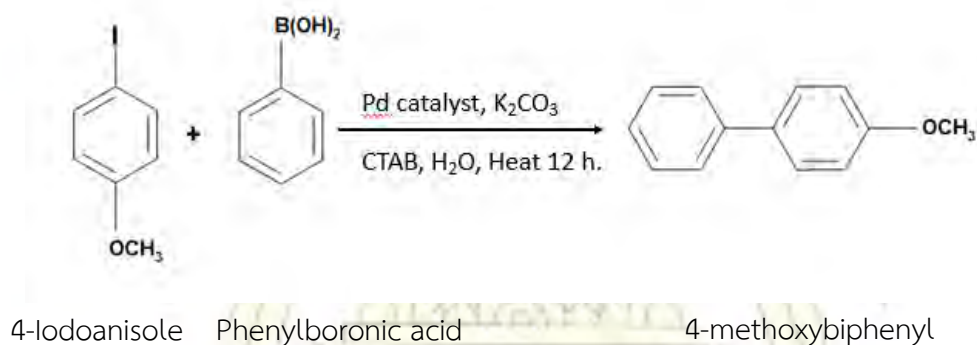
รูปที่ 3.10 ลักษณะหลังผ่านกระบวนการ ligand exchanges ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -DHLA

เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer ชนิดต่าง ๆ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด คือ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -mPEI และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -mPAA สามารถกระจายตัวในสารละลายบัฟเฟอร์ได้ดี สารละลายมีลักษณะใส แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -DHLA ไม่สามารถกระจายตัวได้ดีเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 2 ชนิด สารละลายมีลักษณะขุ่นเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ทั้งนี้อาจขึ้นอยู่กับ stabilizer แต่ละตัวมีพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ความสามารถในการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมกับ stabilizer แต่ละตัวไม่เท่ากัน จึงทำให้ความสามารถในการกระจายตัวในสารละลายบัฟเฟอร์แตกต่างกันด้วย



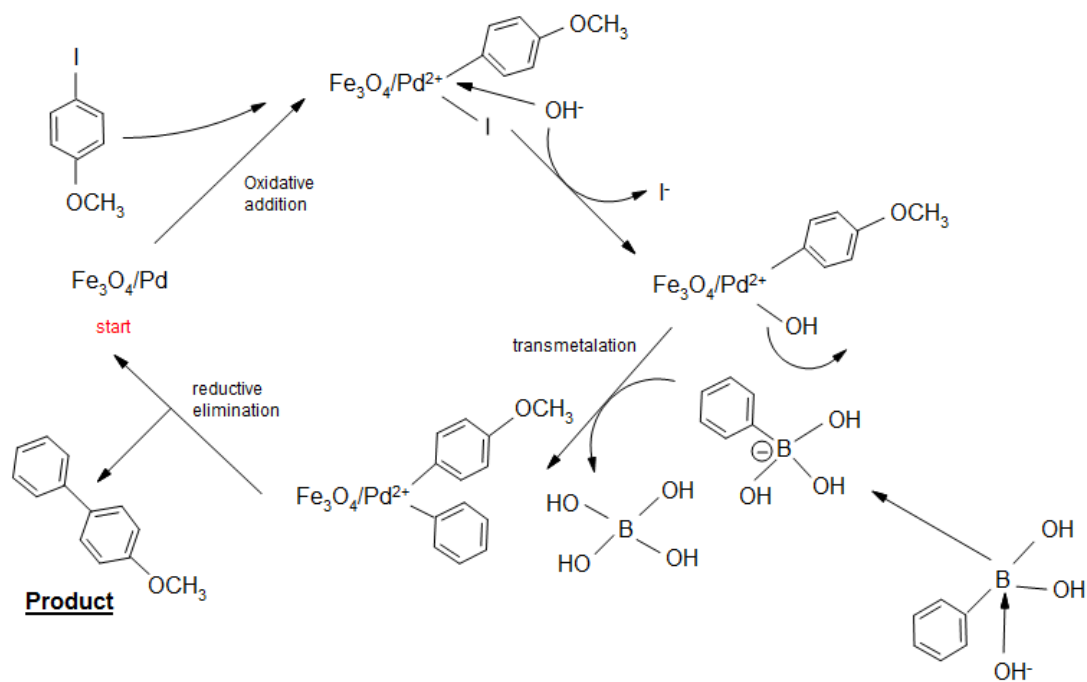
รูปที่ 3.11 อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer ชนิดต่าง ๆ กระจายตัวอยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์

