



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การศึกษาปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของสารประกอบอัลคีนด้วยเครื่องผลิตโอโซน
ราคาประหยัด
Study of ozonolysis of alkenes with household ozone generator

ชื่อนิสิต นายศุภณัฐ บุญทัศน์นา
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การศึกษาปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสารประกอบอัลคีนด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด

Study of ozonolysis of alkenes with household ozone generator

โดย

นายศุภณัฐ บุญทัศน์นา

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

โครงการ การศึกษาปฏิบัติการไอโซโทปของสารประกอบอัลคีนด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด

โดย นายศุภณัฐ บุญทัศน์นา

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

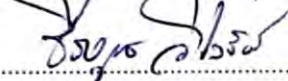
คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ

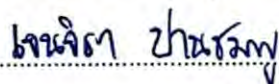
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปรีชา ภูวไพโรศิริศาล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภาณุวัฒน์ ผดุงรส)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.เจนจิรา ปานชมพู)

รายงานนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่.....เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2560

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

Project Title Study of ozonolysis of alkenes with household ozone generator

Student Name Supanat Buntasana Student ID 5633146423

Advisor Name Assistant Professor Panuwat Padungros, Ph.D.

Co-advisor Name Professor Tirayut Vilaivan, Ph.D.

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

Abstract

Oxidative cleavage of alkenes is a chemical reaction that cleaves double bond to smaller molecules. One of the most important oxidative cleavage is ozonolysis. Ozonolysis employs ozone as a reagent and produces carbonyl or carboxylic acid as products. It is widely used in academic research and industrial applications due to its mild reaction conditions and high conversion yields. However, cost of commercial ozone generator is relatively high, thus limiting utilization of ozonolysis in general laboratories. Many research groups have tried to solve this obstacle by developing alternative cleavage with other oxidizing agents. The new methods are still suffered from harsh conditions and lower yields. Recently, small and household ozone generators have been widely used to eliminate undesired odor in household. The cost of this household ozone generator is much lower compared to a typical laboratory style generator. In this work, we apply the household ozone generator for synthetic application on the ozonolysis of alkenes. Firstly, ozonolysis of 8 styrene derivatives bearing electron donating group, electron withdrawing group, α - and β -substituent were investigated. The reactions were completed within 1–2 hours after ozone treatment, and cleavage products were obtained in 60–98% yields. The lower yields in some cases might be caused by the loss of volatile aldehyde products during aqueous work-up and chromatographic purification. Efficiency of the household ozone generator was then examined and compared with the laboratory ozone generator. The results showed that both generators provided comparable yields but the laboratory generator took shorter reaction time, approximately 5 minutes, to finish the reaction. This was probably due to lower capacity of ozone production by the household generator. In future work, we plan to expand the scope of alkene substrates and analyze the percent conversion by gas chromatography in order to mitigate the loss of volatile products.

Keywords: oxidative cleavage, alkenes, ozonolysis, ozone generator

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตาให้ความอนุเคราะห์อย่างยิ่งของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภาณุวัฒน์ ผดุงรส อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่เอื้อเพื่อสถานที่และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย อาจารย์ได้ให้ความรู้ คำอธิบายด้วยความเข้าใจและวางแผนโครงการ เสียสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือตลอดงานวิจัยนี้ คอยให้คำแนะนำ ตรวจสอบ และแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความใส่ใจ ตลอดจนช่วยแก้ไขรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และอีกทั้งอาจารย์ยังคอยให้กำลังใจ ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์ ที่ได้ให้คำแนะนำและข้อชี้แนะต่องานวิจัยนี้และขอขอบคุณในความอนุเคราะห์สารเคมี, เครื่องแก้วและเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดที่ได้ใช้ในการงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ปรีชา ภูวไพโรศิรศาล ที่สละเวลาให้เกียรติมาเป็นประธานกรรมการสอบงานวิจัยในครั้งนี้ และได้ให้ความอนุเคราะห์ให้ผู้วิจัยได้ใช้เครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัยเพื่อมาเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.เจนจิรา ปานชมพู ที่สละเวลาให้เกียรติมาเป็นกรรมการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้กรุณาถ่ายทอดความรู้ ประสบการณ์ และเทคนิคปฏิบัติการอันเป็นพื้นฐานสำคัญในการทำงานวิจัย ขอขอบคุณภาควิชาเคมีที่สนับสนุนเครื่องมือและดำเนินงานด้านทุนสนับสนุนสำหรับงานวิจัย รวมถึงบุคลากรที่อำนวยความสะดวกทุกท่าน

ขอขอบคุณนางสาวปาริชาติ สวัสดิ์ธีรกุล และ นางสาวลดาวัลย์ พันธุ์รัมย์ นิสิตระดับปริญญาโทในกลุ่มวิจัยของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภาณุวัฒน์ ผดุงรส ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำขณะการทำงานและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ข้อมูลด้วยเทคนิค NMR และ Mass spectrometry และเจ้าหน้าที่ที่มีส่วนช่วยในการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ทุกท่าน อาจารย์และนิสิตท่านอื่นที่ได้เคยให้ความช่วยเหลือในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอระลึกถึงความกรุณาของทุกท่านที่กล่าวมาข้างต้นไว้ ณ ที่นี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ช
สารบัญตาราง	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฏ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
1.2.1 ปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส.....	3
1.2.2 หลักการผลิตไอโซน.....	4
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
1.3.1 การพัฒนาของการออกแบบเครื่องผลิตไอโซน.....	6
1.3.2 การประยุกต์ใช้ปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ flow reaction.....	12
1.3.3 การพัฒนาการทำปฏิกิริยา oxidative cleavage ทดแทนปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส.....	14
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการ	15
บทที่ 2 การทดลอง	16
2.1 วิธีการทดลองทั่วไป	16
2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	16
2.1.2 สารเคมี.....	17
2.2 วิธีการทดลอง.....	17
2.2.1 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-methoxystyrene ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด	20
2.2.2 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด.....	21
2.2.3 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-methylstyrene ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด	23
2.2.4 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α -methylstyrene ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด	24

2.2.5 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ styrene ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด.....	25
2.2.6 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด.....	26
2.2.7 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด	27
2.2.8 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene ด้วยเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัย	28
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	30
3.1 อิทธิพลของโครงสร้างของสารตั้งต้นต่อปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส.....	31
3.1.1 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-methoxystyrene.....	33
3.1.2 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ styrene	35
3.1.3 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene	39
3.1.4 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-methylstyrene.....	43
3.1.5 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α -methylstyrene	45
3.1.7 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol.....	49
3.1.8 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene	51
3.1.9 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri- <i>O</i> -benzyl-D-glucal.....	53
3.1.10 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri- <i>O</i> -acetyl-D-glucal.....	54
3.2 อิทธิพลของโครงสร้างของสารตั้งต้นที่มีผลต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส.....	57
3.3 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคา ประหยัดและเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัย	58
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	62
เอกสารอ้างอิง	64
ภาคผนวก	67
ประวัติผู้วิจัย	80

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 การ work-up ของปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์.....	1
รูปที่ 1.2 เครื่องผลิตโอโซน a) แบบราคาประหยัดที่ใช้ตามครัวเรือน b) แบบที่ใช้ในการวิจัย.....	2
รูปที่ 1.3 การเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของอัลคีน	3
รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ Criegee.....	4
รูปที่ 1.5 การผลิตโอโซนด้วยวิธี Corona discharge.....	4
รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาการเกิดโอโซนด้วยวิธี corona discharge	5
รูปที่ 1.7 การผลิตโอโซนด้วยวิธี corona discharge ที่มีแหล่งออกซิเจนที่ต่างกัน.....	5
รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาการเกิดโอโซนด้วย UV	6
รูปที่ 1.9 เครื่องผลิตโอโซนของ Andrews A. C. และคณะ.....	7
รูปที่ 1.10 เครื่องผลิตโอโซนของ Smith F. L. และคณะ	8
รูปที่ 1.11 เครื่องผลิตโอโซนของ Jacop G. S. และ Aaron R.....	8
รูปที่ 1.12 เครื่องผลิตโอโซนของ Beroza M. และ Bierl B. A.....	9
รูปที่ 1.13 เครื่องผลิตโอโซนของ Charlene M. R. และคณะ	10
รูปที่ 1.14 เครื่องผลิตโอโซนของ BelBruno J. J. และคณะ	11
รูปที่ 1.15 เครื่องผลิตโอโซนของ Branan B. M. และคณะ.....	12
รูปที่ 1.16 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบ Continuous Flow ของ Kappe C. O. และคณะ.....	13
รูปที่ 1.17 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบ film-shear flow reactor ของ Kendall A. J. และคณะ	13
รูปที่ 1.18 แผนการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสารประกอบอัลคีนต่าง ๆ ของผู้วิจัย.....	15
รูปที่ 2.1 สารตั้งต้นอัลคีนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของงานวิจัยนี้.....	18
รูปที่ 2.2 เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่ได้ใช้ในงานวิจัยนี้.....	18
รูปที่ 2.3 เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย	19
รูปที่ 2.4 วิธีการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด	19
รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methoxystyrene.....	20
รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene	21
รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methylstyrene	23
รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ α -methylstyrene.....	24
รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ styrene.....	25

รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid	26
รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol	27
รูปที่ 2.12 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของสาร 2 ด้วยเครื่องผลิตไอโซนที่ไซในงานวิจัย.....	28
รูปที่ 3.1 เครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดที่ใช้ในการทดลองนี้.....	30
รูปที่ 3.2 สารตั้งต้นอัลคีนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของงานวิจัยนี้.....	31
รูปที่ 3.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส	32
รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของสาร 4-methoxystyrene.....	33
รูปที่ 3.5 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-methoxystyrene	33
รูปที่ 3.6 ¹ H NMR spectrum (400 MHz, CDCl ₃) ของ 4-methoxybenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2:3.....	34
รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของสาร styrene	35
รูปที่ 3.8 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ styrene.....	35
รูปที่ 3.9 ¹ H NMR spectrum (400 MHz, CDCl ₃) ของ benzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:1:2	36
รูปที่ 3.10 ¹ H NMR spectrum (400 MHz, CDCl ₃) ของ styrene, benzaldehyde และผลิตภัณฑ์ที่ได้ หลังจากรีดิวซ์ไอโซไนต์ (crude).....	38
รูปที่ 3.11 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene	39
รูปที่ 3.12 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene	39
รูปที่ 3.13 ¹ H NMR spectrum (400 MHz, CDCl ₃) ของ 4-chlorobenzaldehyde และ 1-chloro-4-(dimethoxymethyl)benzene และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2:4:1:6.....	40
รูปที่ 3.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ในรูป acetal formation โดย methanol เข้าไปทำปฏิกิริยากับ carbonyl oxide	41
รูปที่ 3.15 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene	42
รูปที่ 3.16 ¹ H NMR spectrum (400 MHz, CDCl ₃) ของ 4-chlorobenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2	42
รูปที่ 3.17 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-methylstyrene.....	43
รูปที่ 3.18 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-methylstyrene	43
รูปที่ 3.19 ¹ H NMR spectrum (400 MHz, CDCl ₃) ของ 4-methylbenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2:3.....	44
รูปที่ 3.20 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α-methylstyrene.....	45

รูปที่ 3.21 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α -methylstyrene.....	45
รูปที่ 3.22 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ acetophenone และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 2:1:2:3.....	46
รูปที่ 3.23 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid	47
รูปที่ 3.24 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid.....	47
รูปที่ 3.25 ^1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d_6) ของ 3,4-dihydroxybenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:1:1:2:1	48
รูปที่ 3.26 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol.....	49
รูปที่ 3.27 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol	49
รูปที่ 3.28 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:1:2:3:1	50
รูปที่ 3.29 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene	51
รูปที่ 3.30 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene.....	52
รูปที่ 3.31 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์หลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ 4-nitrostyrene.....	52
รูปที่ 3.32 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene	53
รูปที่ 3.33 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri- <i>O</i> -benzyl-D-glucal	53
รูปที่ 3.34 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ ผลิตภัณฑ์หลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ Tri- <i>O</i> -benzyl-D-glucal (1).....	54
รูปที่ 3.35 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene	54
รูปที่ 3.36 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri- <i>O</i> -acetyl-D-glucal ที่ 4 ชั่วโมง...55	55
รูปที่ 3.37 ค่า pH ของน้ำบริสุทธิ์.....	56
รูปที่ 3.38 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ในรูป acetal formation โดย methanol เข้าไปทำปฏิกิริยากับ 4-chlorobenzaldehy โดยที่กรดเป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยา	57
รูปที่ 3.39 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene	59
รูปที่ 3.40 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-chlorobenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2	60


สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1	วิธีการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา oxidative cleavage นอกเหนือปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส	14
ตารางที่ 2.1	การใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ต่างกันที่มีผลต่อจำนวนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น	21
ตารางที่ 3.1	ปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดโดยคำนึงถึงชนิดของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา	32
ตารางที่ 3.2	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสจนสารตั้งต้นแต่ละชนิดหมด	58
ตารางที่ 3.3	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดและเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัย	60



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ



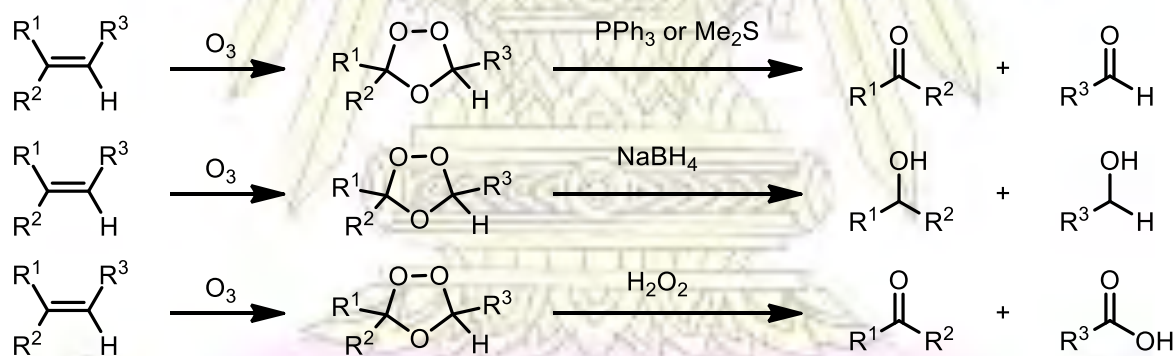
δ	chemical shift
α	alpha
β	beta
CDCl_3	deuterated chloroform
DMSO	dimethyl sulfoxide
d	doublet
dd	doublet of doublet
dt	doublet of triplet
Eq	equivalent
h	hour
g	gram
m	multiplet
mg	milligram
ml	milliliter
mmol	millimole
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million
R_f	retention factor
rt	room temperature
TLC	Thin Layer Chromatography
UV	ultraviolet
CD	corona discharge
o/n	overnight

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

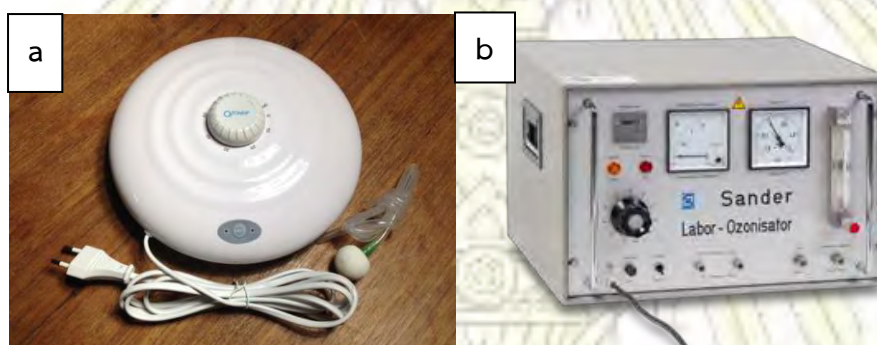
ปฏิกิริยา oxidative cleavage คือ ปฏิกิริยาที่มีการตัดพันธะระหว่างคาร์บอนและคาร์บอน และการสร้างพันธะคาร์บอนและออกซิเจนขึ้นมา¹ โดยปฏิกิริยาที่นิยมและเป็นที่ยอมรับกันนั้นก็คือ ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส² (ozonolysis) เป็นปฏิกิริยาที่มีการนำโอโซน (ozone) เข้าไปทำปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยานี้ได้มีการศึกษาอย่างจริงจังเมื่อปี ค.ศ.1855 โดย Schonbein³ โดยสารตั้งต้นที่สามารถเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสได้นั้นจะต้องเป็นสารอินทรีย์ที่ไม่อิ่มตัวซึ่งก็คือสารประกอบพวกลีน (alkene), อัลไคน์ (alkyne) และสารประกอบอะโซ (azo) โดยผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 1,3-dipolar cycloaddition และเกิด reversion step³⁻⁵ ได้สารมัธยันตร์ (intermediate) เป็นโอโซนไนด์ (ozonide) แล้วจึงทำการ work-up โดยการเติมตัวออกซิไดซ์ จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบกลุ่ม carboxylic acid หรือหากถ้า work-up ด้วยการเติมตัวรีดิวซ์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบกลุ่ม aldehyde, ketone หรือ alcohol⁶⁻¹⁰ ดังรูปที่ 1.1 การตัดพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนนั้น ทำให้อิซโอไนไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์สารทางเคมีและใช้ในงานวิจัยในห้องปฏิบัติการเชิงอุตสาหกรรม³



รูปที่ 1.1 การ work-up ของปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์

โอโซนเป็นโมเลกุลที่เกิดจากออกซิเจน 3 อะตอม ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ได้ ในอดีตจะมีการนำโอโซนมาใช้เฉพาะในงานวิจัยเท่านั้น แต่ในปัจจุบันได้มีการประยุกต์การนำโอโซนมาใช้ในชีวิตประจำวันมากขึ้นเช่น มีการจำหน่ายเครื่องผลิตโอโซนขนาดเล็กที่ใช้กำจัด

กลิ่นไม่พึงประสงค์ในบ้านเรือนหรือร้านขายสัตว์เลี้ยง อีกทั้งยังมีการนำโอโซนไปใช้ในการเกษตรเช่น ใช้โอโซนกำจัดอะฟลาทอกซิน (aflatoxin) ที่ตกค้างจากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร¹¹ ใช้ในการทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียในน้ำ¹² หรือสามารถใช้ในการล้างผักหรือผลไม้เพื่อกำจัดคลอรามิน (chloramine) ที่ตกค้าง¹³ เป็นต้น เครื่องผลิตโอโซน (ozone generator) ที่มีการใช้อย่างแพร่หลายตามบ้านเรือนนั้นสามารถหาซื้อได้ทั่วไป ตัวเครื่องมีขนาดเล็กสามารถเคลื่อนย้ายได้สะดวก อีกทั้งยังมีราคาที่ถูกลง โดยราคาอยู่ในช่วง 1,500 – 3,000 บาท¹⁴ (รูปที่ 1.2 a) แต่เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้สำหรับงานวิจัยเพื่อการสังเคราะห์สารนั้นจะมีราคาสูงตั้งแต่ 15,000 - 300,000 บาท¹⁵ (รูปที่ 1.2 b) ตามคุณลักษณะของเครื่องผลิตโอโซน ทำให้เครื่องผลิตโอโซนนี้ไม่เป็นที่แพร่หลายถึงแม้ว่าปฏิกิริยาโอโซนไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในเคมีสังเคราะห์เนื่องจากราคาของเครื่องผลิตโอโซนที่มีราคาสูงทำให้ในหลาย ๆ ห้องปฏิบัติการเคมีไม่สามารถจัดซื้อมาใช้งานได้ ซึ่งทางผู้วิจัยได้เปรียบเทียบคุณลักษณะของเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดกับเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยแล้วนั้น คาดว่าสามารถนำเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่ใช้ตามบ้านเรือนมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยเคมีสังเคราะห์ได้ โดยสามารถผลิตโอโซนได้ในปริมาณเพียงพอที่จะสามารถทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำเครื่องผลิตโอโซนที่หาซื้อได้ทั่วไปตามบ้านเรือนซึ่งมีคุณลักษณะเหมาะสมที่สามารถมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยเพื่อหาวิธีการสังเคราะห์สารที่เหมาะสมกับเครื่องผลิตโอโซนนี้



รูปที่ 1.2 เครื่องผลิตโอโซน a) แบบราคาประหยัดที่ใช้ตามครัวเรือน b) แบบที่ใช้ในการวิจัย

1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

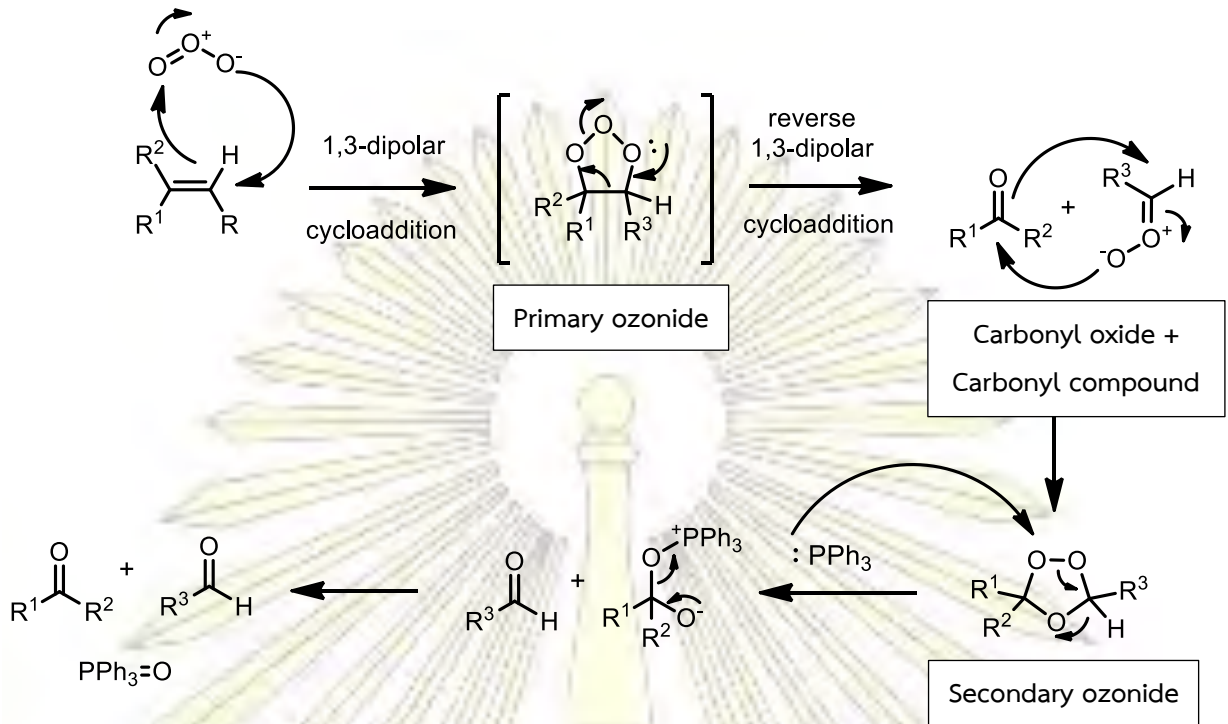
1.2.1 ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส



รูปที่ 1.3 การเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของอัลคีน

ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่มีการตัดพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน โดยใช้โอโซนในการทำปฏิกิริยา จะให้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันไปขึ้นกับวิธี work-up ถ้าใช้ตัวรีดิวซ์จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบกลุ่ม alcohol, aldehyde หรือ ketone และถ้าใช้ตัวออกซิไดซ์จะได้ผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม carboxylic acid กลไกการเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสจะเกิดผ่านกลไกแบบ 1,3-dipolar cycloaddition และ reversion step ผู้นำเสนอกฎการเกิดปฏิกิริยาเป็นครั้งแรกคือ Criegee⁴ ในปี ค.ศ. 1975 และได้รับการพิสูจน์อีกครั้งโดย Berger⁵ ในปี ค.ศ. 1998 ด้วยเทคนิค ¹⁷O NMR spectroscopy โดยได้มีการเสนอกฎไว้ดังนี้ (รูปที่ 1.4)

ในขั้นแรก สารประกอบอัลคีนจะทำปฏิกิริยากับโอโซนผ่านกลไกแบบ 1,3-dipolar cycloaddition ได้สารประกอบที่มีชื่อว่า primary ozonide (molozone หรือ 1,2,3-trioxolane หรือ Criegee intermediate) หลังจากนั้นสลายตัวให้ได้สารประกอบเป็น carbonyl oxide และสารประกอบ carbonyl หลังจากนั้นสารประกอบ carbonyl oxide จะทำหน้าที่เหมือนโอโซน โดยจะไปทำปฏิกิริยากับ carbonyl ผ่านกลไก 1,3-dipolar cycloaddition อีกครั้งได้เป็น carbonyl compound ด้วย reverse regiochemistry ได้เป็นสารประกอบ secondary ozonide (1,2,4-trioxolanes) โดย secondary ozonide ที่เกิดขึ้นจะเสถียรกว่า primary ozonide ที่เกิดขึ้นก่อนหน้า หลังจากนั้นจึง work-up ด้วยตัวรีดิวซ์หรือตัวออกซิไดซ์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเป็นสารประกอบกลุ่ม alcohol, aldehyde, ketone หรือ carboxylic acid และได้มีการศึกษาถึงผลของหมู่แทนบนวงอะโรมาติกพบว่า หมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่าหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาของหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนมีมากกว่าจึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า¹⁶

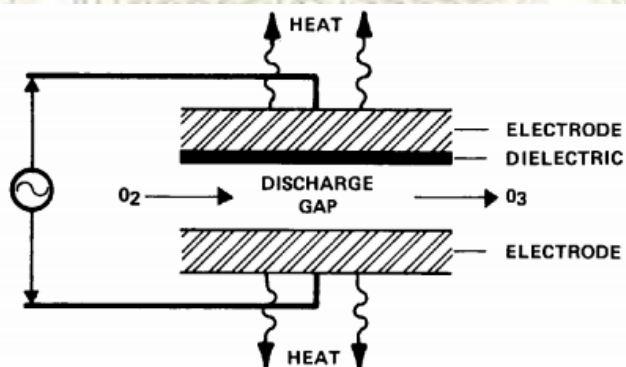


รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ Criegee

1.2.2 หลักการผลิตโอโซน

วิธีการที่ใช้ในการผลิตโอโซนในปัจจุบันนั้น จะมีวิธีการผลิตอยู่ 2 วิธีที่ได้รับการยอมรับ¹⁷⁻¹⁸ นั่นก็คือ

1) Corona Discharge (CD) ozone generation



รูปที่ 1.5 การผลิตโอโซนด้วยวิธี Corona discharge¹⁷

เป็นวิธีการที่ผลิตโอโซนโดยการนำออกซิเจนผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูง ซึ่งพลังงานนี้จะทำให้พันธะของโมเลกุลออกซิเจนแตกออก เป็นออกซิเจนอะตอมซึ่งไม่เสถียร ออกซิเจนอะตอมจึงทำปฏิกิริยากับอีกโมเลกุลของออกซิเจนเกิดการรวมตัวเป็นโอโซนขึ้นดังสมการ (รูปที่ 1.6)



รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาการเกิดโอโซนด้วยวิธี corona discharge

ออกซิเจนที่นำมาผลิตโอโซนนั้นควรเป็นออกซิเจนที่บริสุทธิ์ ไม่มีส่วนผสมของไนโตรเจนและปรอทจากความชื้น เนื่องจากหากมีไนโตรเจนและความชื้นจะให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นกรดไนตริกขึ้นมา ซึ่งกรดไนตริกมีฤทธิ์กัดกร่อนสูง ทำให้อุปกรณ์ภายในเครื่องผลิตโอโซนถูกกัดกร่อนได้รับความเสียหาย (รูปที่ 1.7)

Conventional Corona Discharge Ozone Generator

Air composition

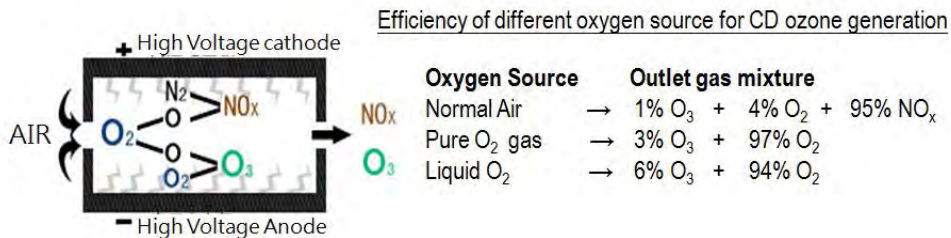
Oxygen (O ₂)	20%
Nitrogen (N ₂)	78%
Other gas mixture	2%

Reaction in Corona Discharge Generator



Products

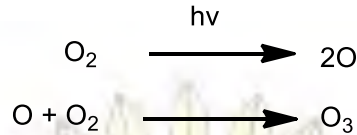
- O₃
 - NO
 - NO₂
 - O₂
- No_x extremely toxic and carcinogenic that cause serious air pollution , Harmful to respiratory tract and skin



รูปที่ 1.7 การผลิตโอโซนด้วยวิธี corona discharge ที่มีแหล่งออกซิเจนที่ต่างกัน¹⁷

2) Ultraviolet (UV) ozone generation

วิธีการนี้จะใช้รังสี UV ให้การให้พลังงานกับออกซิเจน และเมื่อออกซิเจนได้รับพลังงานไปแล้วนั้นจะแตกตัวเป็นออกซิเจนอะตอมแล้วจะไปรวมตัวกับออกซิเจนอีกโมเลกุลเกิดเป็นโอโซนขึ้นดังสมการ (รูปที่ 1.7) โดยความยาวคลื่นที่สามารถผลิตโอโซนได้ปริมาณที่ดีนั้นควรเป็นความยาวคลื่นที่มีพลังงานสูงและต่ำกว่า 200 nm¹⁸



รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาการเกิดโอโซนด้วย UV

ข้อแตกต่างระหว่างการผลิตโอโซนด้วยวิธี corona discharge และ ultraviolet

- โอโซนที่ผลิตด้วยวิธี corona discharge มีปริมาณมากกว่าวิธีใช้ UV ประมาณ 10 เท่า
- วิธี corona discharge จะผลิตโอโซนโดยปราศจากการเกิดสารอื่น ๆ ที่อาจเป็นอันตราย
- ปริมาณออกซิเจนในการผลิตโอโซนด้วยวิธี ultraviolet จะใช้ปริมาณที่สูงกว่า corona discharge การผลิตโอโซนด้วยวิธี corona discharge นั้นจะก่อให้เกิดความร้อน จึงต้องมีเครื่องมือที่ระบายความร้อนออกจากระบบ

เครื่องผลิตโอโซนในปัจจุบันทั้งที่ใช้ในงานวิจัยและที่วางขายทั่วไปนั้น จะใช้หลักการผลิตโอโซนด้วยวิธีการให้ออกซิเจนไหลผ่านศักย์ไฟฟ้าที่พลังงานสูง แล้วเปลี่ยนออกซิเจนให้เป็นโอโซนหรือ corona discharge โดยข้อแตกต่างระหว่างเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยและเครื่องผลิตโอโซนที่ขายทั่วไปนั้น คือ เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยจำเป็นต้องมีถังออกซิเจนบริสุทธิ์ในการผลิตโอโซน แต่สำหรับเครื่องผลิตโอโซนที่วางขายทั่วไปนั้นจะใช้ออกซิเจนจากอากาศมาผลิตโอโซน ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของโอโซนที่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมาก ในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่สามารถผลิตโอโซนได้สูงสุด 450 mg/h ซึ่งคาดว่าเพียงพอที่จะสามารถนำมาประยุกต์ใช้ทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสได้และเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพกับเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยทั่วไปซึ่งสามารถผลิตโอโซนได้สูงสุด 4 g/h

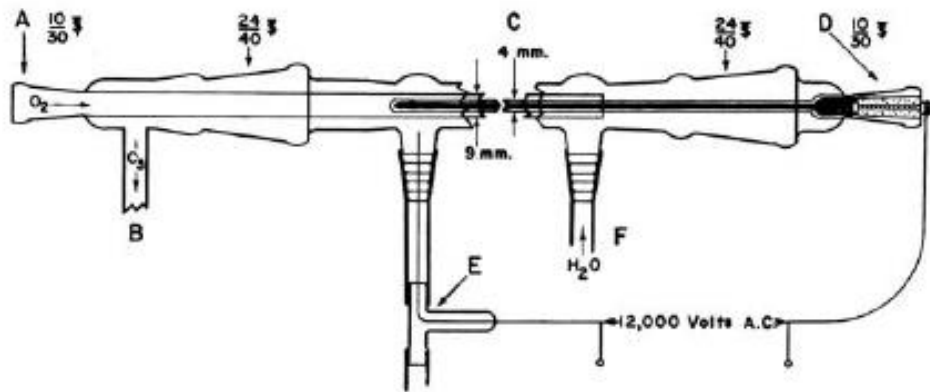
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 การพัฒนาของการออกแบบเครื่องผลิตโอโซน

ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญสำหรับนักเคมีสังเคราะห์และในห้องปฏิบัติการเชิงอุตสาหกรรมแต่ปัญหาหลักของปฏิกิริยานี้คือ เครื่องผลิตโอโซนที่จะใช้ในการสังเคราะห์นั้นมีราคาที่สูงและจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ที่เฉพาะ¹⁹ เช่น ต้องมีถังออกซิเจนบริสุทธิ์สำหรับการผลิตโอโซน เป็นต้น จึงทำให้ไม่เป็นที่นิยม

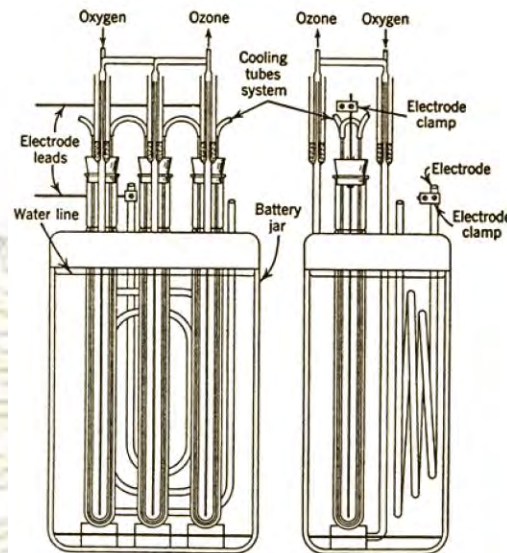
จากปัญหาดังกล่าว ทำให้มีการพัฒนาเครื่องผลิตโอโซนที่มีต้นทุนที่ถูกลงและใช้อุปกรณ์ต่าง ๆ ที่สามารถหาได้ทั่วไป อาทิเช่น ในปี ค.ศ. 1955 Andrews A. C. และคณะ²⁰ สร้างเครื่องผลิตโอโซนอย่างง่าย

(รูปที่ 1.9) ซึ่งเหมาะสมกับใช้ในห้องปฏิบัติการ โดยประกอบไปด้วย Pyrex west condenser และ Pyrex tubing เพื่อสร้างเป็นเครื่องผลิตโอโซนขึ้น โดยจะใช้ต้นแบบเป็น Henne-Perilstein type เครื่องผลิตโอโซนนี้สามารถผลิตโอโซนได้จากออกซิเจนจากถังออกซิเจนบริสุทธิ์โดยผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูง 12,000 V วิธีนี้จะใช้ออกซิเจนปริมาณมากเพื่อทำให้เกิดโอโซนขึ้น โดยจะให้ปริมาณโอโซนอยู่ที่ 342 – 428 mg/h



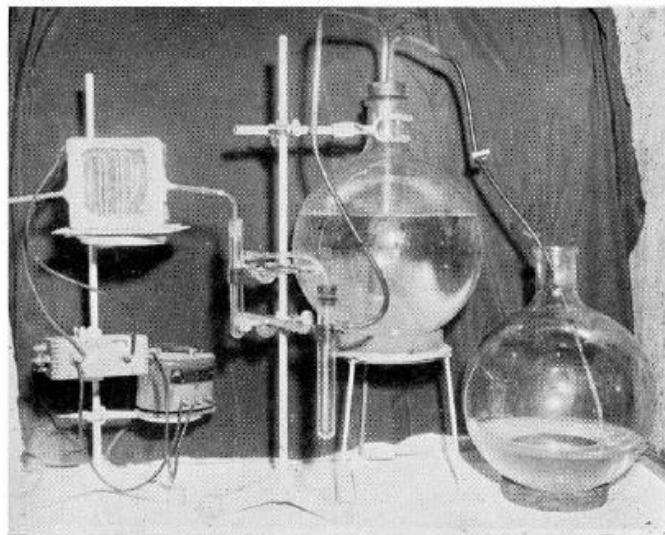
รูปที่ 1.9 เครื่องผลิตโอโซนของ Andrews A. C. และคณะ²⁰

ต่อมาในปีเดียวกัน Smith F. L. และคณะ²¹ ได้สร้างเครื่องผลิตโอโซน (รูปที่ 1.10) โดยอาศัยหลักการเปลี่ยนออกซิเจนจากถังออกซิเจนบริสุทธิ์ให้เป็นโอโซนด้วยการให้กระแสไฟฟ้าแรงสูง (8,000-15,000 V) เครื่องผลิตโอโซนนี้จะประกอบไปด้วย Berthelot tube ซึ่งเป็น soft line glass และมี cooling coil ล้อมรอบ พบว่า เครื่องผลิตโอโซนนี้ให้ปริมาณโอโซนอยู่ที่ 771 – 1028 mg/h ซึ่งถือว่าค่อนข้างสูง



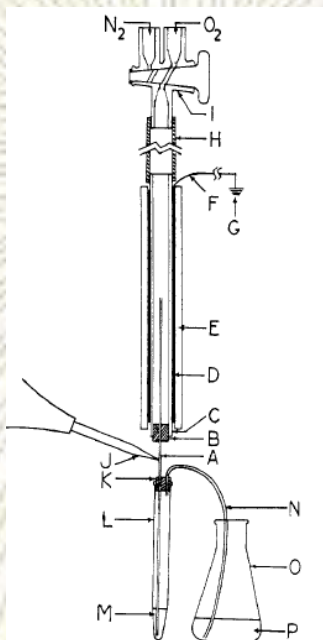
รูปที่ 1.10 เครื่องผลิตโอโซนของ Smith F. L. และคณะ²¹

จากนั้นในปี ค.ศ. 1960 Jacop G. S. และ Aaron R.²² ได้พัฒนาเครื่องผลิตโอโซนเพื่อใช้ในการเรียนการสอน (รูปที่ 1.11) โดยมีต้นทุนต่ำกว่า 10\$ มีต้นแบบมาจากงานของ Smith และ Baily พบว่าใช้เวลาน้อยกว่า 5 นาทีในการทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารประกอบ olefin เครื่องผลิตโอโซนนี้ใช้ aluminum plate แล้วมีการให้กระแสไฟฟ้าแรงสูงกับอากาศภายนอกที่ไหลผ่าน ทำให้เกิดโอโซนในปริมาณ 0.8-1.25% ต่อโวลต์ออกซิเจนในอากาศ



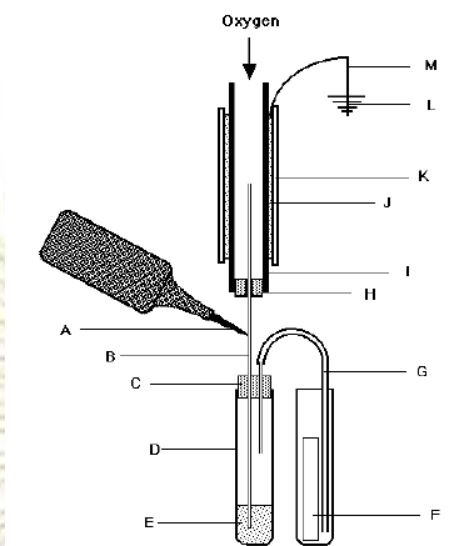
รูปที่ 1.11 เครื่องผลิตโอโซนของ Jacop G. S. และ Aaron R.²²

ในปี ค.ศ. 1967 Beroza M. และ Bierl B. A.²³ ได้พัฒนา micro-ozonizer ขึ้น (รูปที่ 1.12) ตัวเครื่องนี้ทำมาจาก stainless steel อาศัยหลักการเปลี่ยนออกซิเจนเป็นโอโซนในสภาวะที่มีกระแสไฟฟ้าแรงสูง เครื่อง micro-ozonizer นี้สามารถผลิตโอโซนได้ 30 mg/h เมื่อนำไปทดสอบกับสารประกอบ olefin พบว่า ปฏิกิริยาก็เกิดสมบูรณ์เพียงไม่กี่นาที



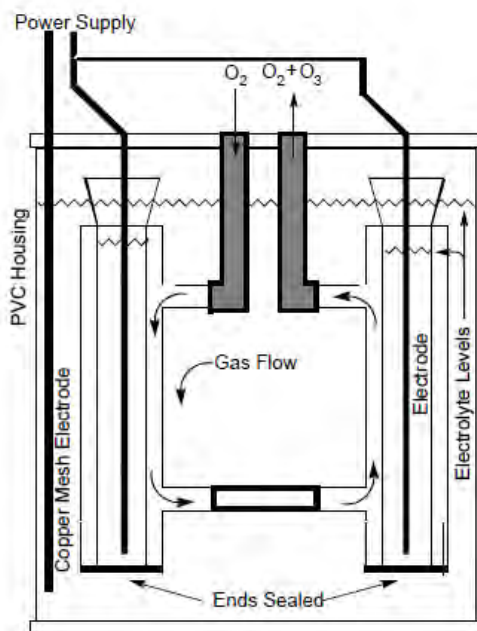
รูปที่ 1.12 เครื่องผลิตโอโซนของ Beroza M. และ Bierl B. A.²³

จากนั้นในปี ค.ศ. 1997 Charlene M. R. และคณะ²⁴ ได้พัฒนาเครื่อง micro-ozonizer (รูปที่ 1.13) โดยใช้งานต้นแบบของ Beroza และ Bierl²³ พบว่า เครื่องผลิตโอโซนนี้สามารถผลิตโอโซนได้เพียงครึ่งหนึ่งของต้นแบบ หรือ 15 mg/h และยังพบว่า เมื่อตั้งปฏิกิริยาไว้ที่อุณหภูมิห้องจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ทั้งนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้ triphenylphosphine ในการ work-up ozonide ที่เกิดขึ้น เพราะว่าเป็นตัวรีดิวซ์ที่มีประสิทธิภาพและไม่รบกวนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS เนื่องจาก triphenylphosphine มีจุดเดือดที่สูง



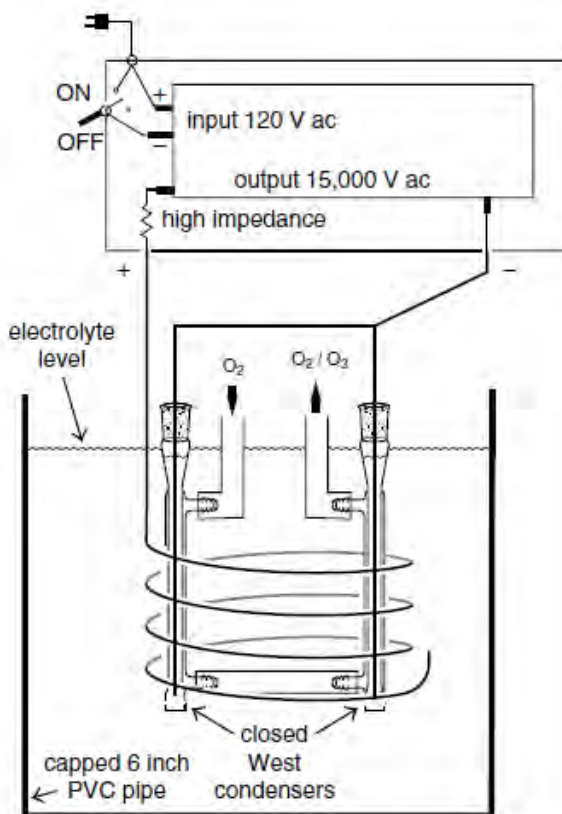
รูปที่ 1.13 เครื่องผลิตโอโซนของ Charlene M. R. และคณะ²⁴

ในปี ค.ศ. 1999 BelBruno J. J. และคณะ²⁵ ได้สร้างเครื่องผลิตโอโซน (รูปที่ 1.14) ที่เหมาะสมที่จะใช้ตามห้องปฏิบัติการ โดยตัวเครื่องประกอบขึ้นมาจากเครื่องแก้วที่มีในห้องปฏิบัติการหรือชิ้นส่วนที่สามารถหาซื้อได้ทั่วไป โดยตัวเครื่องทำมาจากท่อ PVC ประกอบไปด้วย condensers 2 อัน มี electrode ต่อกับ power supply ที่จุ่มในตัวทำละลาย เครื่องนี้จะใช้หลักการให้ออกซิเจนบริสุทธิ์ภายใต้กระแสไฟฟ้าแรงสูงทำให้เกิดโอโซนขึ้น พบว่า ได้ความเข้มข้นของโอโซนตั้งแต่ 4 v/v ของปริมาตรออกซิเจนบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิห้อง และถ้าลดอุณหภูมิลงเป็น $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะได้ความเข้มข้นโอโซนมากขึ้นอยู่ที่ 10 v/v ของปริมาตรออกซิเจนบริสุทธิ์ เครื่องนี้มีข้อดีคือ มีราคาถูก โอโซนที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์สูง ตัวเครื่องทำมาจากวัสดุที่หาซื้อได้ง่าย แต่การผลิตโอโซนด้วยเครื่องนี้ต้องใช้กระแสไฟฟ้าแรงสูงถึง 20,000 V ซึ่งถือว่าเป็นอันตรายอย่างมาก และเมื่อทดสอบการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสพบว่า ใช้เวลา 30 นาทีปฏิกิริยาก็เกิดสมบูรณ์ โดยใช้ triethylamine ในการทำปฏิกิริยากับไอโซไนด์ เพราะง่ายต่อการ work-up และ ทำให้บริสุทธิ์



รูปที่ 1.14 เครื่องผลิตโอโซนของ BelBruno J. J. และคณะ²⁵

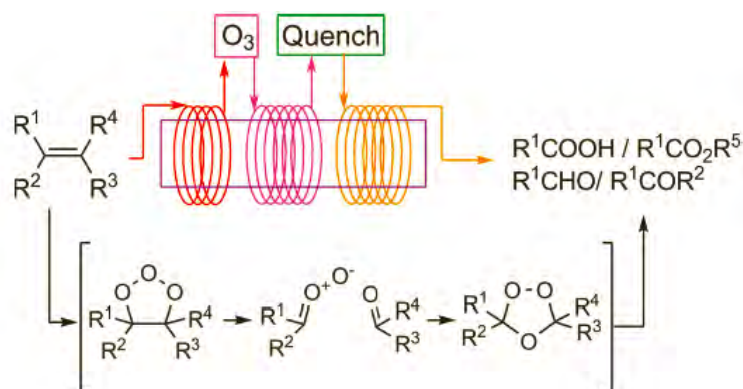
ในปี ค.ศ. 2007 Branan B. M. และคณะ²⁶ ได้ประดิษฐ์เครื่องผลิตโอโซนที่เหมาะสมสำหรับ small-scale ozonolysis (รูปที่ 1.15) ที่ใช้ในงานวิจัยหรือในห้องปฏิบัติการเคมีอินทรีย์ โดยมีต้นแบบมาจากงานวิจัยของ BelBruno เพราะว่า มีต้นทุนที่ค่อนข้างต่ำ ใช้อุปกรณ์หาได้ทั่วไปตามห้องปฏิบัติการ โดยเครื่องผลิตโอโซนนี้มีจุดที่ต่างจากงานวิจัยที่เป็นต้นแบบคือ กระแสไฟฟ้าแรงสูงที่ให้น้อยลงเหลือ 15,000 V พบว่ามีประสิทธิภาพที่เหมือนงานวิจัยก่อนหน้านี้ และเมื่อนำไปทดสอบการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสแล้วพบว่าใช้เวลา 40 นาที ปฏิกิริยาจึงเกิดสมบูรณ์ โดยผู้วิจัยได้เลือกใช้ dimethyl sulfide เป็นตัวรีดิวซ์ โดยวิธีนี้จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูง



รูปที่ 1.15 เครื่องผลิตโอโซนของ Branan B. M. และคณะ²⁶

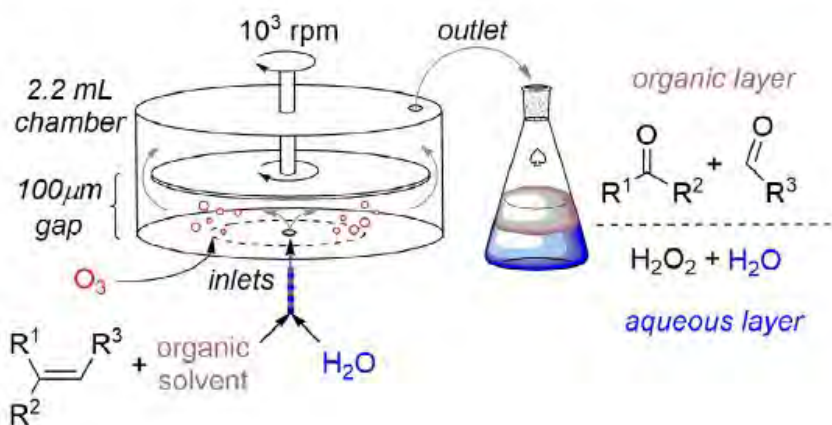
1.3.2 การประยุกต์ใช้ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสกับ flow reaction

ถึงแม้ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสจะเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญทางเคมีสังเคราะห์ก็ตาม ปฏิกิริยานี้ยังมีข้อควรระวังนั่นก็คือ เมื่อโอโซนทำปฏิกิริยากับโอโซนแล้วจะให้สารมัธยันต์ที่ไม่เสถียรต่อความร้อนสามารถเกิดการระเบิดได้ อีกทั้งตัวโอโซนเองมีความเป็นพิษ โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาโอโซนไลซิสจะทำปฏิกิริยาแบบ batch reaction ซึ่งมีความเสี่ยงในการทำปฏิกิริยาและก่อให้เกิดของเสียปริมาณมาก ดังนั้นจึงได้มีแนวคิดในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบใหม่ขึ้น โดยได้มีตัวอย่างงานวิจัยเช่น ในปี ค.ศ. 2010 Kappe C. O. และคณะ³ ได้ทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบ flow reaction เพื่อลดอันตรายที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสเนื่องจากการทำปฏิกิริยาแบบ microreactor technology ดังนั้นปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ลดลงและปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นก็น้อยลงด้วย โดยงานวิจัยนี้พบว่า การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบ flow reaction (รูปที่ 1.16) เหมาะสมกับห้องปฏิบัติการเพราะให้ %yield สูงในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสกับสารประกอบอัลคีน มีความปลอดภัยจากการทำปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ใช้ NaBH_4 และ H_2O_2 ในการ work-up ให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ aldehyde, ketone หรือ carboxylic acid



รูปที่ 1.16 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบ Continuous Flow ของ Kappe C. O. และคณะ³

ต่อมาในปี ค.ศ. 2016 Kendall A. J. และคณะ²⁷ ได้พัฒนาวิธีการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบ flow-shear reactor (รูปที่ 1.17) โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์และน้ำในการทำปฏิกิริยา โดยไม่ต้องใช้ตัวรีดิวซ์ พบว่า การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสารประกอบ aryl alkene ให้ %yield อยู่ในช่วง 35-81 % โดยกลุ่มวิจัยนี้พบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสกับสารประกอบ aryl alkene จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ค่อนข้างสูง ซึ่งแตกต่างกับสารประกอบกลุ่ม alkyl alkene ที่จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต่ำ โดยข้อดีของงานวิจัยนี้คือใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 8 วินาทีเท่านั้น อีกทั้งยังเป็นการทำปฏิกิริยาแบบไม่รุนแรง



รูปที่ 1.17 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสแบบ film-shear flow reactor ของ Kendall A. J. และคณะ²⁷

1.3.3 การพัฒนาการทำปฏิกิริยา oxidative cleavage ทดแทนปฏิกิริยาโอโซนไลซิส

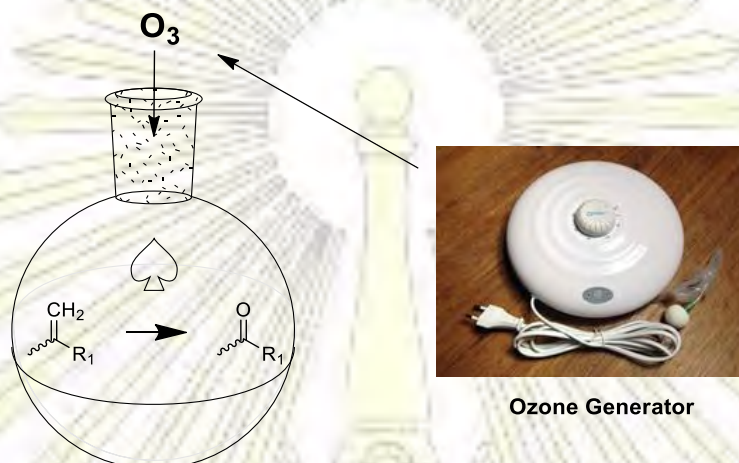
ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาโอโซนไลซิสนั้นจะมีความสำคัญอย่างมากต่อนักเคมีสังเคราะห์ในการทำปฏิกิริยา oxidative cleavage แต่ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสนั้นก็มีข้อจำกัดคือ เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยนั้นมีราคาแพง^{3, 19} ทำให้นักเคมีสังเคราะห์ได้คิดค้นวิธีการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา oxidative cleavage นอกเหนือการใช้ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส โดยผู้วิจัยได้ยกตัวอย่างมา ณ ที่นี้ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 วิธีการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา oxidative cleavage นอกเหนือปฏิกิริยาโอโซนไลซิส

กลุ่มวิจัย	Reagent ที่ใช้	% yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้
Yang และคณะ ¹	RuCl ₃ , Oxone, NaHCO ₃ buffer	66-94
Borhan และคณะ ²⁸	OsO ₄ , Oxone	60-95
Jiang และคณะ ²⁹	Pd(OAc) ₂ , O ₂ , PTSA	61-87
Ochiai และคณะ ³⁰	PhIO, HBF ₄	53-83
Johnstone และคณะ ³¹	H ₂ O ₂ และ heteropolyacids	90-100
Nicolaou และคณะ ³²	Ph(OAc) ₂ , OsO ₄ , NMO, 2,6-lutidine	65-99
Vinod และคณะ ³³	Oxone, 4-iodobenzoic acid in CH ₃ CN/H ₂ O	70-90
Xia และคณะ ³⁴	Ru(bpy) ₃ Cl และ photoredox catalyst	60-96

ถึงแม้ว่า reagent ต่าง ๆ เหล่านี้ดังตารางที่ 1.1 จะสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยา oxidative cleavage ได้ แต่จะเห็นได้ว่าจะมีการใช้โลหะทรานซิชัน โดยเมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วจะก่อให้เกิด by-product ที่มีความเป็นพิษต่อธรรมชาติและมนุษย์เอง^{19, 32-33} ดังนั้นในปัจจุบันปฏิกิริยาโอโซนไลซิสก็ยังคงได้รับความนิยมอย่างสูงถึงแม้ว่าราคาเครื่องผลิตโอโซนแพง ซึ่งมีปฏิกิริยาอื่น ๆ น้อยมากที่มีประสิทธิภาพ ความจำเพาะ (selectivity) และ %yield ได้เท่าเทียมกับปฏิกิริยาโอโซนไลซิส^{2, 27} อีกทั้งปฏิกิริยาโอโซนไลซิสไม่ก่อให้เกิด by-product ทำให้ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสมีความสำคัญอย่างมากต่อนักเคมีสังเคราะห์