3.3 การทดสอบเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-stabilizer}$

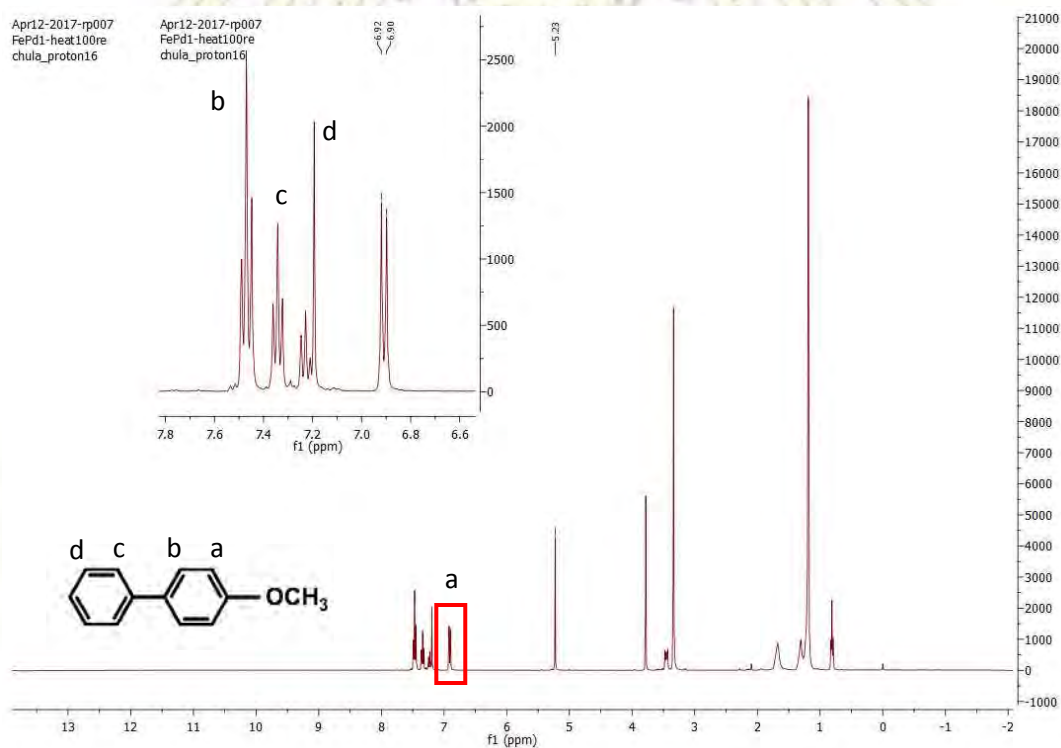


รูปที่ 3.12 ปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer โดยมีสารตั้งต้นคือ 4-iodoanisole ทำปฏิกิริยากับ phenylboronic acid ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 12 ชั่วโมงจะได้สารผลิตภัณฑ์คือ 4-methoxybiphenyl ดังกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่แสดงในรูป 3.13 และเมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) ได้สเปกตรัมดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Suzuki coupling

รูปที่ 3.14 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา Suzuki coupling

จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมสามารถแยกสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้โดยง่าย จากพีคที่พบบริเวณ chemical shift ที่ 6.7-6.8 ppm จะเป็นพีคที่สามารถบ่งบอกได้ถึงสารตั้งต้นหรือ 4-iodoanisole จากรูปที่ 3.11 จะไม่พบพีคที่บริเวณดังกล่าวแต่จะพบพีคที่สามารถบ่งบอกถึงสารผลิตภัณฑ์ได้คือ 4-methoxybiphenyl ที่บริเวณ chemical shift ที่ 6.95-7.00 ppm โดยเป็นโปรตอนตำแหน่ง a ที่ได้รับอิทธิพลจากหมู่เมทอกซีที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนจึงทำให้ chemical shift ไปทาง upfield ดังนั้นจากรูปที่ 3.11 พบเพียงพีคที่บริเวณ chemical shift ที่ 6.95 ppm แต่ไม่พบพีคที่บริเวณ chemical shift 6.7-6.8 แสดงว่าได้สารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจากปฏิกิริยา Suzuki coupling โดย พีคที่พบในช่วง chemical shift 7.0-7.5 ppm คือพีคของโปรตอนที่อยู่ในวง aromatic ที่ตำแหน่ง b c และ d ตามที่แสดงในรูปที่ 3.14 พีคที่พบบริเวณ chemical shift ที่ 5.2 ppm มีลักษณะเป็น singlet คือพีคของโปรตอนบริเวณหมู่แทนที่หรือหมู่ methoxy ในสารผลิตภัณฑ์ 4-methoxybiphenyl ส่วนพีคอื่น ๆ ที่พบใน $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมบริเวณ chemical shift ตั้งแต่ช่วง 0.7-3.9 ppm คือพีคของการปนเปื้อนและความไม่บริสุทธิ์ต่าง ๆ ของไดคลอโรมีเทนที่ใช้ในการสกัดสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากโดยทั่วไปในปฏิกิริยา Suzuki coupling เป็นปฏิกิริยาที่ไม่เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ได้เป็นความต้องการ

3.3.1 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$

ในขั้นแรกได้ทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ เริ่มต้นจากการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เพื่อทดสอบว่าการเปลี่ยนไปของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังหรือไม่ โดยแสดงทั้งหมดดังตารางที่ 3.1 จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันในช่วง 0.02-1.83 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง % yield ที่ได้จากแต่ละปฏิกิริยานั้นไม่แตกต่างกันมากนัก มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 11 ± 3 % แม้ว่าจะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมากจากค่าเริ่มต้นและค่าสูงสุดที่ใช้มีความแตกต่างกันถึง 92 เท่าแล้วก็ตาม ดังนั้นจึงทดลองทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและ 100 องศาเซลเซียส พบว่า % yield ที่ได้มีค่าเฉลี่ยของทั้งสองอุณหภูมิมีค่า 15 ± 1 % แสดงว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะทดลองทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและ 100 องศาเซลเซียสเพื่อเปรียบเทียบ % yield ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

จากนั้นเมื่อทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและ 100 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองใช้ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีให้ % yield ของทั้งสองอุณหภูมิมากกว่า 90% แสดงถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้น้อยมาก % yield ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่า 10%

ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) ที่ยังไม่ได้ทำการเชื่อมต่อ stabilizer ชนิดต่าง ๆ กลับพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีมากให้ % yield สูงถึง 100% โดยทำการทดลองทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำมาแล้วข้างต้น แต่ถึงแม้ว่าจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกลับพบปัญหาที่สำคัญคือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากปฏิกิริยา Suzuki coupling ได้ยาก เมื่อใช้สนามแม่เหล็กภายนอกแยกตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมพบว่าไม่สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้ทั้งหมด ยังมีบางส่วนหลงเหลืออยู่ในสารละลายผลิตภัณฑ์ทำให้ประสบปัญหาในการที่จะนำผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จึงต้องทำการละลายอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมด้วยกรดกัดทองก่อนจากนั้นนำไปสกัดด้วยน้ำ milliQ จึงจะสามารถนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา Suzuki coupling ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ได้

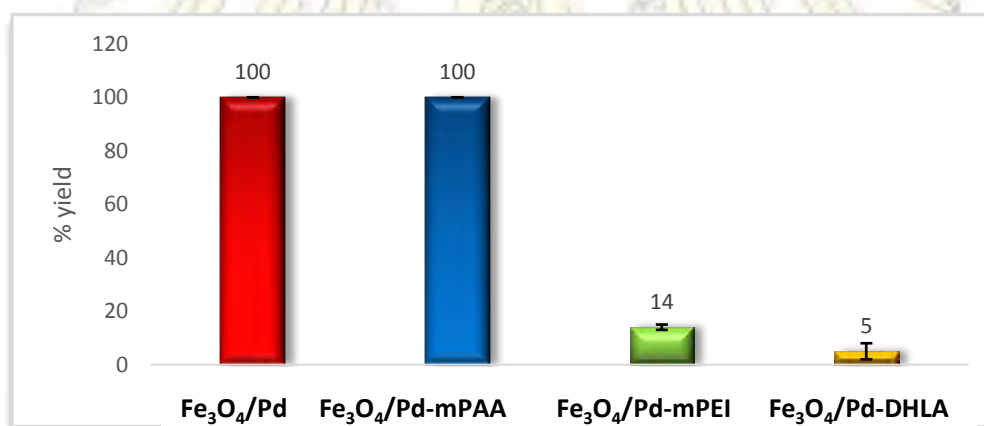
ตารางที่ 3.1 ผลการเกิดปฏิกิริยา Suzuki coupling จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	% yield	
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$	0.02	อุณหภูมิห้อง	11 %	
	0.04	อุณหภูมิห้อง	15 %	
	0.07	อุณหภูมิห้อง	15 %	
	0.46	อุณหภูมิห้อง	9 %	
	0.92	อุณหภูมิห้อง	9 %	
	1.37	อุณหภูมิห้อง	11 %	
	1.83	อุณหภูมิห้อง	9 %	
	0.04	80	13 %	
	0.11	80	14 %	
	0.46	80	17 %	
	0.11	100	15 %	
	0.46	100	15 %	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$	0.11	80	92 %
		0.46	80	90 %

ตารางที่ 3.1 (ต่อ) ผลการเกิดปฏิกิริยา Suzuki coupling จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	% yield
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$	0.11	100	96
	0.46	100	100
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$	0.11	80	7 %
	0.46	100	3 %
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$	0.11	80	100 %
	0.46	80	100 %
	0.46	100	100 %

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาเพื่อเปรียบเทียบแล้วจึงทดลองทำการเร่งปฏิกิริยาซ้ำที่สภาวะอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสแล้วคำนวณหา % yield แสดงผลดังกราฟที่ 3.1



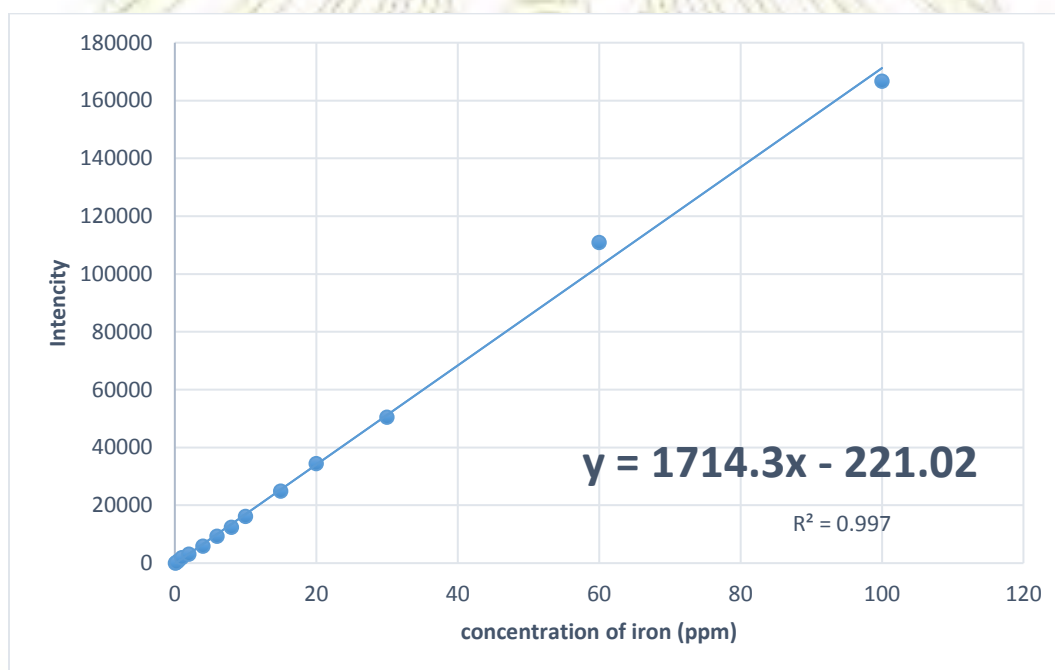
กราฟที่ 3.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ของตัวเร่งชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