ปัจจุบันมีกลุ่มวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจในการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารด้วยปฏิกิริยาโอโซนไลซิสในรูปแบบต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์หรือรูปแบบในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิส³⁵⁻³⁶ แต่สำหรับการพัฒนาการใช้เครื่องผลิตโอโซนที่ราคาประหยัดจากท้องตลาดนั้นยังไม่มีรายงานวิจัยมาก่อนหน้านี้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสกับสารประกอบอัลคีนโดยใช้เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่สามารถหาซื้อได้ทั่วไปเพื่อที่จะสามารถประยุกต์ใช้ในงานเคมีสังเคราะห์ได้ (รูปที่ 1.18)



รูปที่ 1.18 แผนการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสารประกอบอัลคีนต่าง ๆ ของผู้วิจัย

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1) ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสกับสารประกอบอัลคีนด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด
- 2) เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดกับเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 วิธีการทดลองทั่วไป

2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

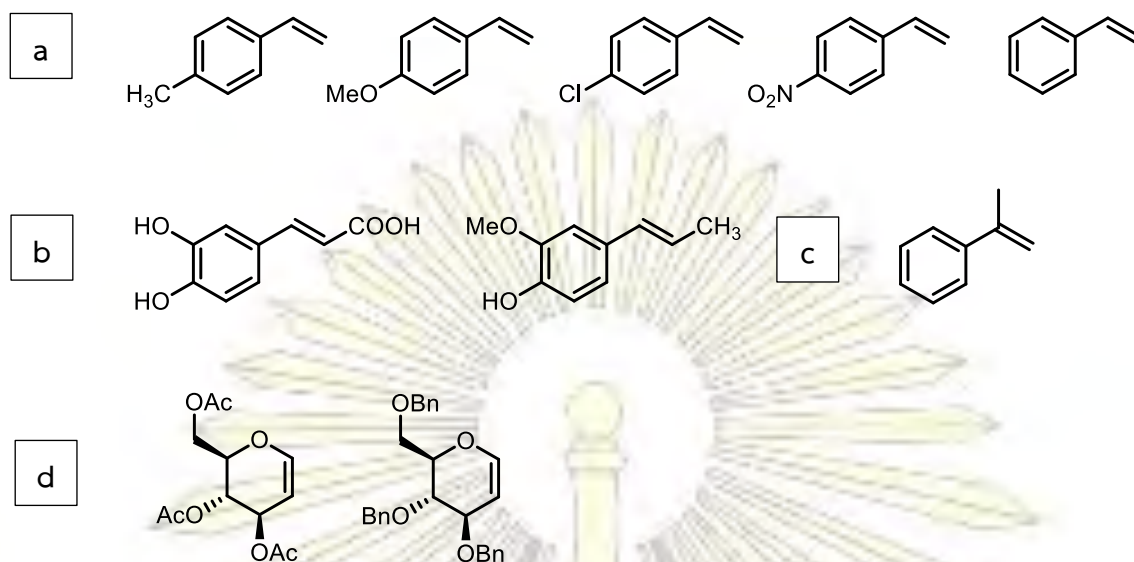
1. การชั่งน้ำหนักสารทุกชนิดใช้เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง จาก Denver instrument รุ่น TP-214
2. การระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ใช้เครื่อง Rotary evaporator จาก EYELA รุ่น N-1000 ที่ประกอบ กับอ่างน้ำร้อนจาก EYELA รุ่น SB-1000 โดยใช้ปั๊มน้ำจาก SONIC รุ่น AP2500
3. การระเหยตัวทำละลายอินทรีย์จุดเดือดสูงใช้เครื่อง high vacuum rotary evaporator จาก Buchi รุ่น Rotavapor R-210 ที่ประกอบกับอ่างน้ำร้อนจาก Buchi รุ่น B-491 โดยใช้ปั๊มจาก Daikawa รุ่น 2VP-250L
4. การระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ที่ยังติดค้างในผลิตภัณฑ์ใช้เครื่อง manifold โดยใช้ปั๊มจาก Daikawa รุ่น 2VP-180L
5. การผลิตโอโซน โดยใช้เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดจาก O₃ZONER รุ่น OZONER-010 สามารถผลิตโอโซนจากอากาศได้สูงสุด 450 mg/h
6. การผลิตโอโซน โดยใช้เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยจาก EcoDesign, Inc. รุ่น ED-OG-R6 สามารถผลิตโอโซนจากออกซิเจนบริสุทธิ์ได้สูงสุด 4 g/h
7. การตั้งปฏิกิริยาใช้เครื่องกวนแบบให้ความร้อนจาก HL instrument รุ่น HS-115
8. การติดตามปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ใช้แผ่น thin layer chromatography จาก Macherey-Nagel ที่ใช้ silica gel 60 ร่วมกับ fluorescent indicator UV₂₅₄ 0.2 mm ที่เคลือบบนแผ่นอะลูมิเนียม
9. การทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography ใช้ silica gel ขนาด 70-230 mesh จาก Merck เป็นเฟสคงที่
10. การทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยเครื่อง Flash & Prep HPLC จาก interchim รุ่น Puriflash PF450 ใช้ silica gel ขนาด 50 µm เป็นเฟสคงที่
11. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิค ¹H NMR และ ¹³C NMR ทำโดยใช้ตัวทำละลาย deuterated ที่เหมาะสมละลายสารตัวอย่างและวัดโดยเครื่อง Varian Mercury-400 ที่ความถี่ 400 MHz สำหรับ ¹H NMR และ 100 MHz สำหรับ ¹³C NMR
12. การเก็บรักษาสารหลังจากสังเคราะห์ที่ขุ่นจาก Panasonic รุ่น NR-BW465XSTH

2.1.2 สารเคมี

1. สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเป็นสารประกอบ styrene, อนุพันธ์ของ styrene และสารประกอบอัลคีนอื่นๆ ได้แก่ 4-methoxystyrene, 4-chlorostyrene, 4-methylstyrene, α -methyl styrene, isoeugenol จาก Fluka และ styrene, Tri-O-acetyl-D-glucal จาก Sigma-Aldrich และ caffeic acid จาก Chem-Impex International และ สารตั้งต้น Tri-O-benzyl-D-glucal ได้จากสารที่สังเคราะห์มาก่อนหน้านี้ในห้องปฏิบัติการ (LP-1-51)
2. สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็น reagent grade จาก Alfa Aesar ได้แก่ triphenylphosphine และ จาก Fluka ได้แก่ potassium iodide
3. ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้เป็น analytical grade จาก Carlo Erba, RCI Labscan และ Emsure ได้แก่ methanol, hexanes, diethyl ether, dichloromethane, acetone, ethyl acetate, ethanol
4. TLC staining reagents ที่ใช้ ได้แก่ 2,4 dinitrophenylhydrazine (2,4-DNP)

2.2 วิธีการทดลอง

ผู้วิจัยได้วางแผนการทำปฏิกิริยาไอโซโนโลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดกับสารประกอบกลุ่มสไตรีน (รูปที่ 2.1) เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการสังเคราะห์แล้วนั้นเป็นสารประกอบ aldehyde และ ketone ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอสมควร ทำให้ไม่ระเหยง่ายและสะดวกในการวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์ อีกทั้งผู้วิจัยต้องการเปรียบเทียบผลของหมู่แทนที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาไอโซโนโลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด โดยผู้วิจัยได้แบ่งสารประกอบสไตรีนที่ใช้ในการทดลองนี้เป็น 3 กลุ่มได้แก่ กลุ่มที่มีหมู่แทนที่บนวงอะโรมาติก เมื่อทำปฏิกิริยาไอโซโนโลซิสแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ aldehyde (รูปที่ 2.1 a), กลุ่มที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง β ของสไตรีน เมื่อทำปฏิกิริยาไอโซโนโลซิสแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ aldehyde (รูปที่ 2.1 b) และ กลุ่มที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง α ของสไตรีน เมื่อทำปฏิกิริยาไอโซโนโลซิสแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ ketone (รูปที่ 2.1 c) และกลุ่มของน้ำตาล glucal (รูปที่ 2.1 d)



รูปที่ 2.1 สารตั้งต้นอัลคีนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของงานวิจัยนี้

และเปรียบเทียบผลของการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด (รูปที่ 2.2) โดยสามารถผลิตโอโซนจากอากาศได้สูงสุด 450 mg/h กับเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย (รูปที่ 2.3) ที่สามารถผลิตโอโซนจากออกซิเจนบริสุทธิ์ได้สูงสุด 4 g/h

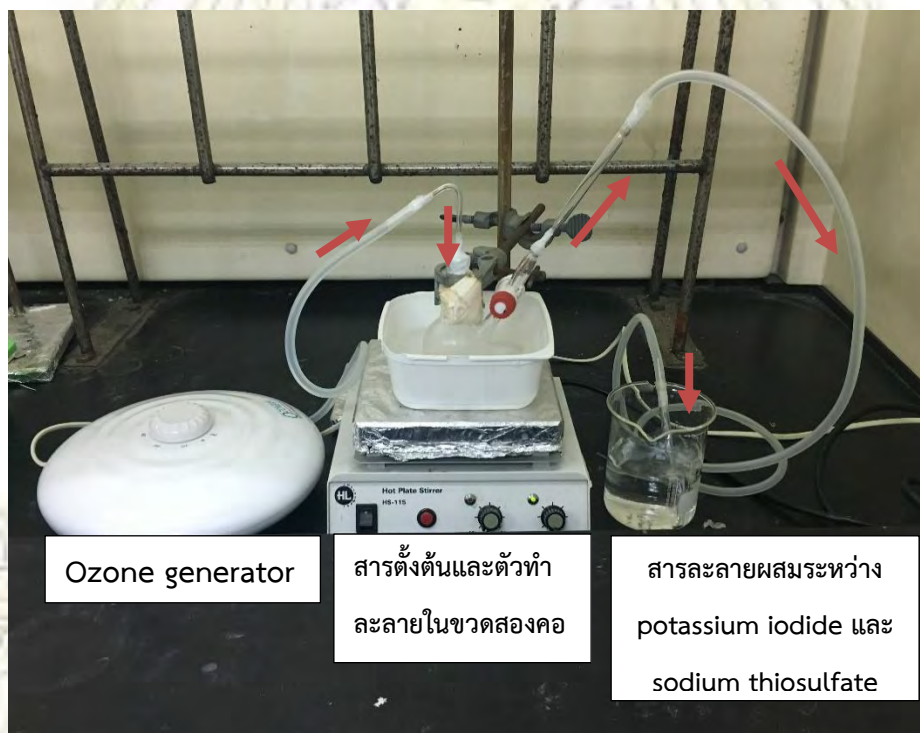


รูปที่ 2.2 เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่ได้ใช้ในงานวิจัยนี้



รูปที่ 2.3 เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

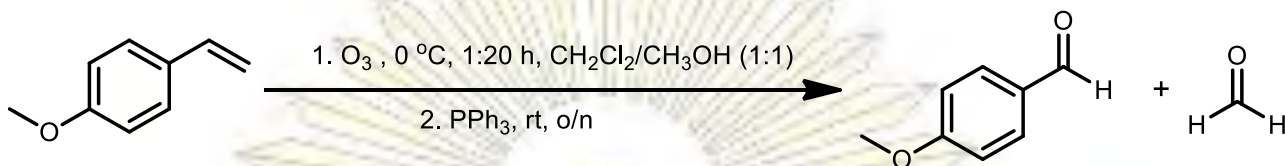
ผู้วิจัยได้ทำการต่อเครื่องแก้วเข้ากับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด โดยให้โอโซนไหลผ่านสายยางซิลิโคนมาที่ท่อ นำแก๊สไหลลงขวดสองคอให้เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นโดยจุ่มลงไป ใน reaction mixture และโอโซนที่เหลือจะไหลผ่านไปอีกฝั่งของขวดสองคอซึ่งจะมีสายซิลิโคนต่อลงไปในสารละลายที่ผสมระหว่าง potassium iodide และ sodium thiosulfate เพื่อกำจัดโอโซนบางส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา เนื่องจากโอโซนเป็นสารพิษ สามารถกัดกร่อนได้ โดยจะแสดงวิธีการทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 วิธีการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด

หมายเหตุ : ลูกศรแสดงทิศทางการไหลของโอโซน

2.2.1 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methoxystyrene ด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด



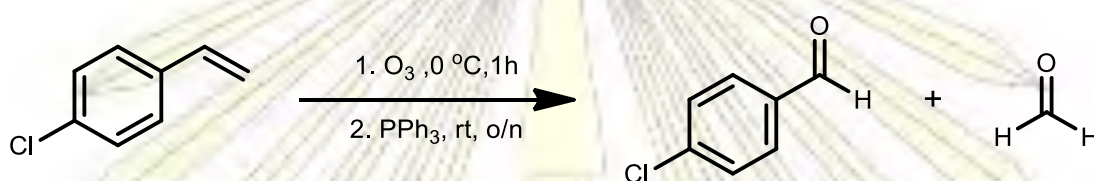
รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methoxystyrene

ซึ่ง 4-methoxystyrene 0.1813 g (1.3512 mmol, 1 equiv.) ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL ละลายสารด้วย methanol และ dichloromethane ในอัตราส่วน 1:1 ประมาณ 3 mL จากนั้นจึงเทใส่ขวดสองคอที่มีแท่งแม่เหล็กอยู่ในขวดที่ต่อเข้ากับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่มีท่อซิลิโคนเป็นตัวนำโอโซนและมีหลอดนำแก๊สที่นำโอโซนมาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น จากนั้นเปิดเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ทุก 20 นาที ในระบบ 25% ethyl acetate/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดจุดสารผลิตภัณฑ์สองจุดมีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 1 ชั่วโมง 20 นาที จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำหลอดนำแก๊สออกจากขวดสองคอ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.7797 g (2.9726 mmol, 2.2 equiv) ในขวดสองคอ จากนั้น stir สารละลายและตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 25% ethyl acetate/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อผ่านไป 1 คืน จึงนำสารละลายจากขวดสองคอถ่ายไปในขวดก้นกลม แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้ของผสมเป็นของแข็งสีเหลืองหนืด จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 25% ethyl acetate/hexanes พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นและมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่ จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายของผสมทั้งหมดด้วย dichloromethane เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนหัวของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย 20% diethyl ether/hexanes จนถึง 30% diethyl ether/hexanes โดยใช้สารละลายแต่ละอัตราส่วน 50 mL ในการชะ พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์เมื่อเก็บหลอดที่ 10-17 แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator โดยพยายามใช้ระยะเวลาสั้นที่สุดในการระเหยตัวทำละลายออกเนื่องจากผลิตภัณฑ์มีจุดเดือดต่ำเช่นกัน

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใส มีสีเหลืองอ่อน หนัก 166 mg คิดเป็น 90% yield พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-1) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-1) δ 9.89 (s, 1H), 7.84 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H)

2.2.2 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene ด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด



รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene

ตารางที่ 2.1 การใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ต่างกันที่มีผลต่อจำนวนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

การทดลองที่	ตัวทำละลาย	อัตราส่วนตัวทำละลาย	%yield ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ
1	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1:1	23
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1:1	73

ซึ่ง 4-chlorostyrene 0.1812 g (1.3075 mmol, 1 equiv.) สำหรับการทดลองที่ 1 และซึ่ง 4-chlorostyrene 0.2126 g (1.5340 mmol, 1 equiv.) สำหรับการทดลองที่ 2 ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL ละลายสารด้วยตัวทำละลายและอัตราส่วนตามตารางที่ 2.1 ประมาณ 3 mL จากนั้นจึงเทใส่ขวดสองคอที่มีแท่งแม่เหล็กอยู่ในขวดที่ต่อเข้ากับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่มีท่อซิลิโคนเป็นตัวนำโอโซนและมีหลอดนำแก๊สที่นำโอโซนมาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น จากนั้นเปิดเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ทุก 20 นาที ในระบบ 25 % ethyl acetate/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดสองจุดผลิตภัณฑ์ที่มีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 1 ชั่วโมง จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำหลอดนำแก๊สออกจากขวดสองคอ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.7545 g (2.8765 mmol, 2.2 equiv) สำหรับการทดลองที่ 1 และ เติม triphenylphosphine ลงไป 0.8852 g (3.3748 mmol, 2.2 equiv) สำหรับการทดลองที่ 2 ในขวดสองคอ

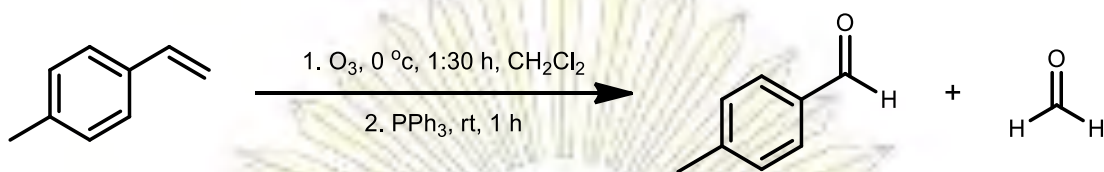
จากนั้น stir สารละลายและตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 25% ethyl acetate/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูร์ณเมื่อผ่านไป 1 คืน จึงนำสารละลายจากขวดสองคอถ่ายไปในขวดก้นกลม แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้ของผสมเป็นของแข็งสีเหลืองหนืด จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 25% ethyl acetate/hexanes พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นและมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่ จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายของผสมทั้งหมดด้วย dichloromethane เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนหัวของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย 0% diethyl ether/hexanes จนถึง 15% diethyl ether/hexanes ในการชะ พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator โดยพยายามใช้ระยะเวลาสั้นที่สุดในการระเหยตัวทำละลายออกเนื่องจากผลิตภัณฑ์มีจุดเดือดต่ำเช่นกัน

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งรูปเข็มเล็ก มีสีเหลืองอ่อน หนัก 43 mg คิดเป็น 23% yield สำหรับการทดลองที่ 1 และ ได้ผลิตภัณฑ์หนัก 157 mg คิดเป็น 73% yield สำหรับการทดลองที่ 2 พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-2 และ รูปที่ ก-3 ตามลำดับ) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

การทดลองที่ 1 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-2) δ 9.98 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 13.2$ Hz, 4H), 5.37 (s, 1H), 3.48 (s, 4H), 3.31 (s, 6H)

การทดลองที่ 2 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-3) δ 9.99 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H)

2.2.3 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methylstyrene ด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด



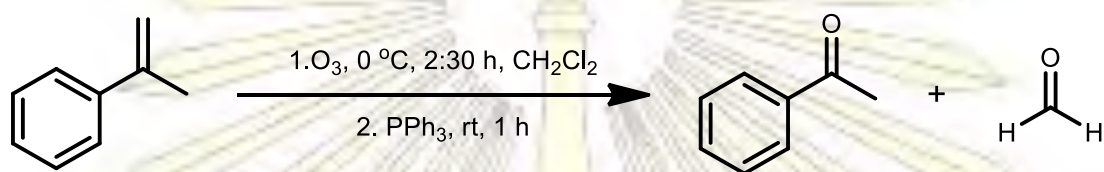
รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methylstyrene

ชั่ง 4-methylstyrene 0.1837 g (1.5544 mmol, 1 equiv.) ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL ละลายสารด้วย dichloromethane ประมาณ 3 mL จากนั้นจึงเทใส่ขวดสองคอที่มีแท่งแม่เหล็กอยู่ในขวดที่ต่อเข้ากับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่มีท่อซิลิโคนเป็นตัวนำโอโซนและมีหลอดนำแก๊สที่นำโอโซนมาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น จากนั้นเปิดเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ทุก 20 นาที ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดจุดสองจุดมีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 1 ชั่วโมง 30 นาที จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำหลอดนำแก๊สออกจากขวดสองคอ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.8969 g (3.4197 mmol, 2.2 equiv) ในขวดสองคอ จากนั้น stir สารละลายและตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อผ่านไป 1 ชั่วโมง จึงนำสารละลายจากขวดสองคอถ่ายไปในขวดก้นกลม แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้ของเหลวหนืดสีเหลือง จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น และมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่ จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายสารทั้งหมดด้วย 20% diethyl ether/hexanes เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนหัวของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย 0% diethyl ether/hexanes จนถึง 20% diethyl ether/hexanes ในการชะพบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator โดยพยายามใช้ระยะเวลาสั้นที่สุดในการระเหยตัวทำละลายออกเนื่องจากผลิตภัณฑ์มีจุดเดือดต่ำเช่นกัน

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใส มีสีเหลืองอ่อน หนัก 112 mg คิดเป็น 60% yield พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-4) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , รูป ก-4) δ 9.95 (s, 1H), 7.76 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 2.42 (s, 3H)

2.2.4 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ α -methylstyrene ด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด



รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ α -methylstyrene

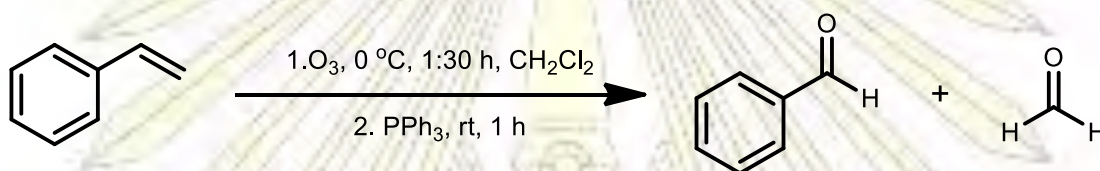
ซึ่ง α -methylstyrene 0.1984 g (1.6788 mmol, 1 equiv.) ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL ละลายสารด้วย dichloromethane ประมาณ 3 mL จากนั้นจึงเทใส่ขวดสองคอที่มีแท่งแม่เหล็กอยู่ในขวดที่ต่อเข้ากับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่มีท่อซิลิโคนเป็นตัวนำโอโซนและมีหลอดนำแก๊สที่นำโอโซนมาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น จากนั้นเปิดเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ทุก 20 นาที ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดจุดสองจุดมีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชั่วโมง 30 นาที จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำหลอดนำแก๊สออกจากขวดสองคอ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.9687 g (3.6934 mmol, 2.2 equiv) ในขวดสองคอ จากนั้น stir สารละลายและตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อผ่านไป 1 ชั่วโมง จึงนำสารละลายจากขวดสองคอถ่ายไปในขวดก้นกลม แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้เป็นของเหลวขุ่น สีขาว จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น และมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่และมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกที่เกิดขึ้น จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายสารทั้งหมดด้วย 20% diethyl ether/hexanes เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนหัวของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย 0% diethyl ether/hexanes จนถึง 20% diethyl ether/hexanes ในการชะ พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลาย

อินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator โดยพยายามใช้ระยะเวลาสั้นที่สุดในการระเหยตัวทำละลายออก เนื่องจากผลิตภัณฑ์มีจุดเดือดต่ำเช่นกัน

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใส มีสีเหลืองอ่อน หนัก 139 mg คิดเป็น 69% yield พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-5) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูป ก-5) δ 7.97 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.49 - 7.60 (m, 3H), 2.62 (s, 3H)

2.2.5 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ styrene ด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ styrene

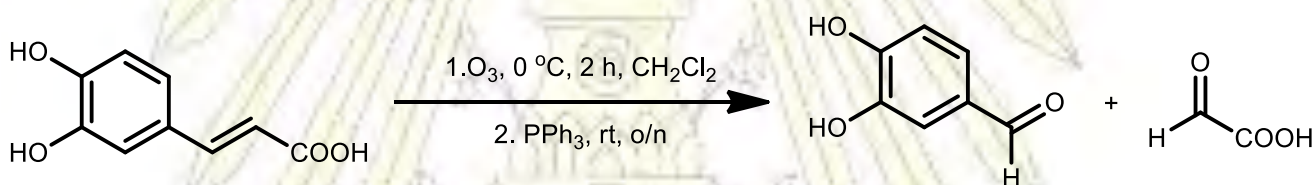
ชั่ง styrene 0.1617 g (1.5526 mmol, 1 equiv.) ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL ละลายสารด้วย dichloromethane ประมาณ 5 mL จากนั้นจึงเทใส่ขวดสองคอที่มีแท่งแม่เหล็กอยู่ในขวดที่ต่อเข้ากับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่มีท่อซิลิโคนเป็นตัวนำโอโซนและมีหลอดนำแก๊สที่นำโอโซนมาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น จากนั้นเปิดเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ทุก 30 นาที ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดจุดสองจุดมีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 1 ชั่วโมง 30 นาที จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำหลอดนำแก๊สออกจากขวดสองคอ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.6108 g (2.3289 mmol, 1.5 equiv) ในขวดสองคอ จากนั้น stir สารละลายและตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อผ่านไป 1 ชั่วโมง จึงนำสารละลายจากขวดสองคอถ่ายไปในขวดกันกลม แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้เป็นของเหลวขุ่นและมีของแข็งสีขาวอมเหลืองปนอยู่ จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นและมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่และมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกที่เกิดขึ้น จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายสารทั้งหมดด้วย 20% diethyl

ether/hexanes และ dichloromethane เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนหัวของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย 0% diethyl ether/hexanes จนถึง 10% diethyl ether/hexanes ในการชะ พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator โดยพยายามใช้ระยะเวลาสั้นที่สุดในการระเหยตัวทำละลายออกเนื่องจากผลิตภัณฑ์มีจุดเดือดต่ำเช่นกัน

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใส มีสีเหลืองอ่อน หนัก 111 mg คิดเป็น 67% yield พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-6) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-6) δ 9.95 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.57 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H)

2.2.6 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด



รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid

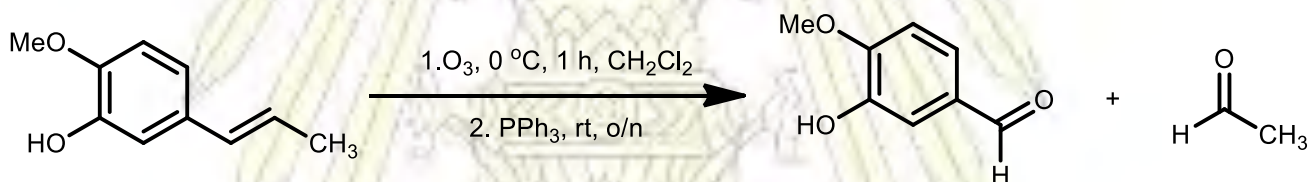
ชั่ง caffeic acid 0.1256 g (0.6972 mmol, 1 equiv.) ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL ละลายสารด้วย methanol ประมาณ 5 mL จากนั้นจึงเทใส่ขวดสองคอที่มีแท่งแม่เหล็กอยู่ในขวดที่ต่อเข้ากับเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดที่มีท่อซิลิโคนเป็นตัวนำไอโซนและมีหลอดนำแก๊สที่นำไอโซนมาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น จากนั้นเปิดเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ทุก 30 นาที ในระบบ ethyl acetate ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดจุดสองจุดมีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 ชั่วโมง จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำหลอดนำแก๊สออกจากขวดสองคอ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.2743 g (1.0458 mmol, 1.5 equiv) ในขวดสองคอ จากนั้น stir สารละลายและตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ ethyl acetate ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อผ่านไป 1 ชั่วโมง จึงนำสารละลายจากขวดสองคอถ่ายไปในขวดก้นกลม แล้วนำ

สารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้เป็นของผสมเป็นของเหลวหนืด สีส้มเหลือง จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ ethyl acetate พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นและมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่และมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกที่เกิดขึ้น จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายสารทั้งหมดด้วย ethyl acetate เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนหัวของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย 60% ethyl acetate/hexanes จนถึง 20% methanol/dichloromethane ในการชะพบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้มเหลือง หนัก 95 mg คิดเป็น 98% yield พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO, รูปที่ ก-7) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO, รูปที่ ก-7) δ 10.10 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 9.54 (s, 1H), 7.33 – 7.20 (m, 2H), 6.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H)

2.2.7 การทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol ด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol

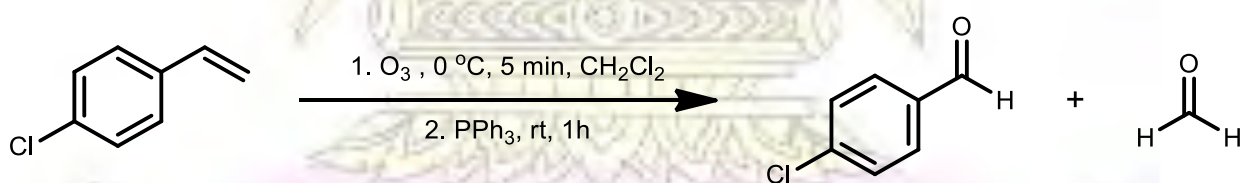
ชั่ง isoeugenol 0.1575 g (0.9592 mmol, 1 equiv.) ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL ละลายสารด้วย dichloromethane และ น้ำเล็กน้อย ประมาณตัวทำละลายละ 5 mL จากนั้นจึงเทใส่ขวดสองคอที่มีแท่งแม่เหล็กอยู่ในขวดที่ต่อเข้ากับเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดที่มีท่อซิลิโคนเป็นตัวนำไอโซนและมีหลอดนำแก๊สที่นำไอโซนมาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น จากนั้นเปิดเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ทุก 30 นาที ในระบบ 60% ethyl acetate/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดจุดสารสองจุดมีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 1 ชั่วโมง จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำหลอดนำแก๊สออกจากขวดสองคอ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.3774 g (1.4388 mmol, 1.5 equiv) ในขวดสองคอ จากนั้น stir สารละลาย

และตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 60% ethyl acetate/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อผ่านไป 1 คีน จึงนำสารละลายจากขวดสองคอถ่ายไปในขวดก้นกลม จากนั้นจึงนำมาสกัดด้วย dichloromethane และ น้ำ 3 ครั้ง เก็บชั้น dichloromethane มาเติม NaSO₄ แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้เป็นของผสมเป็นเหลวหนืดสีเหลือง จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 60% ethyl acetate/hexanes พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นและมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่และมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกที่เกิดขึ้น จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายสารทั้งหมดด้วย dichloromethane เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนขั้วของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย 30% ethyl acetate/hexanes จนถึง 60% ethyl acetate/hexanes ในการชะ พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีเหลือง หนัก 102 mg คิดเป็น 70% yield พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, รูปที่ ก-8) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, รูปที่ ก-8) δ 9.75 (s, 1H), 7.35 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 7.00 – 6.94 (m, 2H), 3.89 (s, 3H)

2.2.8 การทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene ด้วยเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย



รูปที่ 2.12 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสาร 2 ด้วยเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

ซึ่ง 4-chlorostyrene 0.2710 g (1.9554 mmol, 1 equiv.) ใส่ขวดก้นกลมขนาด 50 mL ละลายสารด้วย dichloromethane เล็กน้อย ประมาณ 10 mL จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสโดยใช้เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย โดยจะต่อท่อที่แก๊สโอโซนออกเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นโดยตรง ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ที่ 5 นาที ในระบบ 20% diethyl

ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine พบว่าจุดสารตั้งต้นหายไปและเกิดจุดสารสองจุดมีค่า R_f ต่างจากสารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 นาที จึงหยุดปฏิกิริยาโดยนำท่อไอโซนออกจากขวดกักกลม จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป 0.7693 g (2.9331 mmol, 1.5 equiv) ในขวดกักกลม จากนั้น stir สารละลาย และตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes ตรวจสอบตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ด้วย UV lamp และสารละลาย 2,4 dinitrophenylhydrazine เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อผ่านไป 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไประเหยตัวทำละลาย อินทรีย์ออกด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้เป็นของผสมเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล จากนั้นจึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค thin layer chromatography ในระบบ 20% diethyl ether/hexanes พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นและมี triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่และมีผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกที่เกิดขึ้น จึงแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยละลายสารทั้งหมดด้วย dichloromethane เล็กน้อย จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดไหลลงไปในคอลัมน์ โดยจะใช้เทคนิคการเปลี่ยนหัวของเฟสเคลื่อนที่ในการชะสารต่าง ๆ ผ่านเฟสคงที่ โดยจะเริ่มชะสารด้วยสารละลาย hexanes จนถึง 15% diethyl ether/hexanes ในการชะ พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกด้วย rotary evaporator โดยพยายามใช้ระยะเวลาสั้นที่สุดในการระเหยตัวทำละลายออก เนื่องจากผลิตภัณฑ์มีจุดเดือดต่ำเช่นกัน

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาวรูปเข็มหนัก 205 mg คิดเป็น 75% yield พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-9) พบว่าเป็นผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการจริงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้

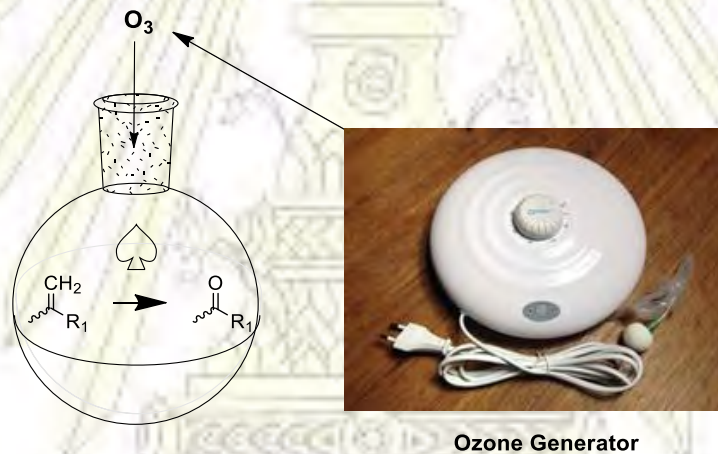
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , รูปที่ ก-9) δ 9.92 (s, 1H), 7.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 11.4$ Hz, 2H)

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดกับสารประกอบกลุ่ม styrene เป็นหลัก โดยคำนึงถึงชนิดของหมู่แทนที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิส และยังได้ศึกษาการทำปฏิกิริยากับสารประกอบอัลคีนอื่น ๆ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ เช่น isoeugenol, caffeic acid เป็นต้น โดยได้ปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์และสภาวะให้เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด โดยมีแผนการทดลองดังนี้

1. ศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดกับสารประกอบ styrene และ สารประกอบอัลคีนอื่น ๆ โดยศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่ใช้ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา อัตราการไหลของโอโซนในการเข้าทำปฏิกิริยา

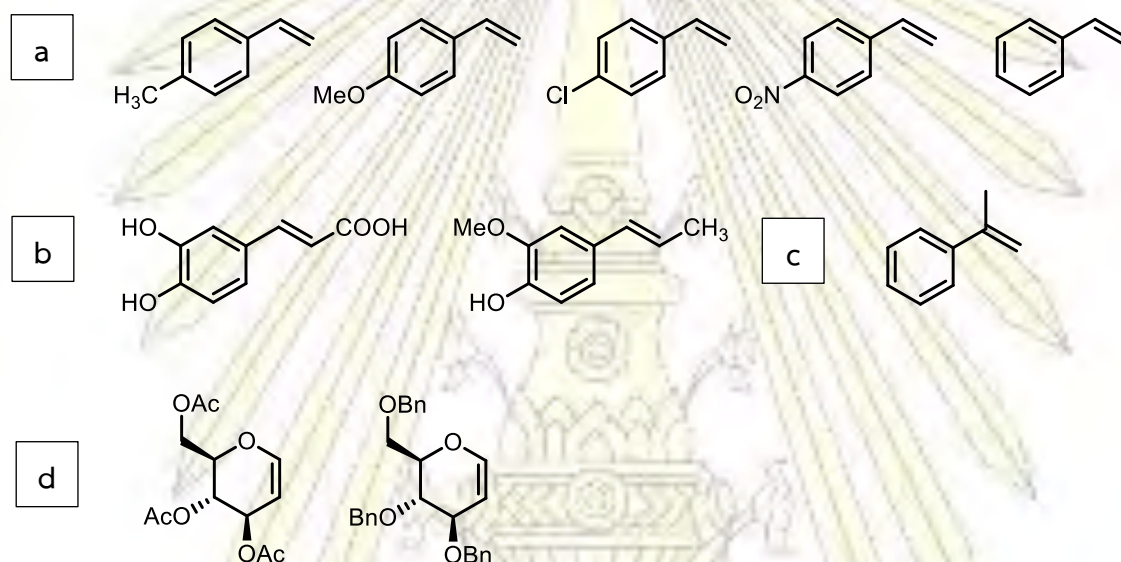


รูปที่ 3.1 เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่ใช้ในการทดลองนี้

2. ศึกษาเปรียบเทียบผลของการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสของเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้สำหรับงานวิจัยกับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด

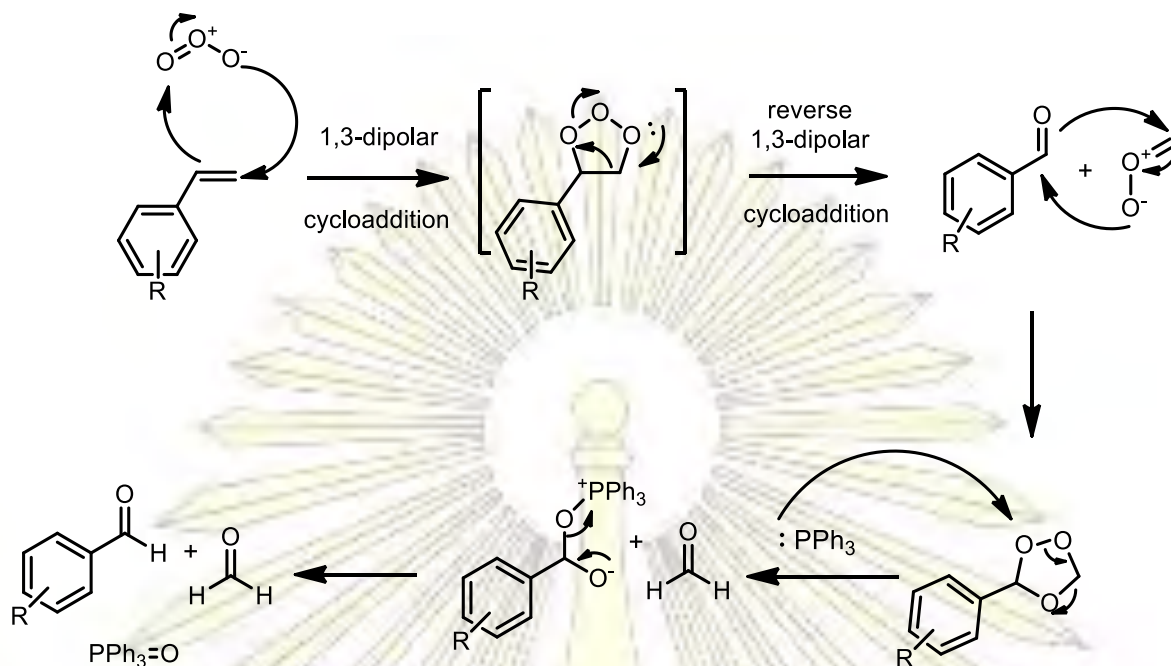
3.1 อิทธิพลของโครงสร้างของสารตั้งต้นต่อปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์เป็นสารประกอบกลุ่มสไตรีน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการสังเคราะห์แล้วนั้นเป็นสารประกอบ aldehyde และ ketone ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอสมควร ทำให้ไม่ระเหยง่าย และ สะดวกในการวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์ โดยผู้วิจัยได้เลือกสารประกอบสไตรีนที่หมู่แทนที่บนวงอะโรมาติก, หมู่แทนที่บนตำแหน่ง β และ α ของ styrene ต่างกัน และ น้ำตาล glucal (รูปที่ 3.2 a-d ตามลำดับ) เนื่องจากต้องการศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนและดึงอิเล็กตรอนที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์ และ เพื่อเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์กับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดให้ผลเหมือนหรือแตกต่างจากรายงานก่อนหน้านี้นี้หรือไม่



รูปที่ 3.2 สารตั้งต้นอัลคีนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์ของงานวิจัยนี้

ปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์นั้น เป็นปฏิกิริยา oxidative cleavage ชนิดหนึ่งที่มีการตัดพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนและมีการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนขึ้นมา โดยจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนนั่นก็คือ ขั้นที่เกิดปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์โอไซด์ขึ้นมา และขั้นที่รีดิวซ์โอไซด์ที่เกิดขึ้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ โดยสารตั้งต้นที่สามารถเกิดปฏิกิริยาโอโซนโอไซด์นั้นต้องเป็นสารตั้งต้นที่ไม่อิ่มตัว เช่น สารประกอบอัลคีน หรือ สารประกอบอัลไคน์ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้จะเกิดผ่านดังรูป 3.3



รูปที่ 3.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส

R คือหมู่แทนที่บนวงอะโรมาติก

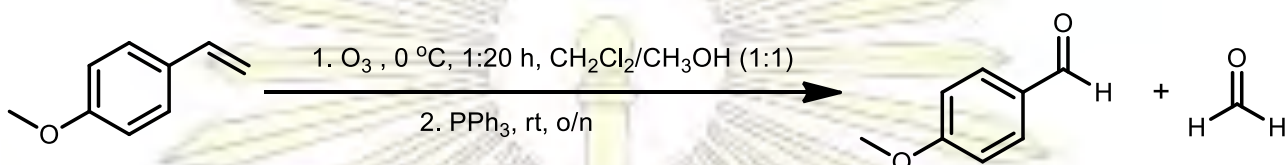
จากการศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างสารตั้งต้นต่อการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด สามารถสรุปได้ดังตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 ปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดโดยคำนึงถึงชนิดของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

สารตั้งต้น	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	%yield ของผลิตภัณฑ์
4-methoxystyrene	80 นาที	90
4-chlorostyrene	60 นาที	73
4-methylstyrene	90 นาที	60
α -methylstyrene	160 นาที	69
styrene	90 นาที	67
caffeic acid	120 นาที	98
isoeugenol	60 นาที	70

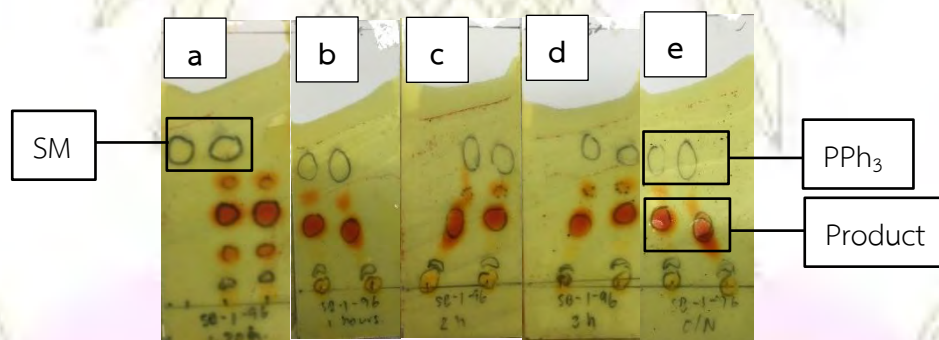
จากตารางที่ 3.1 การทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสของสารประกอบสไตรีนที่มีหมู่แทนที่ต่าง ๆ บนวงอะโรมาติก, ตำแหน่ง α และ β ของสไตรีน จะพบว่า เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นจะอยู่ในช่วง 60-160 นาที และได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 60-98 %yield โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1.1 การศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสของ 4-methoxystyrene



รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสของสาร 4-methoxystyrene

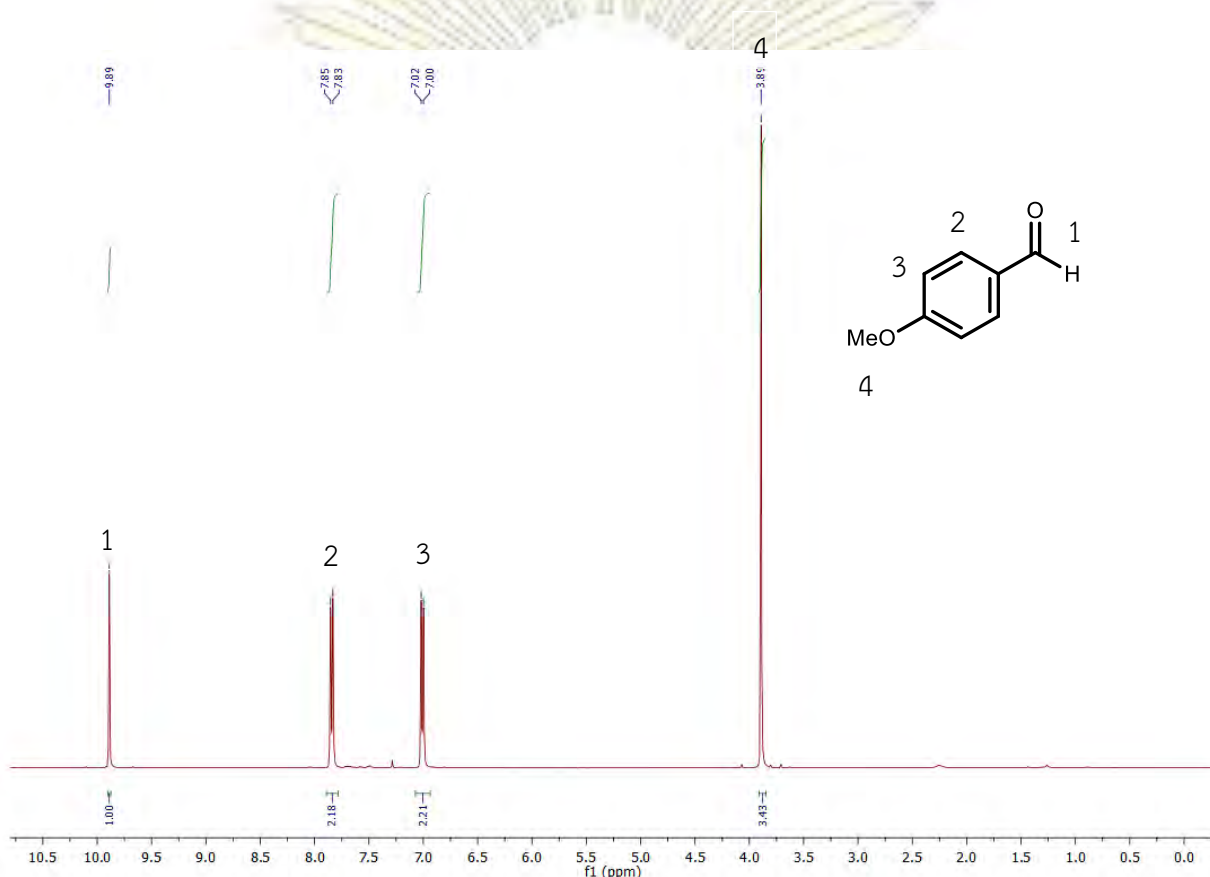
ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิส 4-methoxystyrene จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 1 ชั่วโมง 20 นาที สารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามด้วยเทคนิค TLC จะมีจุดของผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นใหม่ 2 จุด เรืองแสงภายใต้ UV และติดสีส้มเหลืองในสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain ซึ่งคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้น่าจะเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ที่ได้จากการสลายตัวของ ozonide และอีกจุดน่าจะเป็น ozonide ที่ยังไม่สลายตัว (รูปที่ 3.5 a) จากนั้นจึงได้ศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในขั้นที่เติม triphenylphosphine ลงไป เพื่อต้องการทราบถึงเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ ozonide โดยติดตามปฏิกิริยาทุก ๆ 1 ชั่วโมง โดยเช็คที่ 1, 2, 3 ชั่วโมง และ 1 คืน พบว่า จาก TLC ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยสังเกตจาก TLC ที่ 1, 2, 3 ชั่วโมง และ 1 คืน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 3.5 b-e ตามลำดับ) ดังนั้นผู้วิจัยจึงรีดิวซ์โอโซนโนไลต์ที่เกิดขึ้นอย่างน้อย 1 ชั่วโมงสำหรับสารตั้งต้นตัวอื่น ๆ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 90% yield



รูปที่ 3.5 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสของ 4-methoxystyrene

หมายเหตุ : a) หลังสาร (1) ทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิส 1 ชั่วโมง 20 นาที , หลังเติม triphenylphosphine ไป
b) 1 ชั่วโมง, c) 2 ชั่วโมง, d) 3 ชั่วโมง และ e) 1 คืน

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโอโซโนไลซิสของ 4-methoxystyrene จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 4-methoxybenzaldehyde โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.6) พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ aldehyde ที่ δ 9.89 ppm และ โปรตอนบนวงอะโรมาติก ที่ δ 7.84 และ 7.01 ppm และ พบโปรตอนของหมู่ methoxy ที่ δ 3.89 ppm



รูปที่ 3.6 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-methoxybenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2:3

จากข้อมูล ^1H NMR ของ 4-methoxybenzaldehyde (รูปที่ 3.6) สามารถจำแนกสัญญาณของโปรตอนได้ดังนี้

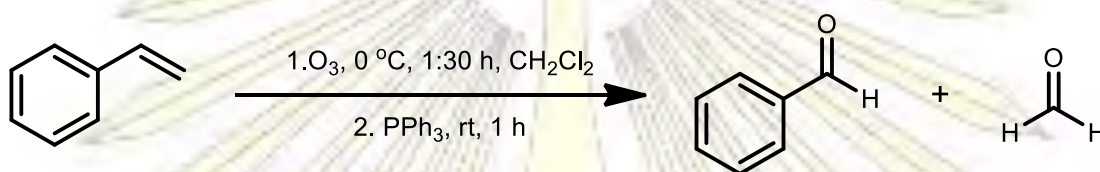
สัญญาณตำแหน่ง δ 9.89 ppm (s, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 1 มี 1 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง downfield สุด เนื่องจาก เป็นโปรตอนของหมู่ aldehyde

สัญญาณตำแหน่ง δ 7.84 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H) และ 7.01 ppm (d, $J = 8.6$ Hz, 2H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 2 และ 3 บนวงอะโรมาติก ตามลำดับ เนื่องจากตำแหน่งที่ 2 อยู่ติดกับหมู่ตั้ง

อิเล็กตรอนนั้นก็คือหมู่ aldehyde ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าตำแหน่งที่ 3 ที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนนั้นก็คือหมู่ methoxy ทำให้ตำแหน่งที่ 2 ขึ้นที่ downfield กว่า ตำแหน่งที่ 3

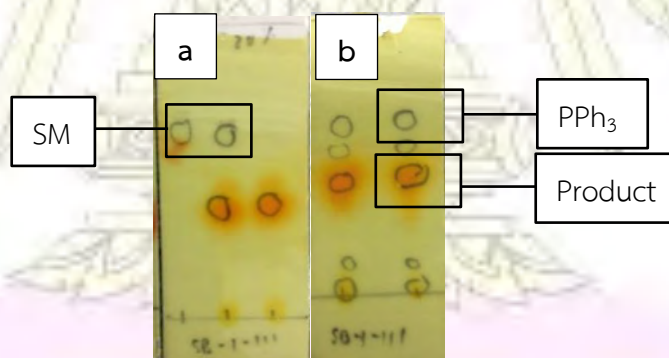
สัญญาณตำแหน่ง δ 3.89 ppm (s, 3H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 4 มี 3 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง upfield สุด เนื่องจาก เป็นโปรตอนของหมู่ methoxy แต่จะ downfield กว่าหมู่ methyl ทั่วไปเนื่องจากอยู่ติดกับ oxygen ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าปกติ

3.1.2 การศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ styrene



รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสาร styrene

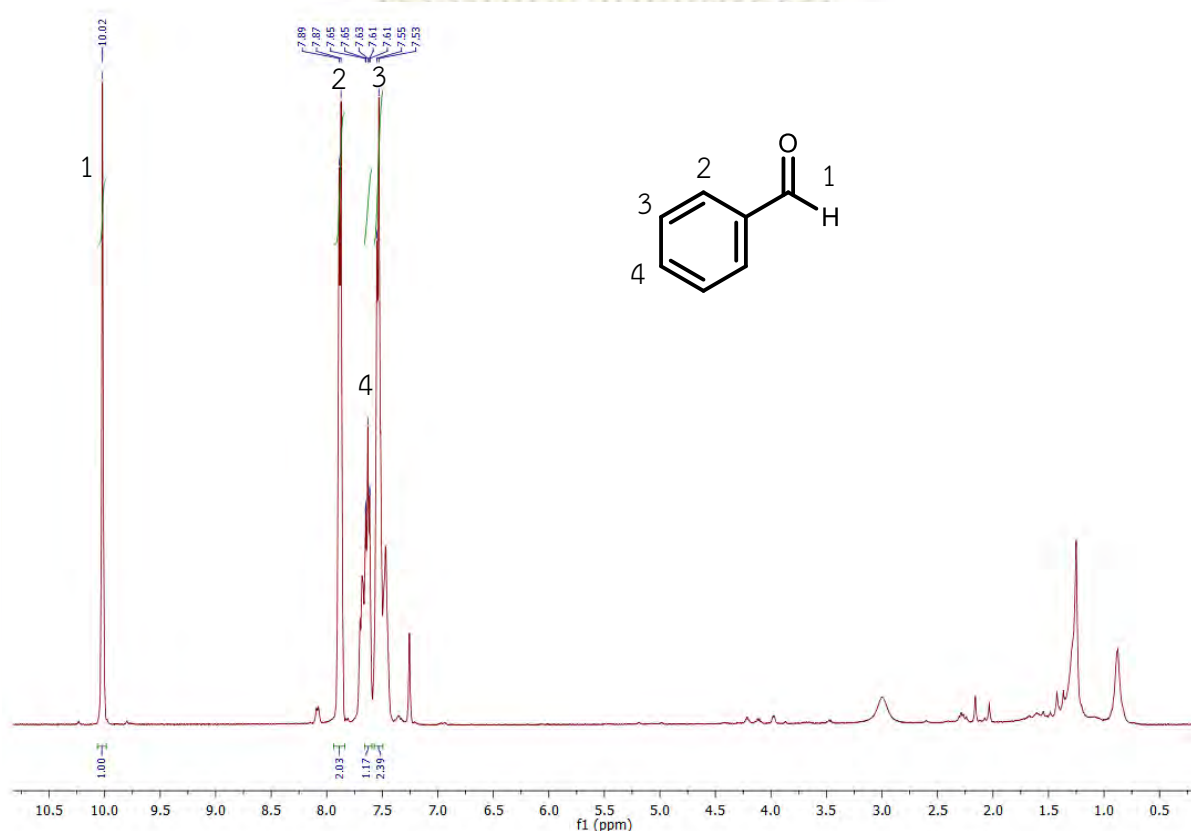
ผู้วิจัยทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสกับ styrene พบว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 1 ชั่วโมง 30 นาที สารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามด้วยเทคนิค TLC จะมีจุดของผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นใหม่ เรืองแสงภายใต้ UV และติดสีส้มเหลืองในสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain ซึ่งคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้น่าจะเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ที่ได้จากการสลายตัวของ ozonide และอาจจะมีโอโซนหลงเหลืออยู่ (รูปที่ 3.8 a) ต่อมาจึงเติม triphenylphosphine โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC เมื่อทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง (รูปที่ 3.8 b) จึงหยุดปฏิกิริยา พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 67% yield



รูปที่ 3.8 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ styrene

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 1 ชั่วโมง 30 นาที b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 1 ชั่วโมง

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ styrene จะได้ผลิตภัณฑ์ benzaldehyde โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.9) พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ aldehyde ที่ δ 9.95 ppm และ โปรตอนบนวงอะโรมาติก ที่ δ 7.82, 7.57 และ 7.47 ppm



รูปที่ 3.9 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ benzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:1:2

จากข้อมูล ^1H NMR ของ benzaldehyde (รูปที่ 3.9) สามารถจำแนกสัญญาณของ โปรตอนได้ดังนี้

สัญญาณตำแหน่ง δ 9.95 ppm (s, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 1 มี 1 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง downfield สุด เนื่องจาก เป็นโปรตอนของหมู่ aldehyde