จากกราฟที่ 3.1 สามารถลำดับแนวโน้มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ได้ดังนี้

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd} = \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ stabilizer แต่ละตัวมีพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันส่งผลให้ความสามารถในการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-

พัลลาเดียมกับ stabilizer แต่ละตัวไม่เท่ากันทำให้ความสามารถในการกระจายตัวในตัวทำละลายแตกต่างกันซึ่งส่งผลถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันอีกด้วย นอกจากนี้ mPAA และ mPEI เป็น stabilizer ชนิด polymer ส่งผลให้มีจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่มากกว่า DHLA ซึ่งเป็น stabilizer ที่ไม่ใช่ polymer ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ จึงสามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีกว่าและสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า รวมถึงขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจึงอาจส่งผลให้แต่ละ composite ของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของเหล็กออกไซด์และพัลลาเดียมไม่เท่ากัน จึงต้องทำการตรวจวัดปริมาณของเหล็กและพัลลาเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma- optical emission spectroscopy (ICP-OES)

เมื่อทำการวัดหาปริมาณสารในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการ Inductively coupled plasma- optical emission spectroscopy (ICP-OES) จึงได้กราฟของสารละลายมาตรฐานเหล็กดังกราฟที่ 3.2 และกราฟของสารละลายมาตรฐานของพัลลาเดียมดังกราฟที่ 3.3