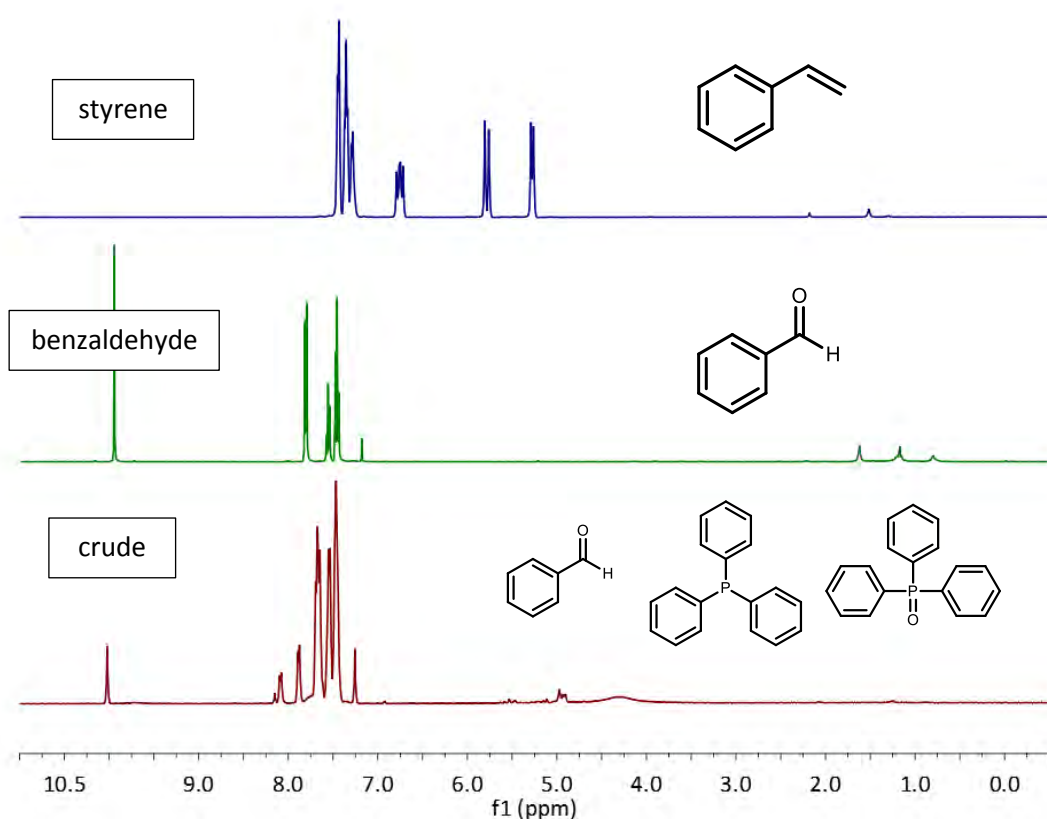
สัญญาณตำแหน่ง δ 7.80 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.57 ppm (t, $J = 7.4$ Hz, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 2 และ 4 บนวงอะโรมาติก ตามลำดับ เนื่องจากตำแหน่งที่ 2 อยู่ติดกับหมู่ดึงอิเล็กตรอน นั่นก็คือหมู่ aldehyde ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าตำแหน่งที่ 4 และสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งที่ 3 δ 7.47 ppm (d, $J = 7.6$ Hz, 2H) ซึ่งจะ upfield มากที่สุดเนื่องจากอยู่ตำแหน่ง meta กับหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งที่ 3 หนาแน่นมากกว่า ตำแหน่งที่ 4 ทำให้ขึ้นสัญญาณที่ upfield กว่าตำแหน่งที่ 2 และ 4

จากผลการทดลองการทำปฏิกิริยาโอโซโนไลซิสของ styrene พบว่า ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการทำปฏิกิริยานั้น น้อยกว่ารายงานที่เคยมีก่อนหน้านี้มาก ผู้วิจัยคาดว่าอาจเกิดมาจากสาเหตุดังนี้

จากการศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการทำปฏิกิริยานั้นจะเป็นสารประกอบกลุ่ม aldehyde และ ketone ซึ่งสารประกอบกลุ่มนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าเป็นสารประกอบที่สามารถระเหยได้ง่าย³⁷ เนื่องจากสารประกอบกลุ่มนี้ไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ ทำให้สารกลุ่มนี้สามารถระเหยได้ง่ายโดยเฉพาะสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำ จากการสังเกตผู้วิจัยไม่ได้ควบคุมอัตราการไหลของโอโซนที่เข้าไปทำปฏิกิริยา โดยอัตราการไหลของโอโซนของเครื่องผลิตโอโซนนี้ค่อนข้างสูง ทำให้เมื่อทำปฏิกิริยาไปสักพัก ตัวทำละลายอินทรีย์บางส่วนก็จะระเหยออกไปด้วย อีกทั้งยังมีความเป็นไปได้ว่า สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์บางส่วนอาจจะระเหยไปกับตัวทำละลายในส่วนนี้ด้วย ทำให้ %yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจสูญเสียไป

นอกจากเหตุผลดังกล่าวข้างต้นแล้วนั้น ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีที่ทำให้สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์คือ column chromatography จึงต้องมีการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยเครื่อง rotary evaporator โดยมีการให้ความร้อนกับตัวทำละลายประมาณ 30 - 35°C จากการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์นี้อาจทำให้ผลิตภัณฑ์บางส่วนระเหยออกไปพร้อมกับตัวทำละลาย ทำให้ %yield บางส่วนของผลิตภัณฑ์สูญเสียไปกับวิธีนี้ โดยความต้องการที่แท้จริงของผู้ทำวิจัยนั้นต้องการเลือกวิธีที่วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธี gas chromatography แต่ติดปัญหาที่เครื่องมือของภาควิชาานั้นเสียหาย ทำให้เหลือจำนวนเครื่อง gas chromatography ที่ใช้ได้ไม่เพียงพอต่อความต้องการของการใช้ ทำให้ผู้วิจัยได้เลือกวิธีดังกล่าวข้างต้นในการแยกผลิตภัณฑ์แทน เพื่อเป็นการยืนยันเบื้องต้นว่า เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนี้มีประสิทธิภาพและสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยได้จริง และผู้วิจัยได้มีแผนในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วย gas chromatography ต่อไปในอนาคต

เพื่อเป็นการยืนยันว่า %yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้น สูญเสียไปกับอัตราไหลของโอโซนที่สูงเกินไป และการที่ใช้เครื่อง rotary evaporator ผู้วิจัยได้ยืนยันด้วยเทคนิค ¹H NMR โดยได้พิสูจน์เอกลักษณ์ในชั้นที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับโอโซนจนหมดและเติม triphenylphosphine เข้าไปรีดิวซ์โอโซนได้สมบูรณ์แล้ว (รูปที่ 3.10 crude) กับชั้นที่สามารถแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้แล้ว (รูปที่ 3.10 benzaldehyde) โดยในการทดลองนี้ผู้วิจัยได้เลือกสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเป็น styrene

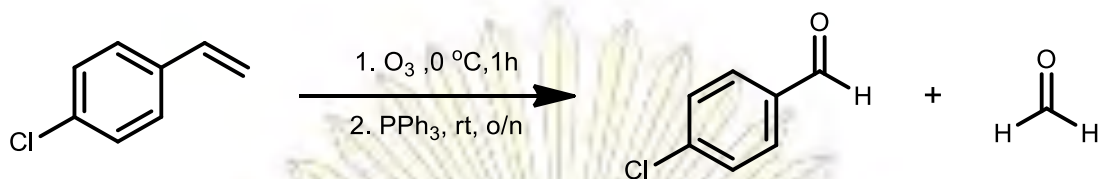


รูปที่ 3.10 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ styrene, benzaldehyde และผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากรีดิวซ์ไอโซไนต์ (crude)

จาก ^1H NMR (รูป 3.10 crude) ของผลิตภัณฑ์ผสมหลังจากการเติม triphenylphosphine เข้าไปรีดิวซ์ไอโซไนต์จนหมด จะเห็นได้จากการทำปฏิกิริยาไอโซไนต์ไลซิสของ styrene นั้นเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ไม่เหลือสารตั้งต้น ซึ่งจะสามารถสังเกตได้จาก ^1H NMR ซึ่งจะไม่พบสัญญาณโปรตอนของ styrene โดยสามารถเปรียบเทียบได้จากรูปที่ 3.10 styrene โดยจะพบเป็นผลิตภัณฑ์ผสมระหว่าง benzaldehyde, triphenylphosphine oxide และ triphenylphosphine ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

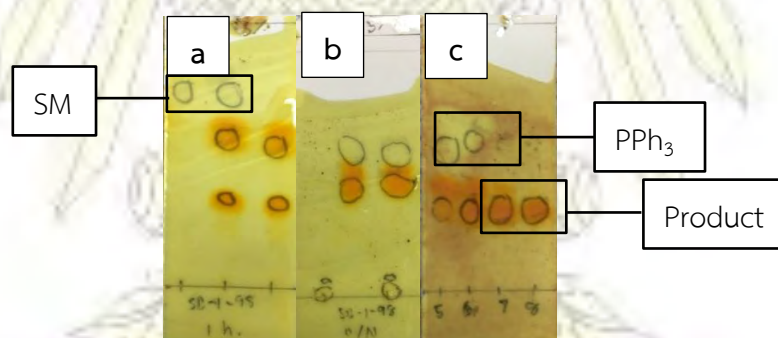
จาก ^1H NMR ในรูปที่ 3.10 แสดงให้เห็นว่าผู้วิจัยสามารถแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกมาได้ค่อนข้างบริสุทธิ์ แต่ผู้วิจัยได้ปริมาณผลิตภัณฑ์หรือ benzaldehyde มาเพียง 67% yield จาก ^1H NMR ในรูป 3.10 นั้นจะเห็นได้ว่า styrene เกิดปฏิกิริยาไอโซไนต์ไลซิสได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มี styrene เหลืออยู่ และผู้วิจัยก็สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกมาได้ แต่ได้ %yield ผลิตภัณฑ์ไม่มากนัก จาก ^1H NMR ทั้งสองก็อาจจะสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์บางส่วนที่หายไปนั้น เกิดจากการระเหยไปกับตัวทำละลายในขั้นที่ทำปฏิกิริยากับไอโซไนต์หรือขั้นที่เอาตัวทำละลายอินทรีย์ออกจาก column chromatography

3.1.3 การศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene



รูปที่ 3.11 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene

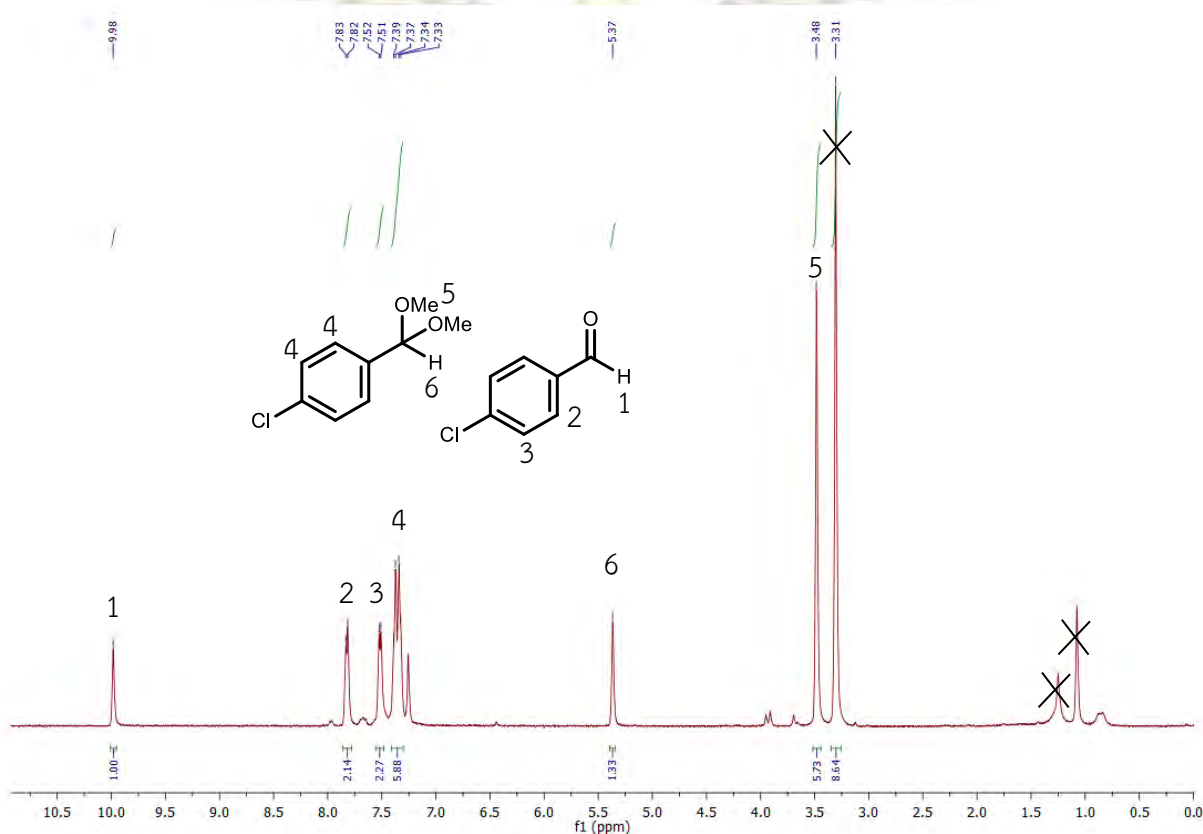
ผู้วิจัยทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิส โดยใช้ 4-chlorostyrene โดยใช้ตัวทำละลายเป็น dichloromethane และ methanol ในอัตราส่วน 1:1 โดยใช้เวลาทำปฏิกิริยาทั้งหมด 1 ชั่วโมงสารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC จะมีจุดของผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นใหม่ เรืองแสงภายใต้ UV และติดสีส้มเหลืองในสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain ซึ่งคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้น่าจะเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ โดยเบื้องต้นคาดว่าอาจเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (รูปที่ 3.12 a) จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไปรีดิวซ์โอโซนที่เกิดขึ้น โดยทิ้งไว้ 1 คืน พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจาก TLC (รูปที่ 3.12 b) จากนั้นจึงหยุดปฏิกิริยาและแยกสารที่ต้องการ พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารผสม 2 ตัว ซึ่งเป็นสารผสมระหว่าง aldehyde และสารประกอบ acetal ที่ methanol เข้าไปทำปฏิกิริยาต่อกับผลิตภัณฑ์ที่เป็น aldehyde สังเกตจาก TLC (รูปที่ 3.12 c) ที่จะมีจุดผลิตภัณฑ์ที่ติดสีเหลืองบนสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain ที่มี Rf ใกล้เคียงกันทำให้แยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกมาได้ยาก พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการนั้นก็คือ 4-chlorobenzaldehyde ปริมาณ 23% yield



รูปที่ 3.12 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene

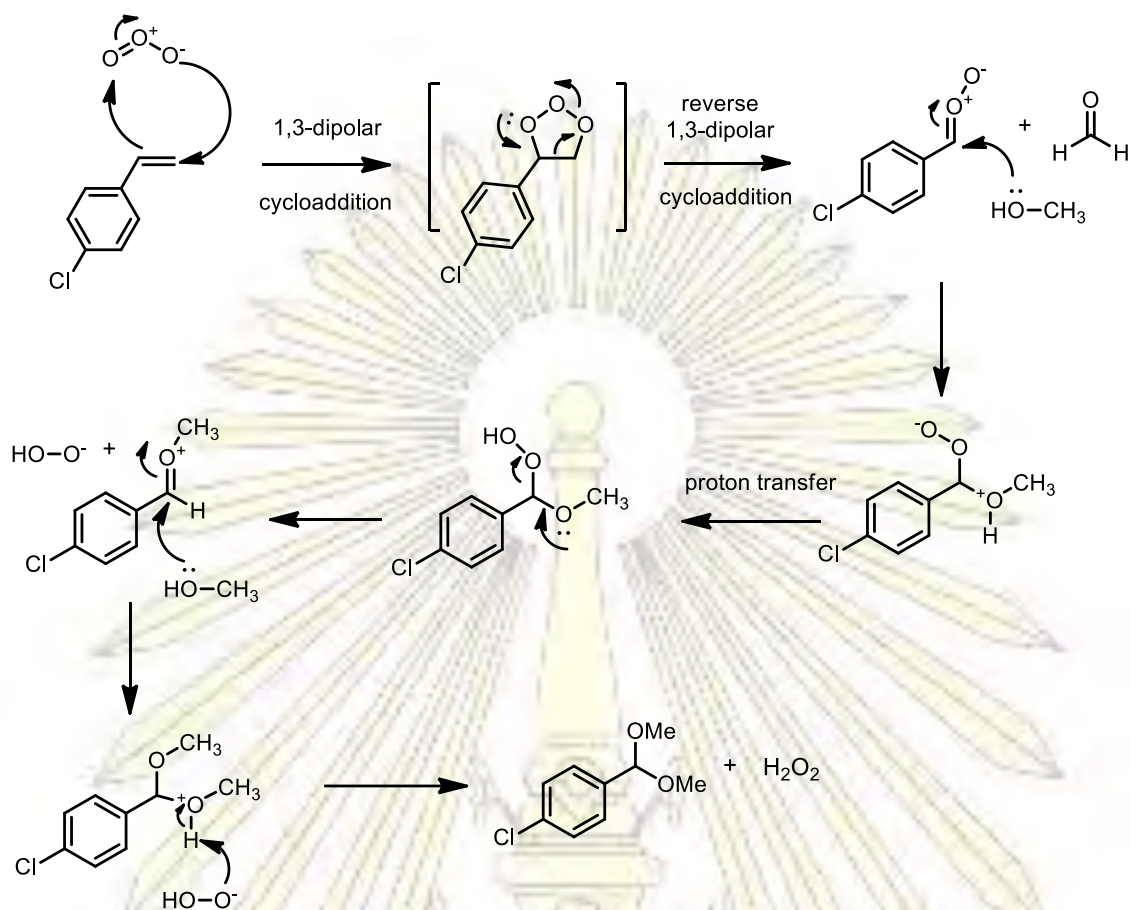
หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 1 ชั่วโมง b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 1 คืน c) หลังจากแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene จะได้ผลิตภัณฑ์ผสมระหว่าง 4-chlorobenzaldehyde และ 1-chloro-4-(dimethoxymethyl)benzene โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.13) พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ aldehyde ที่ δ 9.98 ppm และ โปรตอนบนวงอะโรมาติก ที่ δ 7.82, 7.52 ppm และ 7.36 ppm พบโปรตอน acetal ที่ δ 5.37 ppm และ พบโปรตอนของหมู่ methyl ของ acetal ที่ δ 3.31 ppm



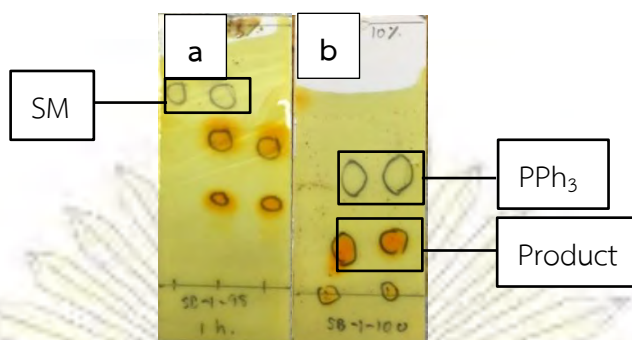
รูปที่ 3.13 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-chlorobenzaldehyde และ 1-chloro-4-(dimethoxymethyl)benzene และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2:4:1:6

โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาผู้วิจัยได้พบว่า methanol นั้นสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับ carbonyl oxide³⁸ หลังจากเกิดเป็น primary ozonide แล้ว ทำให้ไม่สามารถเกิดเป็น second ozonide ได้เนื่องจาก methanol เข้ามาแย่งทำปฏิกิริยา สุดท้ายผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาจะได้สารประกอบประเภท acetal ดังกลไกรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ในรูป acetal formation โดย methanol เข้าไปทำปฏิกิริยากับ carbonyl oxide

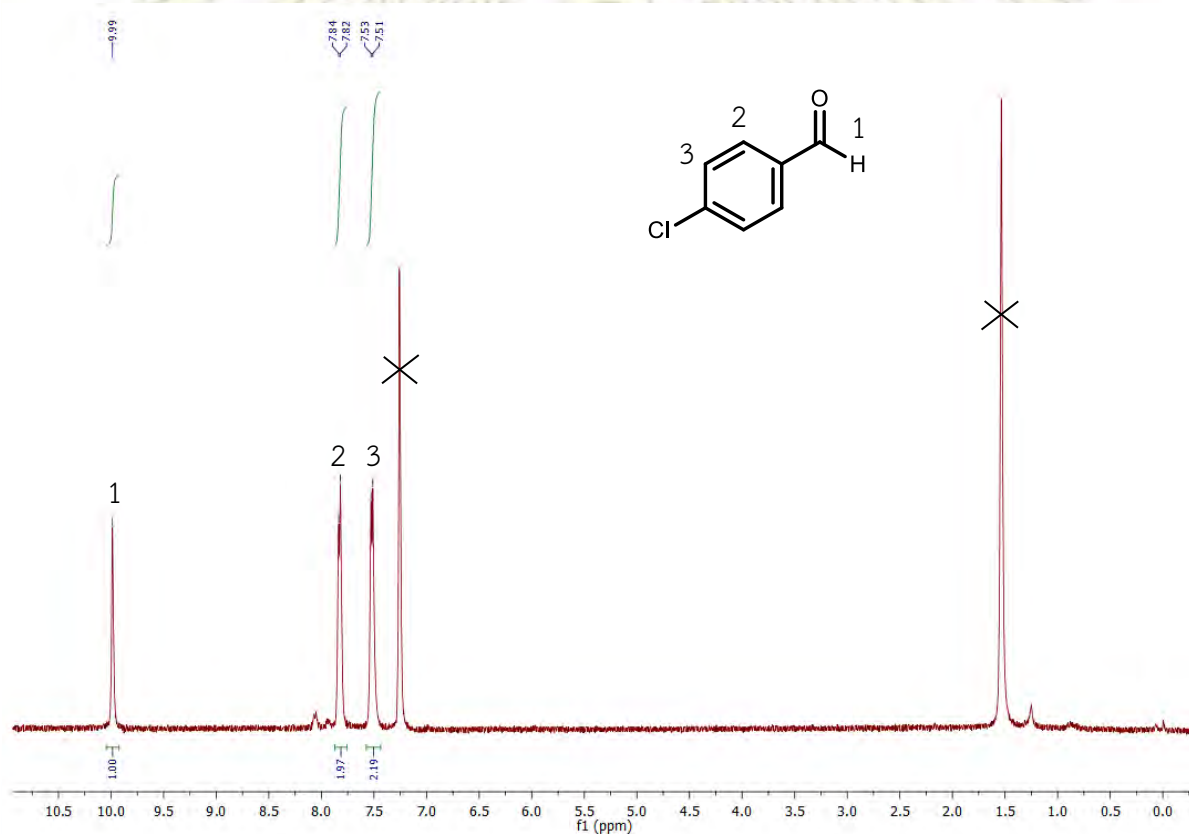
ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene อีกครั้ง โดยเปลี่ยนตัวทำละลายที่จะมาทำปฏิกิริยาเป็น dichloromethane และ acetone ในอัตราส่วน 1:1 โดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง สารตั้งต้นทั้งหมด โดยติดตามปฏิกิริยาจากเทคนิค TLC จะมีจุดของผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นใหม่ เรื่องแสงภายใต้ UV และติดสีส้มเหลืองในสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain ซึ่งคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้น่าจะเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ โดยเบื้องต้นคาดว่าอาจเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส (รูปที่ 3.15 a) หลังจากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไปทำปฏิกิริยา โดยหยุดปฏิกิริยาที่ 5 ชั่วโมงเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ (รูปที่ 3.15 b) จากนั้นจึงไปแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 73% yield



รูปที่ 3.15 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 1 ชั่วโมง b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 5 ชั่วโมง

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene จะได้ผลิตภัณฑ์ 4-chlorobenzaldehyde โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.16) พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ aldehyde ที่ δ 9.99 ppm และ โปรตอนบนวงอะโรมาติก ที่ δ 7.83 และ 7.52 ppm



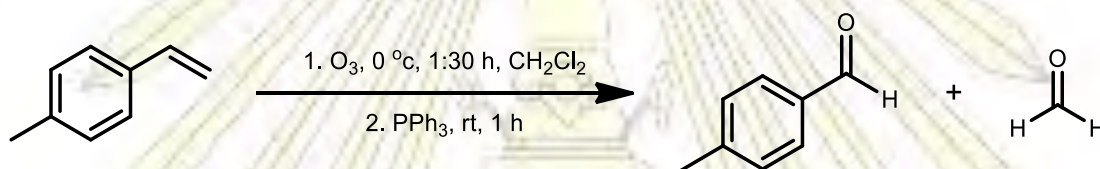
รูปที่ 3.16 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-chlorobenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2

จากข้อมูล $^1\text{H NMR}$ ของ 4-chlorobenzaldehyde (รูปที่ 3.16) สามารถจำแนกสัญญาณของโปรตอนได้ดังนี้

สัญญาณตำแหน่ง δ 9.99 ppm (s, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 1 มี 1 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง downfield สุด เนื่องจากเป็นโปรตอนของหมู่ aldehyde

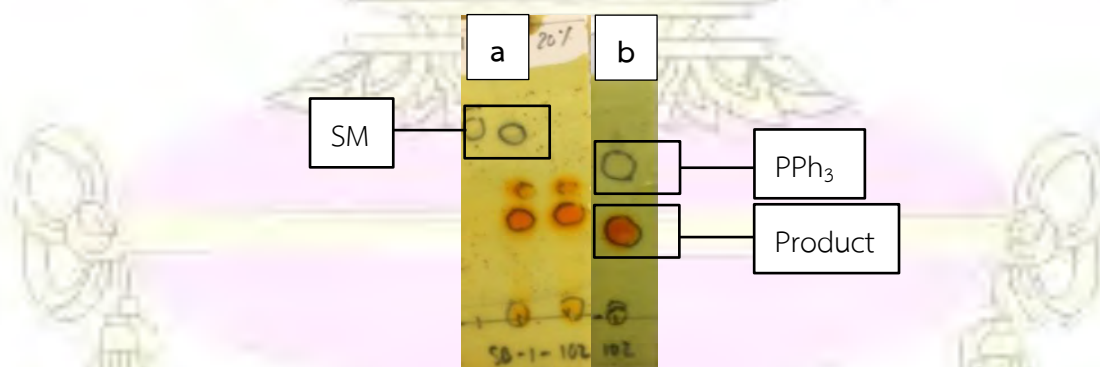
สัญญาณตำแหน่ง δ 7.83 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H) และ 7.52 ppm (d, $J = 6.8$ Hz, 2H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 2 และ 3 บนวงอะโรมาติกตามลำดับ เนื่องจาก ตำแหน่งที่ 2 อยู่ติดกับหมู่ดึงอิเล็กตรอนนั่นก็คือหมู่ aldehyde ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าตำแหน่งที่ 3 ทำให้ตำแหน่งที่ 2 ขึ้นที่ downfield กว่าตำแหน่งที่ 3

3.1.4 การศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methylstyrene



รูปที่ 3.17 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methylstyrene

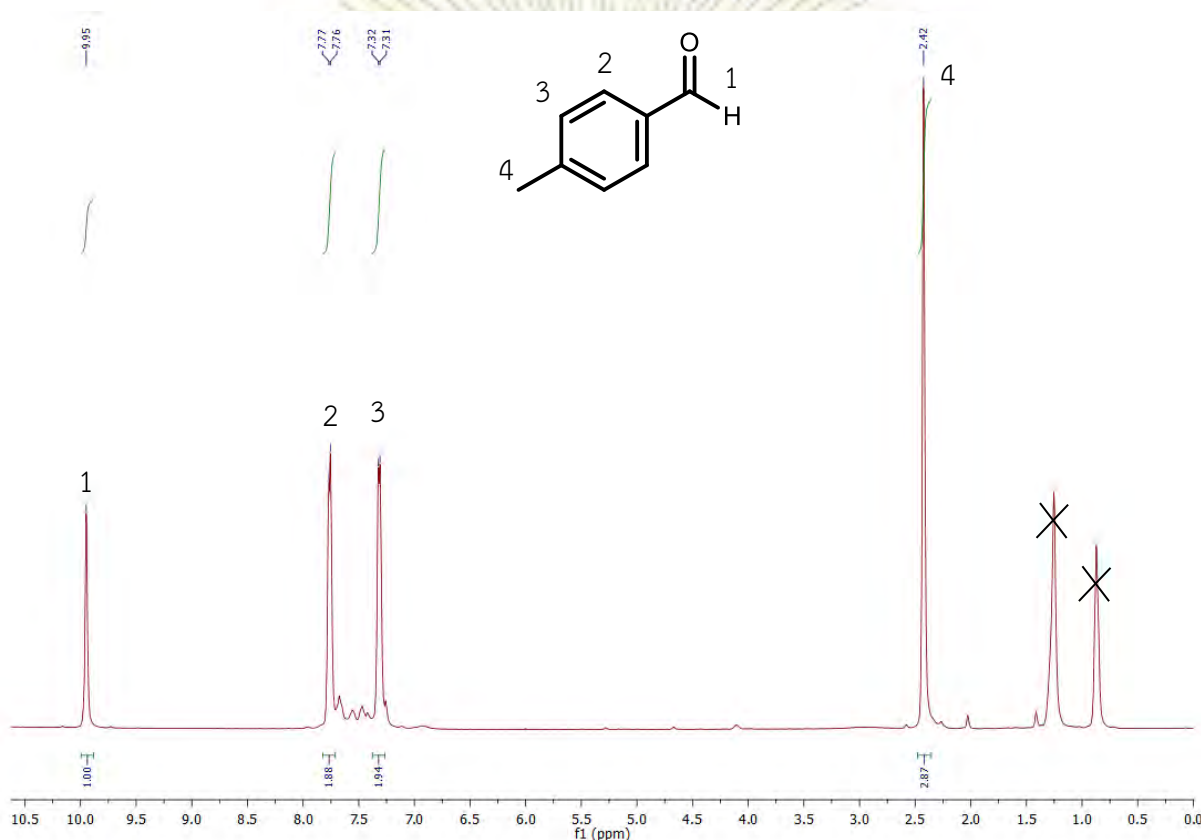
ผู้วิจัยทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสกับ 4-methylstyrene พบว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 1 ชั่วโมง 30 นาที สารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC ใช้สารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain จะพบจุดสีส้มเกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิส ได้เป็นสารประกอบ aldehyde และ โอโซนไนด์ที่เกิดขึ้น (รูปที่ 3.18 a) ต่อมาจึงเติม triphenylphosphine โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC เมื่อทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง (รูปที่ 3.18 b) จึงหยุดปฏิกิริยา พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 60% yield



รูปที่ 3.18 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-methylstyrene

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 1 ชั่วโมง 30 นาที b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 1 ชั่วโมง

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ 4-methylstyrene จะได้ผลิตภัณฑ์ 4-methylbenzaldehyde โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.19) พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ aldehyde ที่ δ 9.95 ppm และ โปรตอนบนวงอะโรมาติก ที่ δ 7.76 และ 7.32 ppm และ โปรตอนของหมู่ methyl ที่ δ 2.42 ppm



รูปที่ 3.19 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-methylbenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2:3

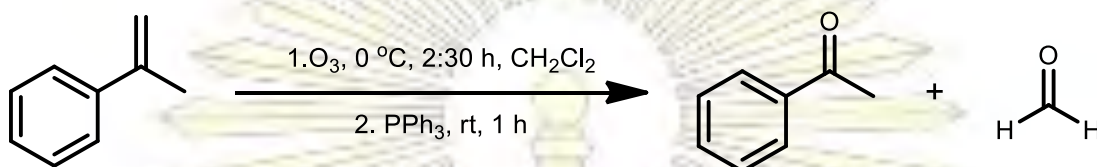
จากข้อมูล ^1H NMR ของ 4-methylbenzaldehyde (รูปที่ 3.19) สามารถจำแนกสัญญาณของโปรตอนได้ดังนี้

สัญญาณตำแหน่ง δ 9.95 ppm (s, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 1 มี 1 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง downfield สุด เนื่องจาก เป็นโปรตอนของหมู่ aldehyde

สัญญาณตำแหน่ง δ 7.76 ppm (d, $J = 5.2$ Hz, 2H) และ 7.32 ppm (d, $J = 5.5$ Hz, 2H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 2 และ 3 บนวงอะโรมาติกตามลำดับ เนื่องจาก ตำแหน่งที่ 2 อยู่ติดกับหมู่ดึงอิเล็กตรอนนั่นก็คือหมู่ aldehyde ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าตำแหน่งที่ 3 ดังนั้นโปรตอนตำแหน่งที่ 2 จึงขึ้นที่ downfield มากกว่าตำแหน่งที่ 3

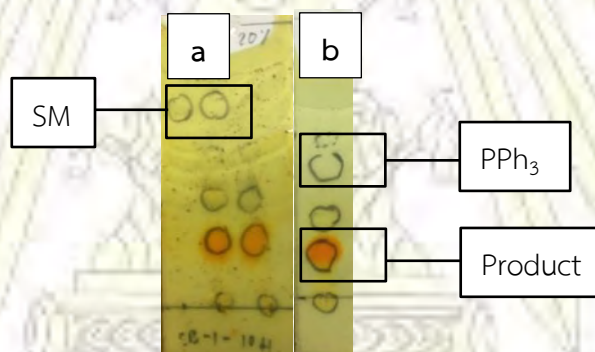
สัญญาณตำแหน่ง δ 2.42 ppm (s, 3H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 4 มี 3 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง upfield สุด เนื่องจากเป็นโปรตอนของหมู่ methyl

3.1.5 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α -methylstyrene



รูปที่ 3.20 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α -methylstyrene

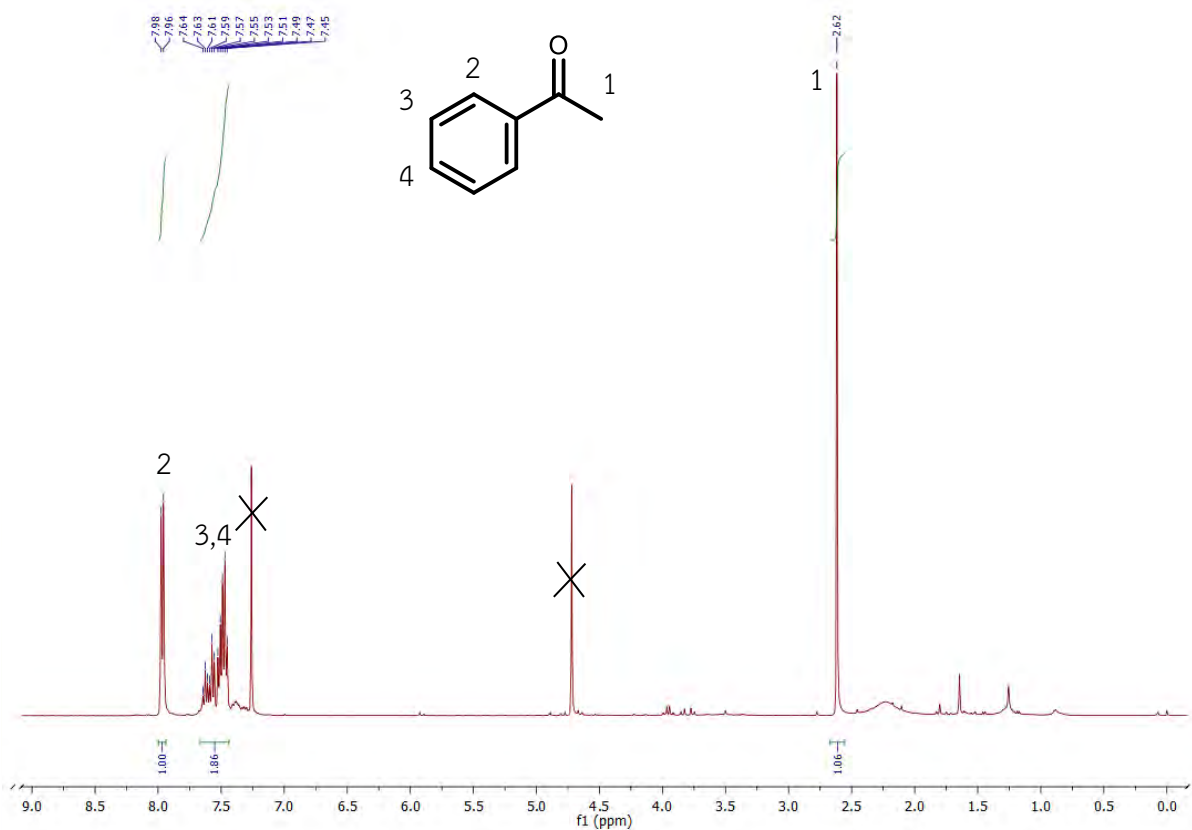
ผู้วิจัยได้ทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ α -methylstyrene พบว่าใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 2 ชั่วโมง 40 นาที สารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค TLC ใช้สารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain จะพบจุดสีส้มเกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส ได้เป็นสารประกอบ ketone (รูปที่ 3.21 a) ต่อมาจึงเติม triphenylphosphine ลงไปทำปฏิกิริยา พบว่าใช้เวลาทั้งหมด 1 ชั่วโมงปฏิกิริยาจึงเกิดสมบูรณ์ (รูปที่ 3.21 b) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการปริมาณ 69% yield



รูปที่ 3.21 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α -methylstyrene

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 2 ชั่วโมง 40 นาที b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 1 ชั่วโมง

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ α -methylstyrene จะได้ผลิตภัณฑ์ acetophenone โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.22) พบสัญญาณโปรตอนบนวงอะโรมาติก ที่ δ 7.97, 7.60, และ 7.49 ppm และ โปรตอนของหมู่ methyl ที่ δ 2.62 ppm



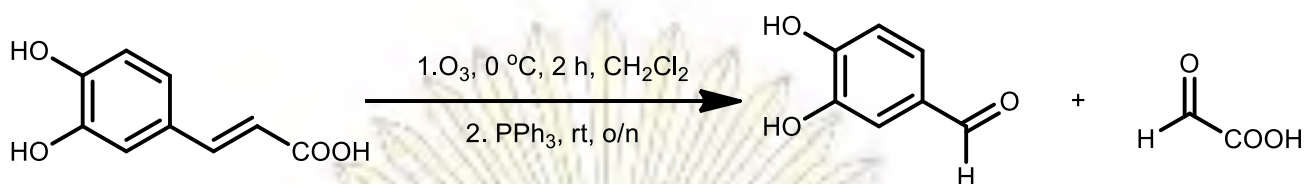
รูปที่ 3.22 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ acetophenone และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 2:1:2:3

จากข้อมูล ^1H NMR ของ acetophenone (รูปที่ 3.22) สามารถจำแนกสัญญาณของ โปรตอนได้ ดังนี้

สัญญาณตำแหน่ง δ 7.97 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H) ของโปรตอนตำแหน่งที่ 2 บนวงอะโรมาติก เนื่องจากตำแหน่งที่ 2 อยู่ติดกับหมู่ดึงอิเล็กตรอนนั่นก็คือหมู่ ketone ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อย ส่วนโปรตอนตำแหน่งที่ 3 และ 4 จะขึ้นสัญญาณที่ δ 7.49 - 7.60 ppm (m, 2H) จะขึ้นที่ upfield กว่าโปรตอนตำแหน่งที่ 2

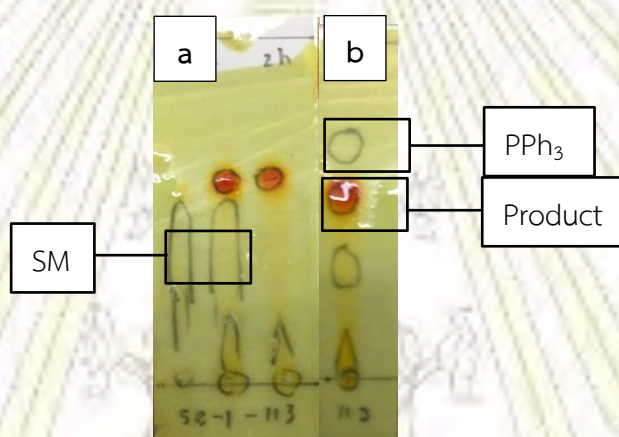
สัญญาณตำแหน่ง δ 2.62 ppm (s, 3H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 1 มี 3 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง upfield สุด เนื่องจากเป็นโปรตอนของหมู่ methyl ของ ketone

3.1.6 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid



รูปที่ 3.23 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid

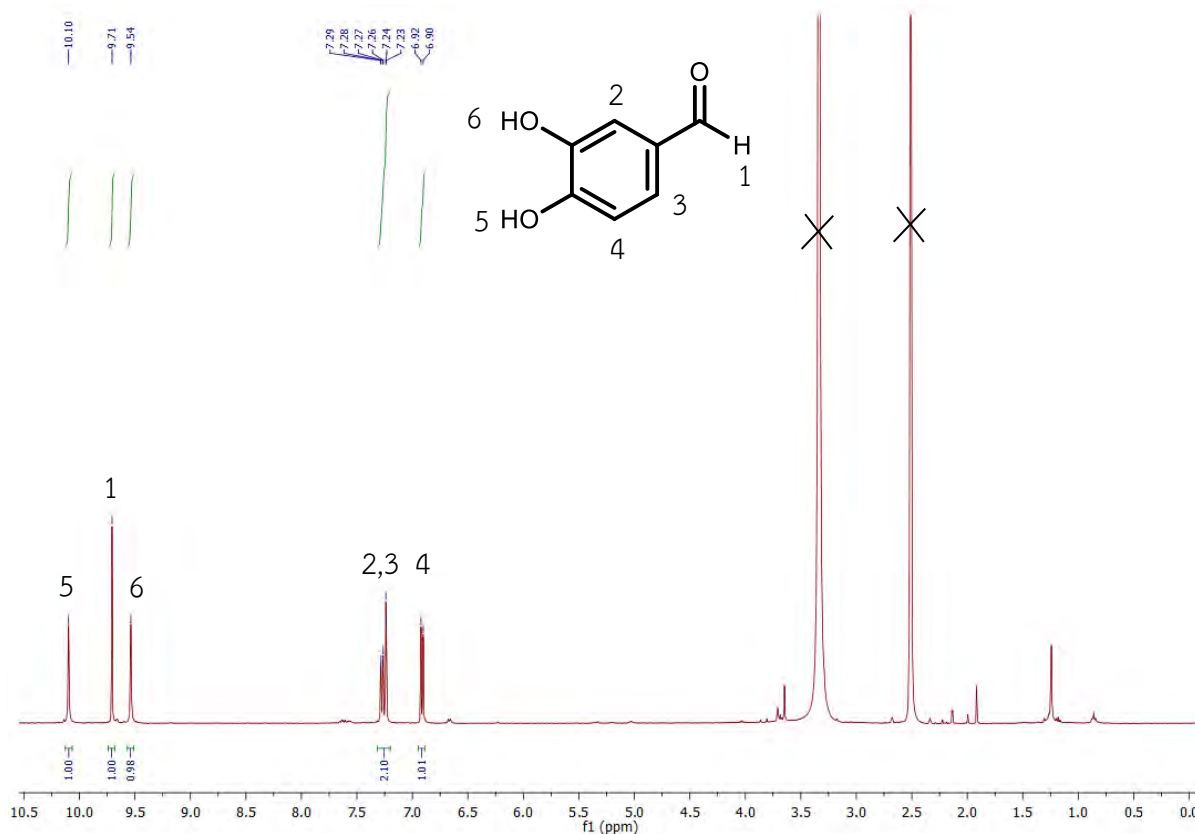
ผู้วิจัยทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ caffeic acid พบว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 2 ชั่วโมง สารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC ใช้สารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain จะพบจุดสีส้มเกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส ได้เป็นสารประกอบ aldehyde (รูปที่ 3.24 a) ต่อมาจึงเติม triphenylphosphine โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC เมื่อทำปฏิกิริยา 1 คืน (รูปที่ 3.24 b) จึงหยุดปฏิกิริยา พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 98% yield ซึ่งถือว่าค่อนข้างมากเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็ง ซึ่งจะไม่มีการสูญเสีย %yield ไปกับการระเหยตัวทำละลาย



รูปที่ 3.24 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 2 ชั่วโมง b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 1 คืน

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ caffeic acid จะได้ผลิตภัณฑ์ 3,4-dihydroxybenzaldehyde โดย 1H NMR (รูปที่ 3.25) พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ aldehyde ที่ δ 9.71 ppm และ โปรตอนบนวงอะโรมาติก ที่ δ 7.20-7.33 ppm และ 6.91 ppm และ สัญญาณโปรตอนของหมู่ hydroxyl ที่ 10.10 และ 9.54 ppm



รูปที่ 3.25 ^1H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d_6) ของ 3,4-dihydroxybenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:1:1:2:1

จากข้อมูล ^1H NMR ของ 3,4-dihydroxybenzaldehyde (รูปที่ 3.25) สามารถจำแนกสัญญาณของโปรตอนได้ดังนี้

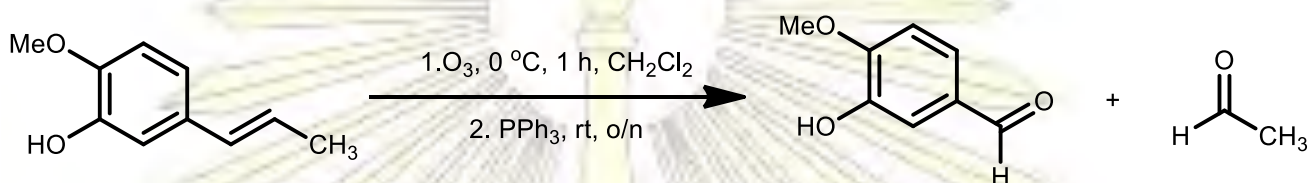
สัญญาณตำแหน่ง δ 9.71 ppm (s, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 1 มี 1 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง downfield เนื่องจากเป็นโปรตอนของหมู่ aldehyde

สัญญาณตำแหน่ง δ 10.10 (s, 1H) และ 9.54 ppm (s, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนของหมู่ hydroxyl ตำแหน่งที่ 5 และ 6 ตามลำดับ โดยตำแหน่งที่ 5 จะขึ้นสัญญาณที่ downfield สุดเนื่องจากเป็นหมู่ hydroxyl ที่อยู่ในตำแหน่ง para ของหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง 5 น้อยกว่าตำแหน่งที่ 6 ทำให้หมู่ hydroxyl ที่ตำแหน่ง 5 ขึ้น downfield กว่าตำแหน่งที่ 6

สัญญาณตำแหน่ง δ 7.20-7.33 ppm (m, 2H) เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง 2 และ 3 โดยสัญญาณโปรตอนนี้จะขึ้นเป็นแบบ multiplet ของสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 2 และ 3 รวมกัน ทำให้ไม่สามารถจำแนกสัญญาณโปรตอนได้อย่างชัดเจน

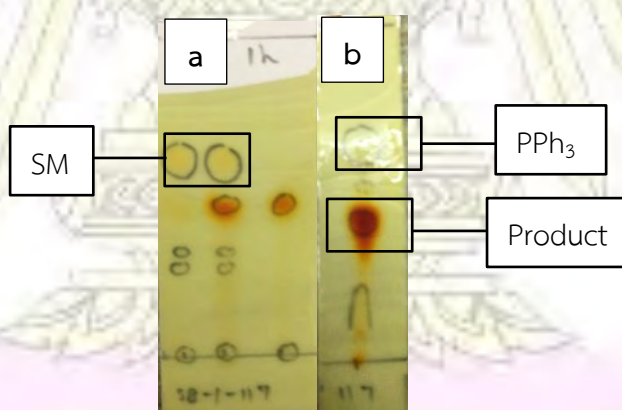
ส่วนสัญญาณตำแหน่ง δ 6.91 ppm (d, $J = 8.0$ Hz, 1H) เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง 4 เนื่องจากอยู่ในตำแหน่ง meta ของหมู่แทนที่ที่ติดอิเล็กตรอน อีกทั้งยังอยู่ใกล้กับหมู่ให้อิเล็กตรอนอย่างหมู่ hydroxyl ทำให้โปรตอนตำแหน่งนี้มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากกว่าโปรตอนที่ตำแหน่งที่ 2 และ 3 บนวงอะโรมาติก ทำให้สัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งนี้ขึ้น upfield ที่สุด

3.1.7 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol



รูปที่ 3.26 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol

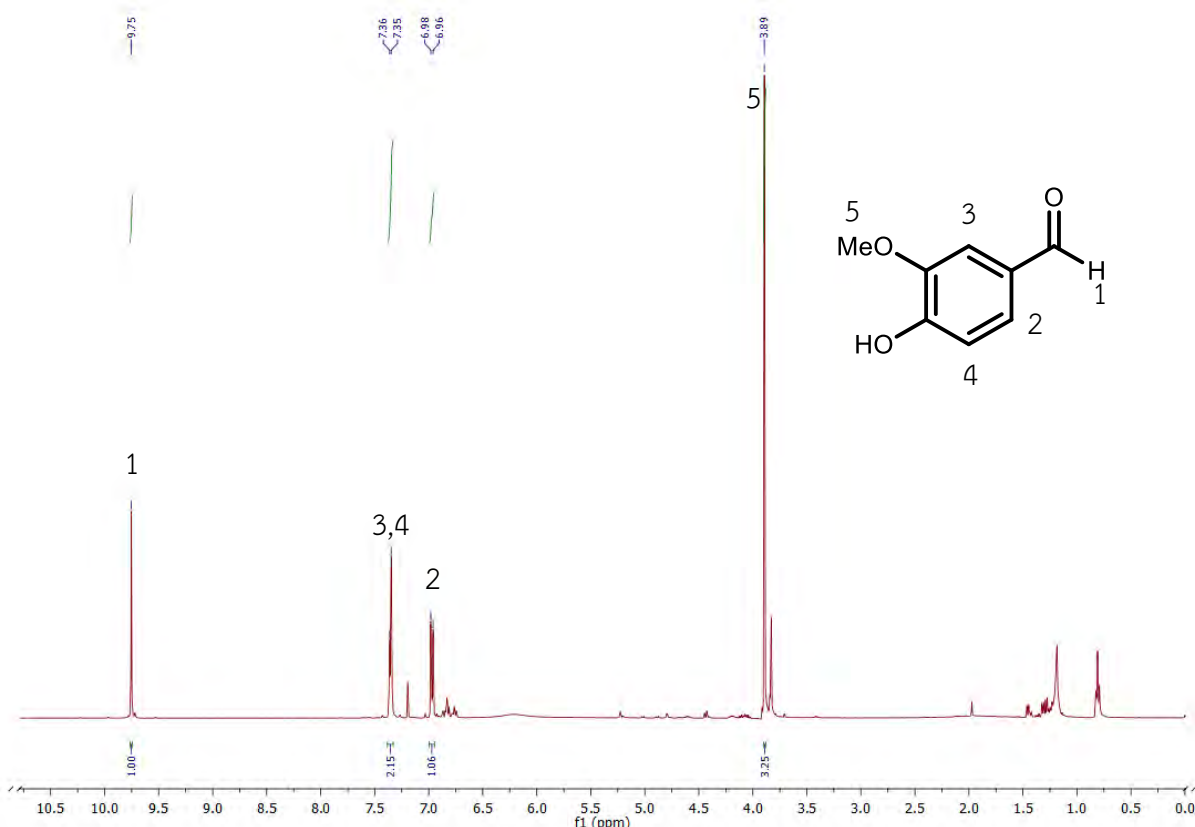
ผู้วิจัยทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ isoeugenol พบว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 1 ชั่วโมง สารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC ใช้สารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain จะพบจุดสีส้มเกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส ได้เป็นสารประกอบ aldehyde (รูปที่ 3.27 a) ต่อมาจึงเติม triphenylphosphine โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC เมื่อทำปฏิกิริยา 1 คืน (รูปที่ 3.27 b) จึงหยุดปฏิกิริยา พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 70% yield



รูปที่ 3.27 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 1 ชั่วโมง b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 1 คืน

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ isoeugenol จะได้ผลิตภัณฑ์ 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.28) พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ aldehyde ที่ δ 9.75 ppm และโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ δ 7.35 ppm และ 6.94-7.00 ppm และสัญญาณโปรตอนของหมู่ methyl ที่ 3.89 ppm



รูปที่ 3.28 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:1:2:3:1

จากข้อมูล ^1H NMR ของ 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (รูปที่ 3.28) สามารถจำแนกสัญญาณของโปรตอนได้ดังนี้

สัญญาณตำแหน่ง δ 9.75 ppm (s, 1H) คือสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 1 มี 1 โปรตอน ซึ่งปรากฏสัญญาณไปทาง downfield ที่สุด เนื่องจากเป็นโปรตอนของหมู่ aldehyde

สัญญาณตำแหน่ง δ 7.35 ppm (d, $J = 5.5$ Hz, 2H) เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่งที่ 3 และ 4 เนื่องจาก อยู่ในตำแหน่ง meta กับหมู่ดึงอิเล็กตรอนอีกทั้งยังมีหมู่ให้อิเล็กตรอนนั่นก็คือหมู่ methoxy ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง 3 และ 4 น้อยกว่า ตำแหน่งที่ 2 แต่สัญญาณ

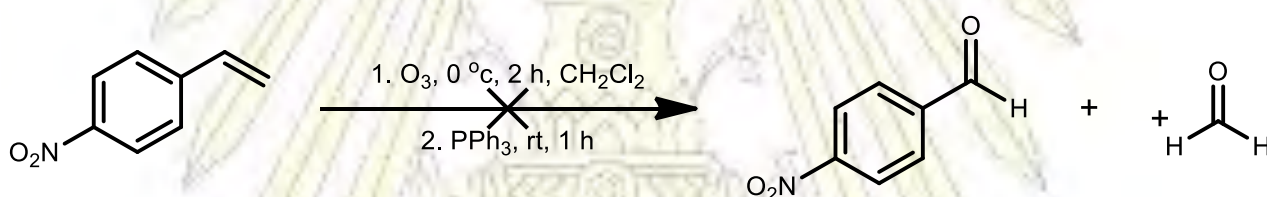
โปรตอน 2 ตำแหน่งนี้ใกล้เคียงกันมาก ทำให้ไม่สามารถแยกออกจากกันได้ เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่งที่ 2 เนื่องจากอยู่ติดกับหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง 2 น้อยกว่า 3 และ 4 ทำให้ขึ้นสัญญาณโปรตอน downfield กว่า

สัญญาณตำแหน่ง δ 6.97ppm (d, $J = 8.0$ Hz, 1H) เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่งที่ 2 เนื่องจากอยู่ติดกับหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนและอยู่ตำแหน่ง para กับหมู่ให้อิเล็กตรอน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากกว่าตำแหน่ง 3 และ 4 ทำให้สัญญาณโปรตอนขึ้นที่ upfield กว่า

สัญญาณตำแหน่ง δ 3.89 ppm (s, 3H) เป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่ methoxy ที่ตำแหน่งที่ 5 โดยโปรตอนตำแหน่งนี้จะขึ้นที่ upfield มากที่สุด

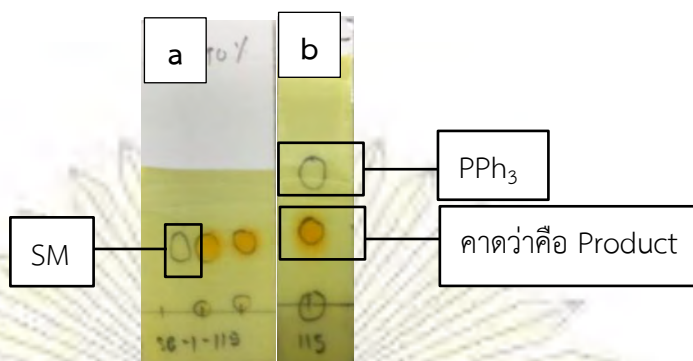
นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทดลองการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดกับสารตั้งต้นอื่น ๆ อีก เช่น Tri-*O*-benzyl-D-glucal, Tri-*O*-acetyl-D-glucal, 4-nitrostyrene เป็นต้น แต่ไม่ประสบความสำเร็จดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.1.8 การศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-nitrostyrene