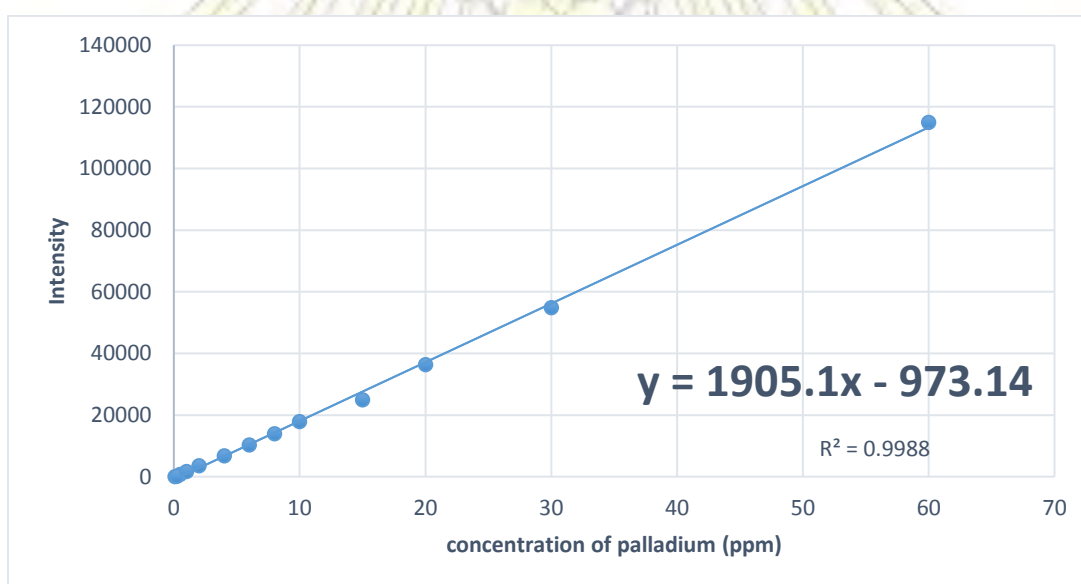


กราฟที่ 3.2 กราฟของสารละลายมาตรฐานเหล็กจากเทคนิค ICP-OES

เมื่อนำค่า Intensity ของสารตัวอย่างที่ได้จากเทคนิค ICP-OES แทนลงในค่า y ของสมการจากกราฟของสารละลายมาตรฐานจะได้ค่าความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง (สารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา) ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงความเข้มข้นของสารละลายเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	Intensity	ความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก (ppm)
Fe ₃ O ₄ /Pd-mPEI	3,636	2.2499
Fe ₃ O ₄ /Pd-mPAA	872.3	0.6378
Fe ₃ O ₄ /Pd-DHLA	391.8	0.3575
Fe ₃ O ₄ /Pd	109,300	63.8867



กราฟที่ 3.3 กราฟของสารละลายมาตรฐานพัลลาเดียมจากเทคนิค ICP-OES

ตารางที่ 3.3 ตารางแสดงความเข้มข้นของสารละลายพัลลาเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	Intensity	ความเข้มข้นของสารละลายพัลลาเดียม (ppm)
Fe ₃ O ₄ /Pd-mPEI	187.7	0.6093
Fe ₃ O ₄ /Pd-mPAA	234.5	0.6339
Fe ₃ O ₄ /Pd-DHLA	- *	- *
Fe ₃ O ₄ /Pd	65,530	34.9080

หมายเหตุ * คือ เครื่อง ICP-OES ไม่สามารถวัดค่าได้เนื่องจากมีค่าต่ำกว่า Detection limit

จากนั้นคำนวณปริมาณพัลลาเดียมโดยใช้ข้อมูลจากเทคนิค ICP-OES ในตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₃O₄/Pd-mPAA และ Fe₃O₄/Pd-mPEI ที่ใช้เร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling โดยเปรียบเทียบ % yield เมื่อมีปริมาณพัลลาเดียมใกล้เคียงกัน สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.4 ตารางแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₃O₄/Pd-mPAA และ Fe₃O₄/Pd-mPEI เมื่อมีปริมาณพัลลาเดียมใกล้เคียงกัน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	ปริมาณพัลลาเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยา (มิลลิกรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	% yield
Fe ₃ O ₄ /Pd-mPEI	0.46	2.0943x10 ⁻⁴	80	17 %
Fe ₃ O ₄ /Pd-mPAA	0.46	1.8383x10 ⁻⁴	80	92 %

จากตารางที่ 3.5 ปริมาณพัลลาเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₃O₄/Pd-mPAA มีน้อยกว่าในตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₃O₄/Pd-mPEI เล็กน้อยแต่สามารถเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ให้มี % yield ได้มากกว่าประมาณ 5 เท่า

จากข้อมูลดังกล่าวจึงสามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₃O₄/Pd-mPAA สามารถเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ได้ดีกว่า Fe₃O₄/Pd-mPEI ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการทำปฏิกิริยา Suzuki coupling เป็นการทำปฏิกิริยาในสถานะที่เป็นเบส จึงอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ mPAA มี

สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมมากกว่า จึงสามารถเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ในตัวทำละลายน้ำ ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$

จากการตรวจหาปริมาณพัลลาเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ มีปริมาณพัลลาเดียมน้อยมากจนไม่สามารถตรวจวัดปริมาณพัลลาเดียมได้จากเทคนิค ICP-OES จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ สามารถเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ได้ดีเนื่องมาจากปริมาณพัลลาเดียมไม่เพียงพอ และทั้งนี้ DHLA เป็นลิแกนด์ที่มีความรุนแรง สามารถสร้างสารเชิงซ้อนกับพัลลาเดียมได้ดีจนอาจทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสลายตัวจนเหลือปริมาณพัลลาเดียมน้อยมากจากที่เติมลงไป ในปริมาณที่เท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ แม้จะสามารถเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ได้ดีแต่การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ให้หมดเพื่อนำสารผลิตภัณฑ์ไปใช้ต่อนั้นสามารถทำได้ยาก และเมื่อไม่สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ ออกได้หมดจึงไม่สามารถนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เพราะอนุภาคเหล็กออกไซด์จะไปรบกวนสนามแม่เหล็กในเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ จึงต้องใช้กรดกัดของละลายตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่ในสารผลิตภัณฑ์เพื่อให้เหล็กออกไซด์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปไอออนจึงจะไม่รบกวนการทำงานของเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ และต้องทำการสกัดด้วยน้ำ milliQ เพื่อกำจัดกรดกัดของออกจากสารผลิตภัณฑ์ จะเห็นได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ มีความยุ่งยากและใช้ขั้นตอนก่อนการนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์หลายขั้นตอน

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายนอกจากจะต้องคำนึงถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะต้องคำนึงถึงความสะดวกในการที่จะนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้ต่อภายหลังจากการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ และยังต้องคำนึงถึงความเป็นกรดเบสตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับค่า pH ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ด้วยเหตุผลทั้งหมดนี้ทำให้เห็นแนวโน้มว่าเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPEI}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-DHLA}$ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-mPAA}$ มีความเหมาะสมที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมแล้วนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านและวิเคราะห์องค์ประกอบของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมได้ จากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมไปเชื่อมต่อกับ stabilizers 3 ชนิด ได้แก่ modified polyacrylic acid (mPAA) modified polyethylenimine (mPEI) และ dihydrolipoic acid (DHLLA) เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd -mPAA Fe_3O_4/Pd -mPEI Fe_3O_4/Pd -DHLLA ที่สามารถกระจายตัวอยู่ในน้ำได้ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบว่า สามารถเชื่อมต่อกับ stabilizer ทั้ง 3 ชนิดเข้ากับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd -mPAA และตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd -mPEI สามารถกระจายตัวอยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd -DHLLA เมื่อได้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer แล้วจึงนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย โดยมีสารตั้งต้นคือ 4-iodoanisole ทำปฏิกิริยากับ phenylboronic acid ได้สารผลิตภัณฑ์คือ 4-methoxybiphenyl โดยเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียม (Fe_3O_4/Pd) ที่ไม่ได้เชื่อมต่อกับ stabilizer และตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ stabilizer 3 ชนิดดังที่กล่าวในข้างต้น ผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd และตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd -mPAA สามารถเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ได้ดี มี % yield 100% แต่เมื่อพิจารณาจากความสามารถในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ ค่าความเป็นกรดเบสที่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาขณะที่ทำการทดสอบเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd -mPAA มีความเหมาะสมที่สุดที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย

4.2 การพัฒนางานวิจัยในอนาคต

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์-พัลลาเดียมที่เชื่อมต่อกับ modified Polyacrylic acid (mPAA) หรือ Fe_3O_4/Pd -mPAA นั้นมีแนวโน้มที่ดีในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Suzuki coupling ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จึงมีความน่าสนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4/Pd -mPAA ให้สามารถเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ให้หลากหลายได้อีกด้วย เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้นชนิดต่าง ๆ เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