รูปที่ 3.29 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-nitrostyrene

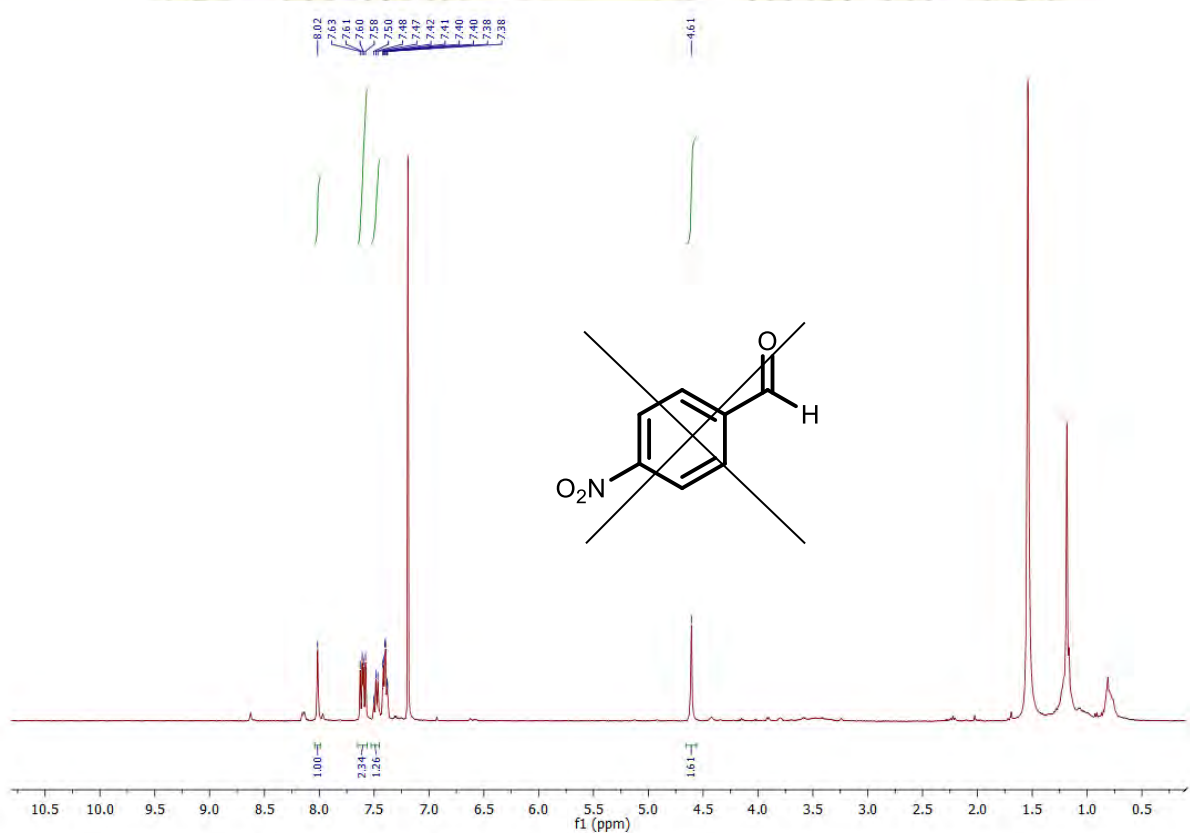
เมื่อทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสผ่านไป 2 ชั่วโมงแล้วพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสเมื่อใช้เทคนิค TLC ในการติดตามจะมี Rf เดียวกับสารตั้งต้น (รูปที่ 3.30 a) ทำให้ยากที่จะทราบว่าสารตั้งต้นหมดหรือไม่ อีกทั้งเมื่อเติม triphenylphosphine เข้าไปทำปฏิกิริยาต่อพบว่า สารละลายเปลี่ยนสีจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีส้มอมน้ำตาลทันที เมื่อทิ้งไว้ 1 คืน แล้วติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์ที่ติดสีส้ม เมื่อจุ่มลงในสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain จึงคาดว่าเกิดผลิตภัณฑ์เป็น 4-nitrobenzaldehyde (รูปที่ 3.30 b) จึงแยกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3.30 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene

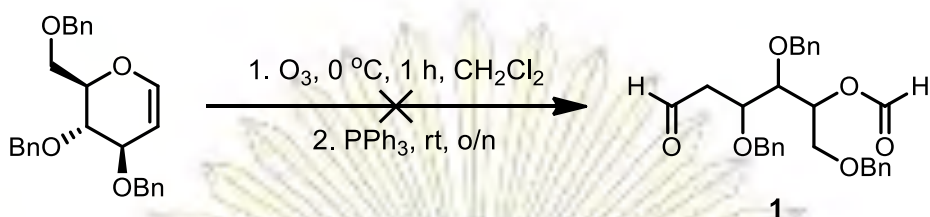
หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 2 ชั่วโมง b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 1 คืน

จากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR (รูปที่ 3.31) ในตัวทำละลาย CDCl_3 พบว่า ไม่พบสัญญาณของโปรตอนของหมู่ฟังก์ชัน aldehyde ทำให้ผู้วิจัยคิดว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ นั่นก็คือ 4-nitrobenzaldehyde ซึ่งผู้วิจัยก็ได้พยายามหาสาเหตุของปัญหาที่เกิดขึ้น แต่ก็ยังไม่ทราบแน่ชัดถึงสาเหตุที่แท้จริง



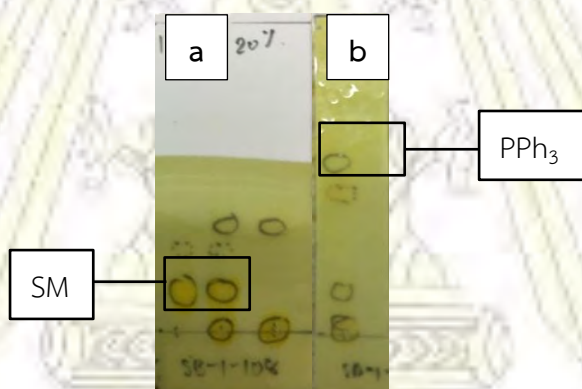
รูปที่ 3.31 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์หลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ 4-nitrostyrene

3.1.9 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri-O-benzyl-D-glucal



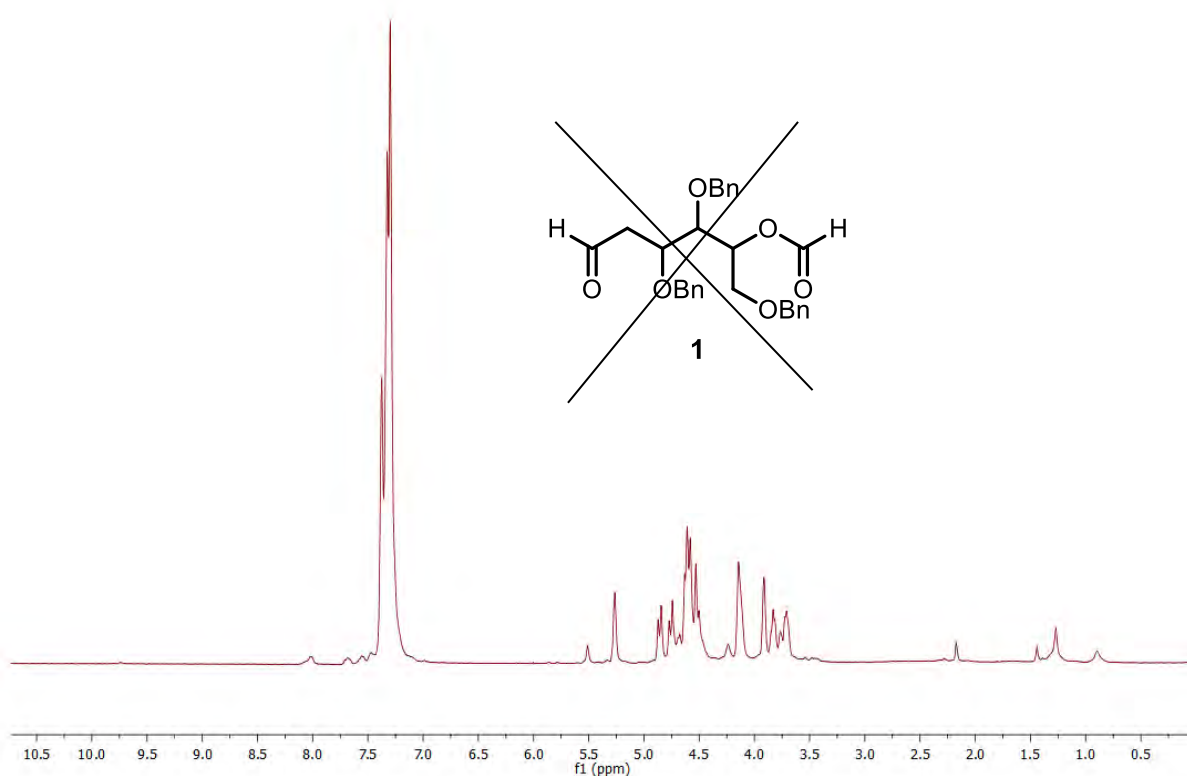
รูปที่ 3.32 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene

ส่วนในการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ Tri-O-benzyl-D-glucal พบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิส จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง สารตั้งต้นจึงหมด โดยติดตามด้วยเทคนิค TLC ทำให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เมื่อจุ่มลงในสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain ไม่มีจุดสีส้มเกิดขึ้น (รูปที่ 3.33 a) ทำให้คาดว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่มีหมู่ carbonyl เป็นองค์ประกอบ จากนั้นจึงเติม triphenylphosphine ลงไป ทำปฏิกิริยา ทิ้งไว้ 1 คืน แล้วติดตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วย TLC พบว่ามีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นหลายตัว (รูปที่ 3.33 b) และ เมื่อผู้วิจัยได้แยกผลิตภัณฑ์หลักให้บริสุทธิ์ พบว่า ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการดัง $^1\text{H NMR}$ รูป 3.34



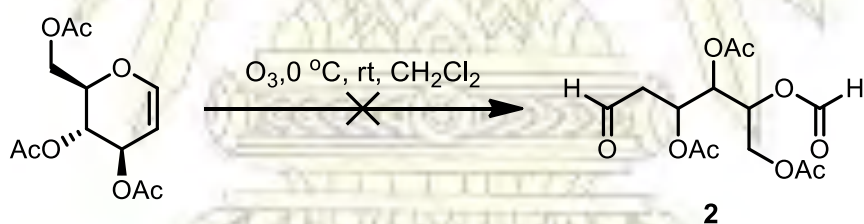
รูปที่ 3.33 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri-O-benzyl-D-glucal

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาของ Tri-O-benzyl-D-glucal ไป 1 ชั่วโมง b) หลังทำปฏิกิริยากับ triphenylphosphine 1 คืน



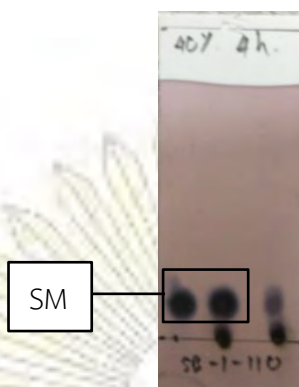
รูปที่ 3.34 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ ผลิตภัณฑ์หลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ Tri-O-benzyl-D-glucal (1)

3.1.10 การศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri-O-acetyl-D-glucal



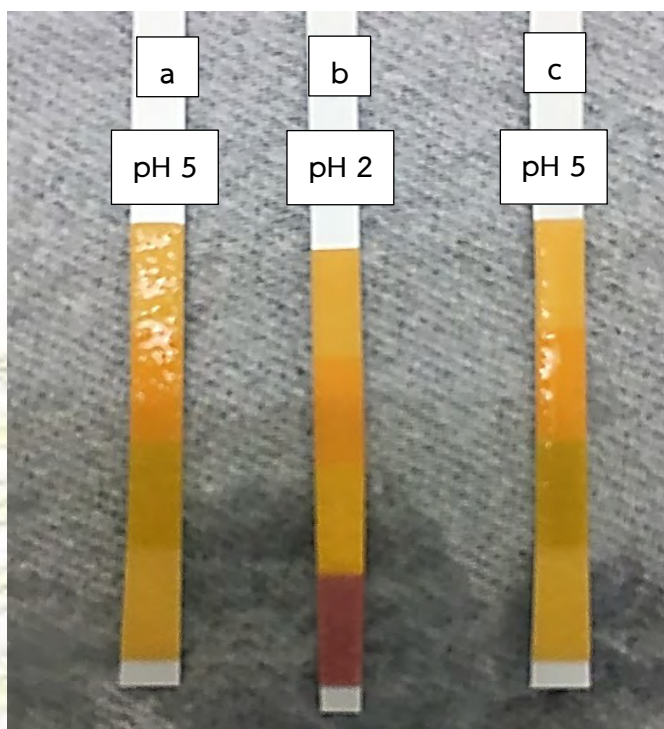
รูปที่ 3.35 แผนภาพแสดงการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene

ส่วนการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri-O-acetyl-D-glucal พบว่าที่ 4 ชั่วโมงสารตั้งต้นยังไม่หมดจากการทำปฏิกิริยา (รูปที่ 3.36) ทำให้ผู้วิจัยหยุดปฏิกิริยาลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาช้า อาจเป็นผลมาจากมีหมู่ acetyl เป็นหมู่ปกป้องแบบตั้งอิล็กตรอน ทำให้ความหนาแน่นของอิล็กตรอนที่ตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาน้อย ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ช้า



รูปที่ 3.36 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri-O-acetyl-D-glucal ที่ 4 ชั่วโมง

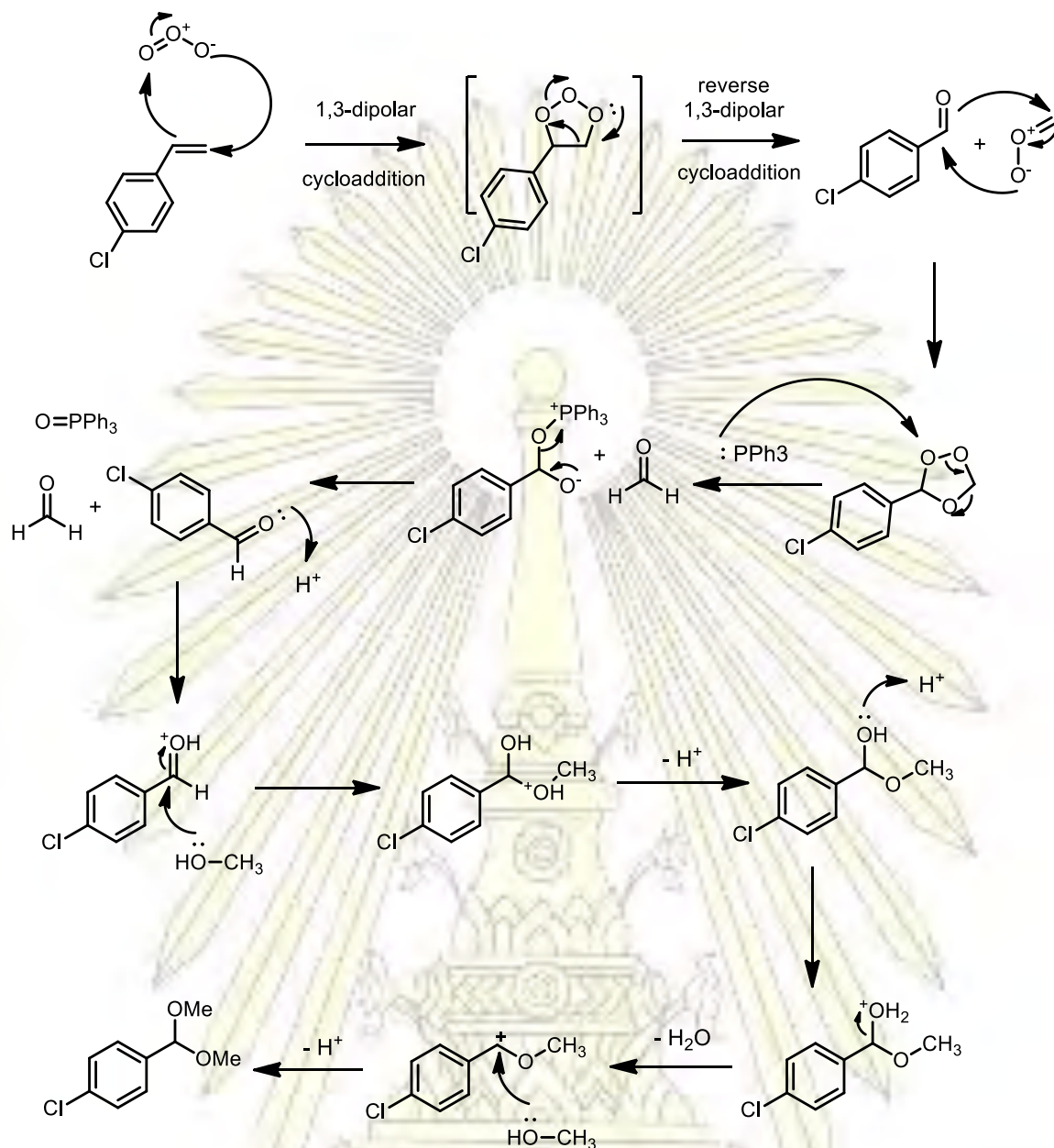
จากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดกับ Tri-O-benzyl-D-glucal และ Tri-O-acetyl-D-glucal ไม่สำเร็จ ผู้วิจัยจึงได้พยายามหาสาเหตุที่เกิดขึ้น จึงพบว่า จากการที่ได้ศึกษาวิธีการผลิตโอโซนของเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนั้น เครื่องผลิตโอโซนนี้จะใช้หลักการที่นำออกซิเจนในอากาศผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูงเพื่อผลิตโอโซนขึ้นหรือเรียกว่า corona discharge แต่ก็ได้มีรายงานกล่าวไว้ว่าการที่ใช้ออกซิเจนที่มีความชื้นและไนโตรเจนเจือปน เครื่องผลิตโอโซนจะผลิตกรดไนตริกขึ้นมาด้วย¹⁷⁻¹⁸ โดยกรดไนตริกนั้นจะเกิดขึ้นมาจากแก๊สไนโตรเจนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศ เกิดเป็นกรดไนตริกขึ้นมา¹⁷⁻¹⁸ ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการทดสอบความเป็นกรดที่ผลิตขึ้นของเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดเทียบกับเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย โดยผู้วิจัยได้ทำการผลิตโอโซนลงในน้ำบริสุทธิ์เป็นเวลา 10 นาที พบว่า ในตอนเริ่มต้นก่อนที่จะผลิตโอโซน น้ำบริสุทธิ์จะมีค่า pH อยู่ที่ประมาณ 5 (รูปที่ 3.37 a) และเมื่อนำเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดผลิตโอโซนลงในน้ำที่ปราศจากไอออนเป็นเวลา 10 นาทีแล้ว ค่า pH ของน้ำบริสุทธิ์ลดลงเหลือ pH ประมาณ 2 (รูปที่ 3.37 b) ส่วนเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยนั้นยังมีค่า pH เท่าเดิม (รูปที่ 3.37 c) ซึ่งการทดลองนี้เป็นการพิสูจน์ว่า เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนี้ สามารถผลิตโอโซนและกรดไนตริกขึ้นมาได้ เนื่องจากเครื่องผลิตราคาประหยัดใช้ออกซิเจนในอากาศและอากาศก็มีความชื้น ทำให้เครื่องผลิตโอโซนสามารถผลิตกรดไนตริกเกิดขึ้นมาด้วย ส่วนเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยนั้น จะใช้ออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งปราศจากความชื้นในการผลิตโอโซนขึ้นมา ทำให้เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย ผลิตโอโซนที่ปราศจากกรดไนตริกขึ้นมาได้



รูปที่ 3.37 ค่า pH ของน้ำบริสุทธิ์

a) pH ของน้ำบริสุทธิ์ b) pH ของน้ำบริสุทธิ์ของเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด c) pH ของน้ำบริสุทธิ์ของเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

จากการที่ผู้วิจัยทราบว่า เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนี้ นอกจากจะสามารถผลิตโอโซนได้แล้วยังสามารถผลิตกรดไนตริกขึ้นมาได้ด้วย ทำให้ผู้วิจัยสรุปสาเหตุของการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสาร Tri-O-benzyl-D-glucal และ Tri-O-acetyl-D-glucal ที่ไม่สำเร็จ เกิดเนื่องจากสารประกอบ glucal เป็นสารที่สามารถเกิดการสลายตัวได้ในกรด ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสบน TLC นั้นเกิดขึ้นหลายตัว อีกทั้งการที่เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดสามารถผลิตกรดไนตริกขึ้นมาได้ด้วยนั้น ยังสามารถสรุปปัญหาที่เคยพบก่อนหน้านี้ นั่นก็คือ เกิดสารประกอบประเภท acetal ขึ้นมาหลังจากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยตัวทำละลาย methanol ซึ่งกรดจะไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาในการที่ methanol เข้าทำปฏิกิริยากับ 4-chlorobenzaldehyde ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ประเภท acetal ขึ้นมา ดังกลไกการเกิดปฏิกิริยา (รูปที่ 3.38) ดังนั้นผู้วิจัยจึงสรุปผลการเกิดผลิตภัณฑ์ประเภท acetal ของเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดได้เป็น 2 สาเหตุ นั่นก็คือ การที่ methanol เข้าไปทำปฏิกิริยากับ carbonyl oxide และ การที่เกิดกรดในสารละลาย ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเข้าชนของ methanol เกิดผลิตภัณฑ์ประเภท acetal ขึ้นมา



รูปที่ 3.38 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ในรูป acetal formation โดย methanol เข้าไปทำปฏิกิริยากับ 4-chlorobenzaldehy โดยที่กรดเป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยา

3.2 อิทธิพลของโครงสร้างของสารตั้งต้นที่มีผลต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิส

จากการได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสโดยคำนึงถึงสารตั้งต้น ผู้วิจัยได้แบ่งเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 ชั้น นั่นก็คือ ชั้นทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสเกิด ozonide ชั้น และ ชั้นรีดิวซ์ ozonide ที่เกิดขึ้น จะพบว่า เวลาในการทำปฏิกิริยาในชั้นแรกที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของสารตั้งต้นชนิดต่าง ๆ จนหมดใช้เวลาไม่เท่ากัน โดยสามารถสรุปผลเรื่องเวลาได้ดังตาราง 3.2

ตารางที่ 3.2 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสจนสารตั้งต้นแต่ละชนิดหมด

ช่วงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	สารตั้งต้น
ภายใน 1 ชั่วโมง	4-chlorostyrene, isoeugenol, Tri-O-benzyl-D-glucal
ตั้งแต่ 1 ชั่วโมง จนถึง 2 ชั่วโมง	4-methoxystyrene, 4-methylstyrene, styrene, caffeic acid
ตั้งแต่ 2 ชั่วโมง จนถึง 3 ชั่วโมง	α -methylstyrene, 4-nitrostyrene
มากกว่า 3 ชั่วโมง	Tri-O-acetyl-D-glucal

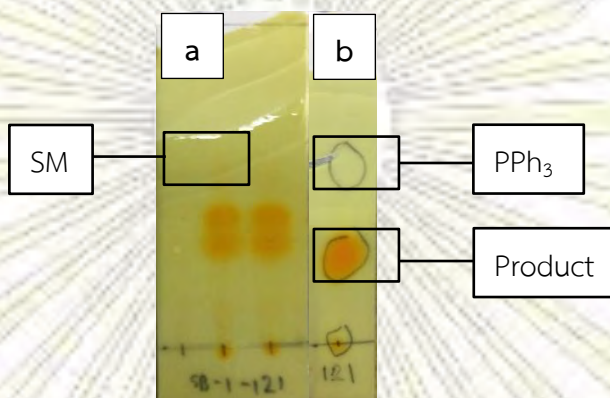
จากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดของสารตั้งต้นแต่ละชนิด จะสังเกตได้ว่า เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นแต่ละชนิดไม่เท่ากัน โดยทั่วไปแล้ว ในการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสนั้น จะใช้เวลารวดเร็วกว่าในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากไอโซนที่ผลิตขึ้นมานั้นผลิตได้จากเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ตามงานวิจัยซึ่งจะผลิตไอโซนจากออกซิเจนบริสุทธิ์ ทำให้ความเข้มข้นของไอโซนที่ผลิตได้แล้วไปทำปฏิกิริยานั้นมีความเข้มข้นค่อนข้างสูง ซึ่งแตกต่างจากเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งจะผลิตไอโซนจากออกซิเจนในอากาศทั่วไป ทำให้ความเข้มข้นของไอโซนที่ผลิตได้นั้นมีความเข้มข้นค่อนข้างต่ำ ทำให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นมีความแตกต่างกันมาก

นอกจากปัจจัยในข้างต้นแล้วนั้น จะเป็นผลมาจากหมู่แทนที่ของสารตั้งต้น โดยจากการทดลองผู้วิจัยได้ใช้หมู่แทนที่ 2 ชนิด นั่นก็คือ หมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน และ หมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน โดยทั่วไปแล้วหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสได้เร็วกว่าหมู่แทนที่แบบดึงอิเล็กตรอน¹⁶ โดยจากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าหมู่แทนที่แบบให้อิเล็กตรอนส่วนใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าหมู่แทนที่แบบดึงอิเล็กตรอน แต่ก็มีสารตั้งต้นบางชนิดเช่น 4-chlorostyrene ที่เป็นหมู่แทนที่แบบดึงอิเล็กตรอนสามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าหมู่แทนที่แบบให้อิเล็กตรอนบางชนิด ซึ่งก็อาจเป็นผลมาจากผู้วิจัยได้ติดตามปฏิกิริยาเป็นช่วง ๆ ทำให้อาจเกิดข้อผิดพลาดทางด้านเวลาที่สารตั้งต้นหมดก่อนที่ผู้วิจัยจะไปติดตามปฏิกิริยาที่เกิดด้วยเทคนิค TLC

3.3 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดและเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

โดยผู้วิจัยได้ใช้เครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัยจาก EcoDesign, Inc. รุ่น ED-OG-R6 จากห้องปฏิบัติการ รศ.ดร.ปรีชา ภูวไพโรศิรศาล ซึ่งสามารถผลิตไอโซนได้สูงสุด 4 g/h ผู้วิจัยได้เลือก 4-chlorostyrene เป็นสารตั้งต้นในการเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสเนื่องจาก ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสนั้นคือ 4-chlorobenzaldehyde ซึ่งเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง เพื่อลดการสูญเสีย %yield ที่อาจจะหายไปกับการระเหยในขั้นตอนต่าง ๆ ของการทำปฏิกิริยา ผู้วิจัยทำปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสกับ 4-chlorostyrene พบว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 5 นาที สารตั้งต้นจึงหมด โดย