1. Yu, L.; Han, Z. Palladium nanoparticles on polyaniline (Pd@PANI): A practical catalyst for Suzuki cross-couplings. *Mater Lett.* **2016**, *184*, 312-314.
2. Tang, W.; Li, J.; Jin, X.; Sun, J.; Huang, J.; Li, R. Magnetically recyclable Fe@Pd/C as a highly active catalyst for Suzuki coupling reaction in aqueous solution. *J. Catal.* **2014**, *43*, 75-78.
3. Xia, J.; Fu, Y.; He, G.; Sun, X.; Wang, X. Core-shell-like Ni-Pd nanoparticles supported on carbon black as a magnetically separable catalyst for green Suzuki-Miyaura coupling reactions. *Appl Catal B Environ.* **2017**, *200*, 39-46.
4. Patil, M. N.; Bhanage, M. B. Fe@Pd/C: An efficient magnetically separable catalyst for direct reductive amination of carbonyl compounds using environment friendly molecular hydrogen in aqueous reaction medium. *Catal Today.* **2014**, *247*, 182-189.
5. Wang, Y.; Lee, J. Recyclable nano-size Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticle core. *J Mol Catal.* **2007**, *263*, 163-168.
6. Li, Z.; Gelbaum, C.; Heaner, W.; IV.; Fisk, J.; Jaganathan, A.; Holden, B.; Pollet, P.; Liotta, C. Palladium-catalyzed Suzuki reactions in water with no added ligand: effects of reaction scale, temperature, pH of aqueous Phase, and substrate structure. *Org Process Res Dev.* **2016**, *20*, 1489-1499.
7. Amornsit, M.; Akaratiwa, S. Magnetic materials. <http://www.elecnet.chandra.ac.th/courses/ELEC2101/termwork/magnetic/menuitem.html> (accessed Mar 23, 2017).
8. Caldwell, A. M.; Albers, E. A.; Levy, C. S.; Pick, E. T.; Cohen, E. B.; Helms, A. B.; Milliron, J. D. Driving oxygen coordinated ligand exchange at nanocrystal surfaces using trialkylsilylated chalcogenides. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 556-558.
9. Schilli, M. C.; Zhang, M.; Rizzardo, E.; Thang, H. S.; Chong, K. Y.; Edwards, K.; Karlsson, G.; Muller, H. E. A. A new double-responsive block copolymer synthesized via RAFT polymerization: poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid). *Macromolecules.* **2004**, *37*, 7861-7866.
10. Hemaraz, U. D.; Boluk, Y.; Sunasee, R. Amine-decorated nanocrystalline cellulose surfaces. *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 974-981.
11. Bromberg, L.; Polyether-modified poly(acrylic acid): synthesis and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4267-4274.

12. Littke, F. A.; Fu, C. G. A convenient and general method for Pd-catalyzed Suzuki cross-couplings of aryl chlorides and arylboronic acids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3724-3388.
13. Billingsley, K.; Buchwald L. S. Highly efficient monophosphine-based catalyst for the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of heteroarylHalides and heteroaryl boronic acids and esters. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358-3366.
14. Mori, K.; Kondo, Y.; Yamashita, H. Synthesis and characterization of FePd magnetic nanoparticles modified with chiral BINAP ligand as a recoverable catalyst vehicle for the asymmetric coupling reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8949-8954.
15. Jang, Y.; Chung, J.; Kim, S.; Jun, W. S.; Kim, H. B.; Lee, W. D.; Kim, M. B.; Hyeon, T. Simple synthesis of Pd-Fe₃O₄ heterodimer nanocrystals and their application as a magnetically recyclable catalyst for Suzuki cross-coupling reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2512-2516.
16. Fang, Z.; Liu, Lu.; Xu, L.; Yin, X.; Zhong, X. Synthesis of highly stable dihydrolipoic acid capped water-soluble CdTe nanocrystals. *Iop. Science.* **2008**, *19*, 5101-5704.
17. Xu, Y.; Qin, Y.; Palchoudhury, S.; Bao, Y. Water-soluble iron oxide nanoparticles with high stability and selective surface functionality. *Langmuir.* **2011**, *27*, 8990-8997.
18. Wang, X.; Zhu, M.; Liu, H.; Ma, J.; Li, F. Modification of Pd-Fe nanoparticles for catalytic dechlorination of 2,4-dichlorophenol. *Sci. Total. Environ.* **2013**, *449*, 157-167.
19. Uyeda, T. H.; Medintz, L. I.; Jaiswal, K. J.; Simon, M. S.; Mattoussi, H. Synthesis of compact multidentate ligands to prepare stable hydrophilic quantum dot fluorophores. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3870-3878.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวอังคณา ไชโย เกิดเมื่อวันที่ 3 เดือน มกราคม พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดพิจิตร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนพิจิตรพิทยาคม จังหวัดพิจิตร เมื่อปีการศึกษา 2555 ได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2556 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 240/28 ตำบล คลองคะเชนทร์ อำเภอเมือง จังหวัด พิจิตร รหัสไปรษณีย์ 66000 อีเมล fangangkhana@gmail.com