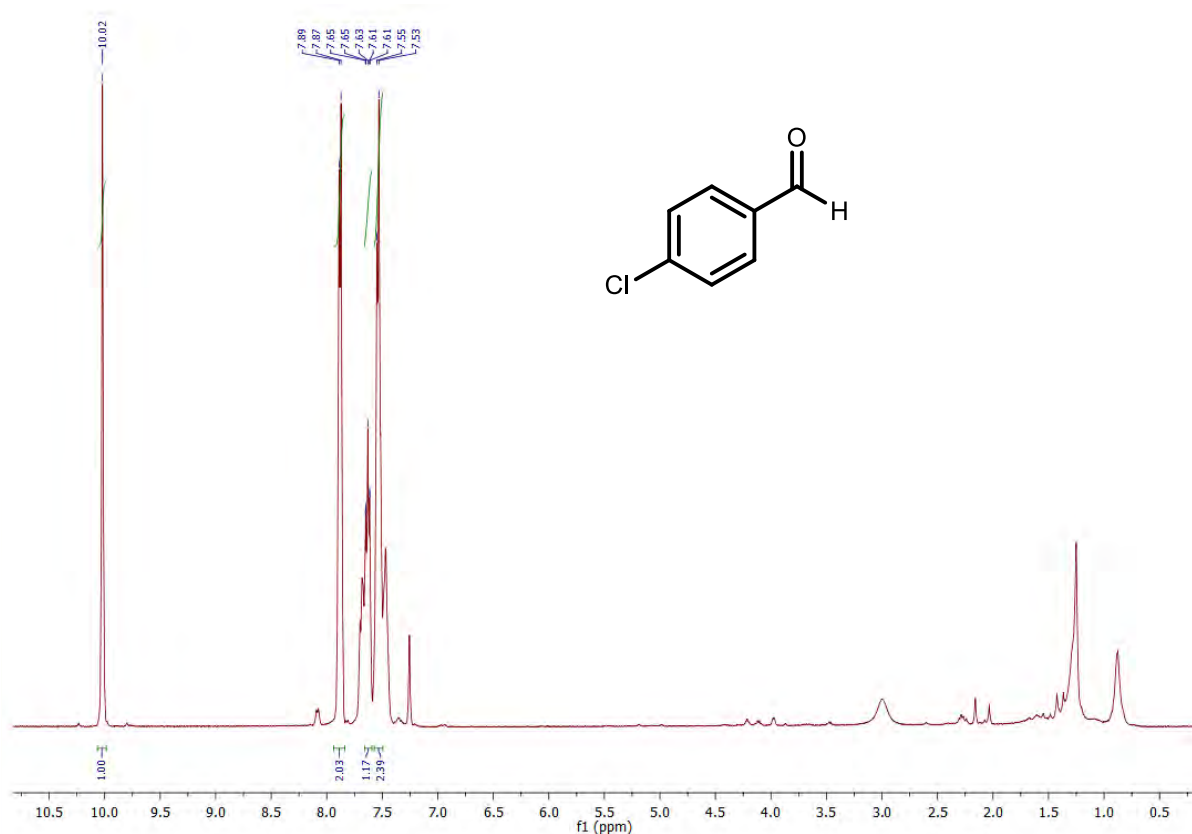
ติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC ใช้สารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine stain จะพบจุดสีส้มเกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิส ได้เป็นสารประกอบ aldehyde และ โอโซนไนด์ที่เกิดขึ้น (รูปที่ 3.39 a) ต่อมาจึงเติม triphenylphosphine เข้าไปรีดิวซ์โอโซนไนด์ที่เกิดขึ้น โดยติดตามปฏิกิริยาด้วย TLC เมื่อทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง (รูปที่ 3.39 b) จึงหยุดปฏิกิริยา พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 75% yield



รูปที่ 3.39 TLC profile แสดงการติดตามปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene

หมายเหตุ : a) หลังจากทำปฏิกิริยาไป 5 นาที b) หลังเติม triphenylphosphine ไป 3 ชั่วโมง

เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของ 4-chlorostyrene จะได้ผลิตภัณฑ์ 4-chlorobenzaldehyde โดย ^1H NMR (รูปที่ 3.40) พบสัญญาณของโปรตอนเช่นเดียวกับการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสในหัวข้อ 3.1.3 (รูปที่ 3.16)



รูปที่ 3.40 ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) ของ 4-chlorobenzaldehyde และมีอัตราส่วน integration จากซ้ายไปขวาเป็น 1:2:2

จากการศึกษาการทำปฏิกิริยาไอโซนไลซิสโดยเปรียบเทียบระหว่างเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดและเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัยสามารถสรุปเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัดและเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือ	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	% yield	ราคา	ปริมาณการผลิตไอโซนสูงสุด	acidity*	O_2 tank
เครื่องผลิตไอโซนราคาประหยัด	60 นาที	73	2,000 บาท	450 mg/h	pH 2	ไม่ใช้
เครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัย	5 นาที	75	200,000 บาท	4 g/h	pH 5	ใช้

* pH ของน้ำบริสุทธิ์เท่ากับ 5 ใช้เวลาในการพ่นไอโซนลงไป 10 นาที

จากตารางที่ 3.3 จะทำให้เห็นว่าเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนั้นมีประสิทธิภาพ ที่จะสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยได้จริง โดย %yield ที่ได้หลังจากการแยกผลิตภัณฑ์ออกมานั้นไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยข้อแตกต่างที่สำคัญของเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดและเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยนั้นคือ เวลาในการทำปฏิกิริยา จะเห็นว่าเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยนั้นใช้เวลาเพียง 5 นาทีในการทำปฏิกิริยาจนสารตั้งต้นหมด ซึ่งแตกต่างกับเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่ใช้เวลาถึง 60 นาที ซึ่งข้อแตกต่างนี้เกิดเนื่องมาจากความเข้มข้นของโอโซนที่ผลิตขึ้นมานั้นค่อนข้างแตกต่างกัน และ ข้อแตกต่างที่สำคัญอีกข้อหนึ่งก็คือ ราคาเครื่องผลิตโอโซน โดยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนั้นมีราคาอยู่ประมาณ 2 พันบาทและสามารถหาซื้อได้ง่าย แต่เครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยนั้นมีราคาประมาณ 2 แสนบาทและหาซื้อได้ยากกว่าเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด อย่างไรก็ตามเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดสามารถผลิตกรดไนตริกขึ้นมาพร้อมกับโอโซนได้ ทำให้เป็นข้อจำกัดในการใช้เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดที่ไม่สามารถนำสารที่มีความว่องไวหรือสลายตัวในกรดมาใช้ทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสได้ โดยในอนาคตผู้วิจัยได้วางแผนแก้ไขปัญหาดังกล่าวโดยจะใช้ K_2CO_3 ในการกำจัดกรดที่เกิดขึ้นก่อนที่จะลงไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ส่วนข้อจำกัดของเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยนั้น จำเป็นต้องมีถังออกซิเจนบริสุทธิ์ในการผลิตโอโซนตลอดเวลา โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาโอโซนไลซิสนั้นเป็นปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่าย ใช้เวลารวดเร็ว แต่ก็มีข้อเสียใหญ่ ๆ อยู่ที่ราคาเครื่องผลิตโอโซนที่ค่อนข้างแพง¹⁵ ทำให้มีนักวิจัยต่างหาวิธีการสังเคราะห์แทนปฏิกิริยาโอโซนไลซิส จากงานวิจัยนี้จะเห็นว่า เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด หาซื้อได้ทั่วไป อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพทัดเทียมกับเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย ผู้วิจัยจึงหวังว่า งานวิจัยชิ้นนี้จะเป็นทางเลือกที่สำคัญชิ้นหนึ่งของนักเคมีสังเคราะห์ในอนาคต

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการนำเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัย สามารถทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยผู้วิจัยได้ทดลองโดยคำนึงถึงตัวแปรต่างๆ ในที่นี้คือ ตัวทำละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ชนิดของสารตั้งต้น เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราการไหลของโอโซนในการเข้าทำปฏิกิริยา และ ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ อีกทั้งยังได้เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสโดยใช้เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดและเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

เมื่อผู้วิจัยทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดโดยศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา โดยใช้สารตั้งต้นในกลุ่มสารประกอบ styrene ที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน พบว่า ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ตั้งแต่ปานกลางถึงค่อนข้างสูงอยู่ในช่วง 60-98% yield โดยปริมาณบางส่วนนั้นได้หายไป เนื่องจากในการแยกสารผลิตภัณฑ์จะใช้เทคนิค column chromatography ทำให้ต้องมีการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออก ซึ่งผลิตภัณฑ์บางส่วนนั้นก็หายไปในส่วนนี้ อีกทั้ง อัตราการไหลของโอโซนในการทำปฏิกิริยาที่ค่อนข้างสูง ทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์บางส่วนได้หายไปด้วย อีกทั้งผู้วิจัยยังพบว่า เมื่อใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็น methanol จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลิตภัณฑ์ผสมระหว่างสารประกอบ aldehyde และ สารประกอบ acetal ซึ่งเกิดจากการที่เครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดสามารถผลิตกรดไนตริกขึ้นมาได้ ซึ่งกรดจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ methanol เข้าชนได้ง่ายขึ้น โดยสามารถพิสูจน์ได้จากเทคนิค $^1\text{H NMR}$

เมื่อผู้วิจัยได้คำนึงถึงเวลาในการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด พบว่า เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของสารประกอบ styrene ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนสามารถทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่าสารประกอบ styrene ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ซึ่งเวลาที่ใช้ต่ำสุดในการทำปฏิกิริยานั้น คือ 1 ชั่วโมง ซึ่งก็ยิ่งถือว่าค่อนข้างสูงอยู่เมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัย เนื่องจาก ความเข้มข้นของโอโซนที่เข้าทำปฏิกิริยานั้นมีความแตกต่างกันมาก ซึ่งเกิดจากแหล่งกำเนิดโอโซนของเครื่องผลิตโอโซนนั้นต่างกัน

สุดท้ายผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดและเครื่องผลิตโอโซนที่ใช้ในงานวิจัยในการทำปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสกับ 4-chlorostyrene พบว่า ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จะได้อัตรา 73 และ 75% yield ตามลำดับ ซึ่งถือว่าใกล้เคียงกัน แต่จุดที่มีความแตกต่างกันระหว่างเครื่องผลิตโอโซนสองชนิดนี้ก็คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา และ ราคาของเครื่องผลิตโอโซน ซึ่งเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนั้นมีราคาที่ถูกกว่าและไม่จำเป็นต้องใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ในการผลิตโอโซนเหมือนเครื่องผลิตโอโซนที่

ใช้ในงานวิจัย แต่ก็มีข้อจำกัดในการใช้ซึ่งเกิดเนื่องมาจากเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัดนี้สามารถผลิตกรดขึ้นมาได้เช่นกัน

แนวทางการดำเนินงานวิจัยในอนาคต

จากการศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด ทางผู้วิจัยได้มีแนวทางวิจัยต่อไปในอนาคต ได้แก่

1. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเทคนิค gas chromatography เพื่อลดปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่สูญเสียไปกับการระเหยตัวทำละลาย
2. ควบคุมอัตราการไหลของโอโซนเพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยา เนื่องจากในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยไม่ได้ควบคุมอัตราการไหลของโอโซน ส่งผลทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์บางส่วนสูญเสียไปพร้อมกับการระเหยของตัวทำละลาย
3. ศึกษาการทำปฏิกิริยาโอโซนไลซิสด้วยเครื่องผลิตโอโซนราคาประหยัด โดยใช้สารตั้งต้นที่มีความหลากหลายทางโครงสร้างมากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

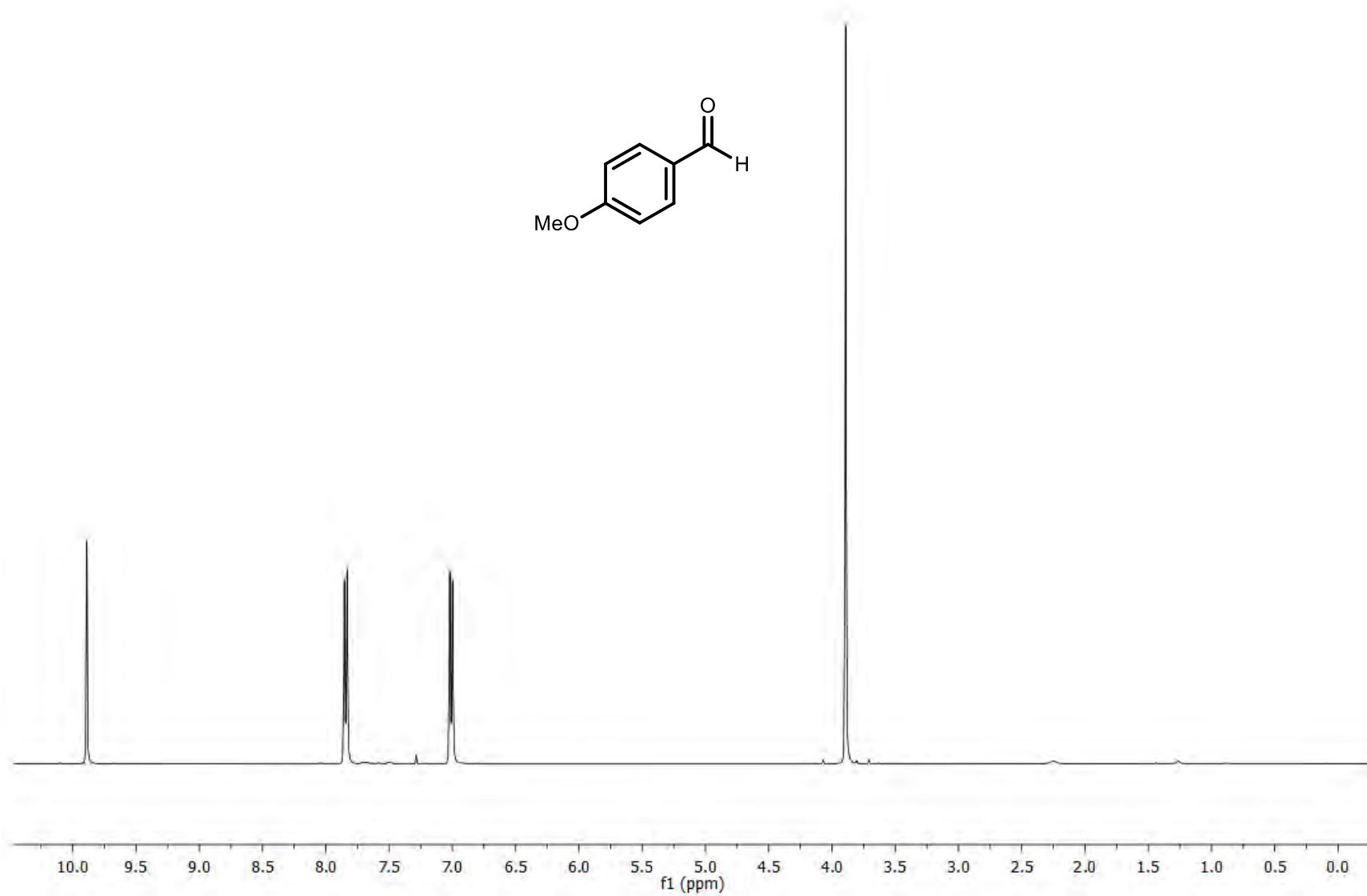
1. Yang, D.; Zhang, C., Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cleavage of Olefins to Aldehydes. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4814-4818.
2. Gonzalez-de-Castro, A.; Xiao, J., Green and Efficient: Iron-Catalyzed Selective Oxidation of Olefins to Carbonyls with O₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8206-8218.
3. Irfan, M.; Glasnov, T. N.; Kappe, C. O., Continuous Flow Ozonolysis in a Laboratory Scale Reactor. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 984-987.
4. Criegee, R., Mechanism of Ozonolysis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745-752.
5. Geletneky, C.; Berger, S., The Mechanism of Ozonolysis Revisited by ¹⁷O- NMR Spectroscopy. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1625-1627.
6. Bunnelle, W. H., Preparation, Properties, and Reactions of Carbonyl Oxides. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 335-362.
7. Van Ornum, S. G.; Champeau, R. M.; Pariza, R., Ozonolysis Applications in Drug Synthesis. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2990-3001.
8. Loan, L. D.; Murray, R. W.; Story, P. R., The Mechanism of Ozonolysis. Formation of Cross Ozonides. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 737-741.
9. Kuczkowski, R. L., Formation and Structure of Ozonides. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 42-47.
10. Bailey, P. S., The Reactions Of Ozone With Organic Compounds. *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 925-1010.
11. Diao, E.; Hou, H.; Dong, H., Ozonolysis Mechanism and Influencing Factors of Aflatoxin B1: A review. *Trends Food Sci. Technol.* **2013**, *33*, 21-26.
12. Al-Hashimi, A. M.; Mason, T. J.; Joyce, E. M., Combined Effect of Ultrasound and Ozone on Bacteria in Water. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 11697-11702.
13. Chloramine. <http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-food-processing> (accessed March 25, 2017).
14. Ozone generator. http://www.protechsci.com/?page_id=17 (accessed April 1, 2017).
15. Ozone generator for laboratory. <https://www.alibaba.com/showroom/ozone-generator-price.html> (accessed April 1, 2017).
16. Wang, Z., Criegee Ozonolysis. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc.: 2010.

17. Smith, W., Principles of ozone generation. 2011.
18. Principles of ozone generation.
http://www.ozoneapplications.com/info/cd_vs_uv.htm (accessed April 11, 2017).
19. Parida, K. N.; Moorthy, J. N., Oxidation Cascade with Oxone: Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2280-2285.
20. Andrews, A. C.; Mickel, B. L.; Klassen, K. C., A laboratory ozonizer. *J. Chem. Educ.* **1955**, *32*, 154.
21. Smith, L. I.; Greenwood, F. L.; Hudrlik, O., Ozone (a laboratory ozonizer). *Organic Syntheses; An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals* **1946**, *26*, 63-76.
22. Sharefkin, J. G.; Ribner, A., The Qualitative Detection of Olefins by Ozonolysis. *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 296.
23. Beroza, M.; Bierl, B. A., Rapid Determination of Olefin Position in Organic Compounds in Microgram Range by Ozonolysis and Gas Chromatography. Alkylidene Analysis. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1131-1135.
24. Rhoads, C. M.; Farquar, G. R.; Wood, W. F., Ozonolysis Experiments Using Gas Chromatography- Mass Spectrometry: An Undergraduate Organic Chemistry Laboratory Experiment. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1220.
25. Sponholtz, D. J.; Walters, M. A.; Tung, J.; BelBruno, J. J., A Simple and Efficient Ozone Generator. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1712.
26. Branan, B. M.; Butcher, J. T.; Olsen, L. R., Using Ozone in Organic Chemistry Lab: The Ozonolysis of Eugenol. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1979.
27. Kendall, A. J.; Barry, J. T.; Seidenkranz, D. T.; Ryerson, A.; Hiatt, C.; Salazar, C. A.; Bryant, D. J.; Tyler, D. R., Highly Efficient Biphasic Ozonolysis of Alkenes Using a High-Throughput Film-Shear Flow Reactor. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1342-1345.
28. Travis, B. R.; Narayan, R. S.; Borhan, B., Osmium Tetroxide-Promoted Catalytic Oxidative Cleavage of Olefins: An Organometallic Ozonolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3824-3825.
29. Wang, A.; Jiang, H., Palladium-Catalyzed Direct Oxidation of Alkenes with Molecular Oxygen: General and Practical Methods for the Preparation of 1,2-Diols, Aldehydes, and Ketones. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2321-2326.
30. Miyamoto, K.; Tada, N.; Ochiai, M., Activated Iodosylbenzene Monomer as an Ozone Equivalent: Oxidative Cleavage of Carbon-Carbon Double Bonds in the Presence of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2772-2773.

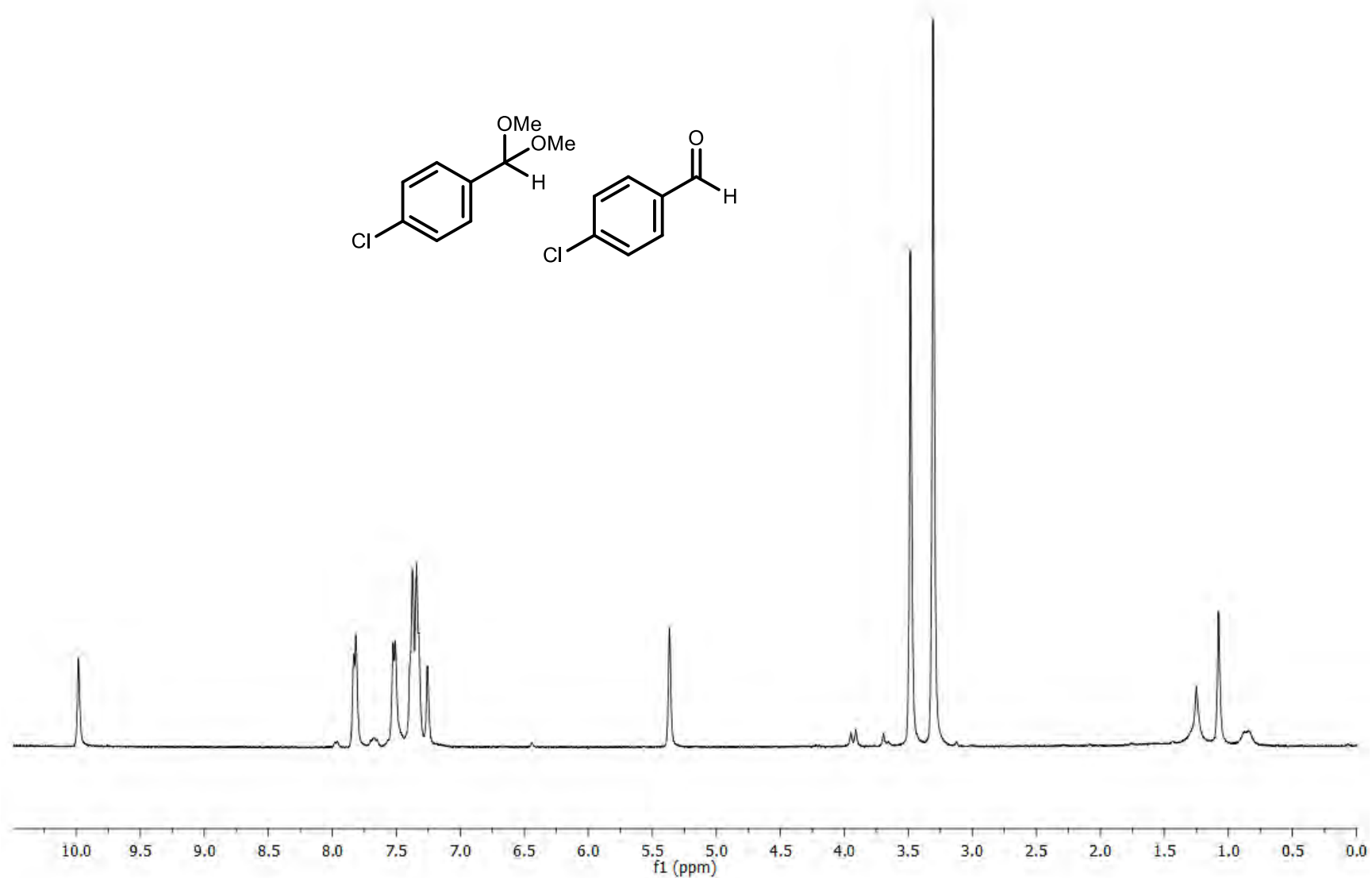
31. D. Brooks, C.; Huang, L.-c.; McCarron, M.; A. W. Johnstone, R., Heterogeneously Catalysed Cleavage of Carbon-Carbon Double Bonds with Hydrogen Peroxide Using Calcined Heteropolyacids on Oxide Supports. *Chem. Commun.* **1999**, 37-38.
32. Nicolaou, K. C.; Adsool, V. A.; Hale, C. R. H., An Expedient Procedure for the Oxidative Cleavage of Olefinic Bonds with $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, NMO, and Catalytic OsO_4 . *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1552-1555.
33. Thottumkara, P. P.; Vinod, T. K., Oxidative Cleavage of Alkenes Using an In Situ Generated Iodonium Ion with Oxone as a Terminal Oxidant. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5640-5643.
34. Sun, H.; Yang, C.; Gao, F.; Li, Z.; Xia, W., Oxidative C-C Bond Cleavage of Aldehydes via Visible-Light Photoredox Catalysis. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 624-627.
35. Duncianu, M.; Olariu, R. I.; Riffault, V.; Visez, N.; Tomas, A.; Coddeville, P., Development of a New Flow Reactor for Kinetic Studies. Application to the Ozonolysis of a Series of Alkenes. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 6169-6179.
36. Allian, A. D.; Richter, S. M.; Kallemeyn, J. M.; Robbins, T. A.; Kishore, V., The Development of Continuous Process for Alkene Ozonolysis Based on Combined in Situ FTIR, Calorimetry, and Computational Chemistry. *Org. Process Res. Dev.* **2011**, *15*, 91-97.
37. Bettelheim, F. A.; Brown, W. H.; Campbell, M. K.; Farrell, S. O.; Torres, O., *Introduction to Organic and Biochemistry*. Cengage Learning: 2012.
38. Ozonolysis reaction. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/ozonolysis-criegee-mechanism.shtm> (accessed April 17, 2017).



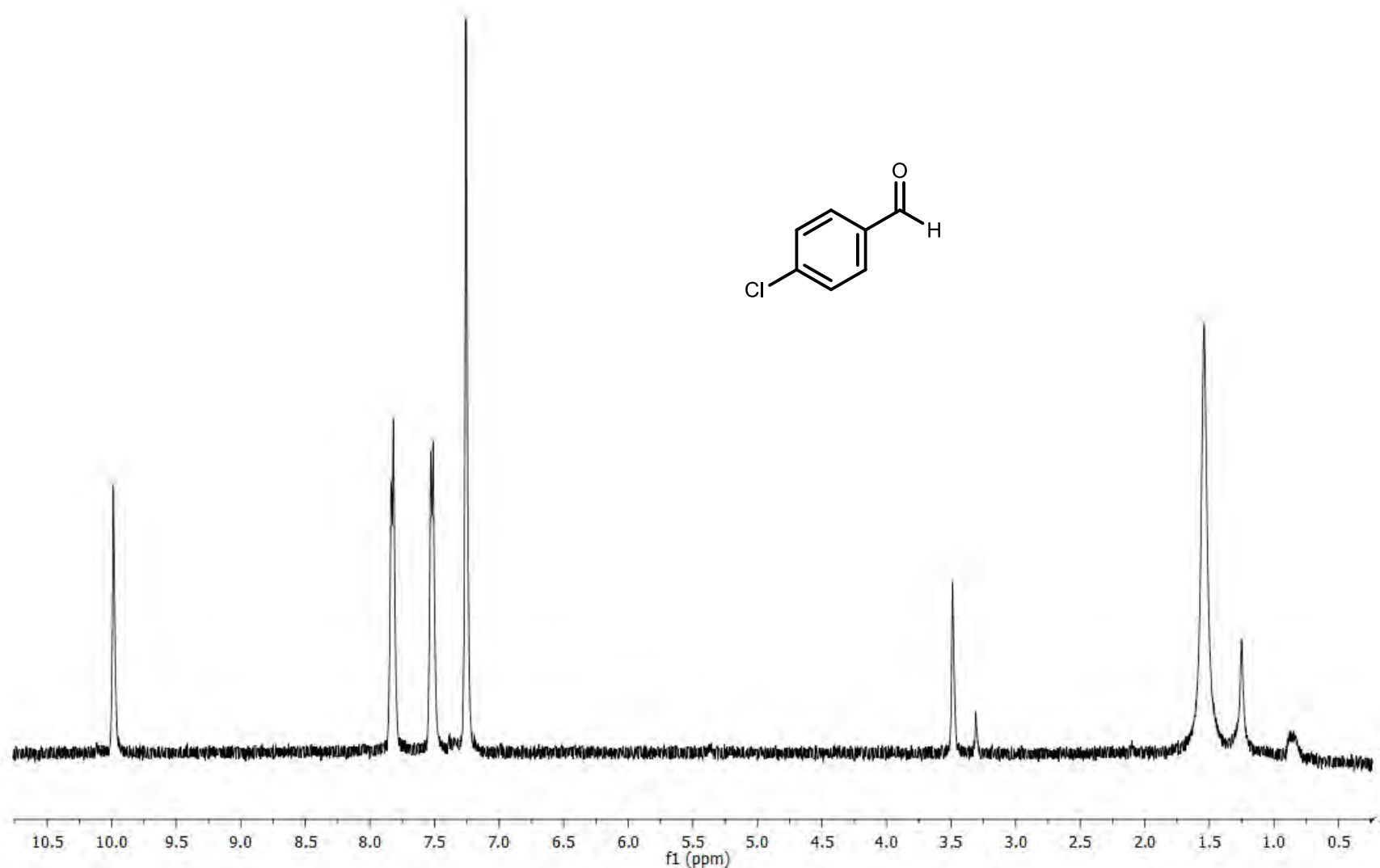
ภาคผนวก



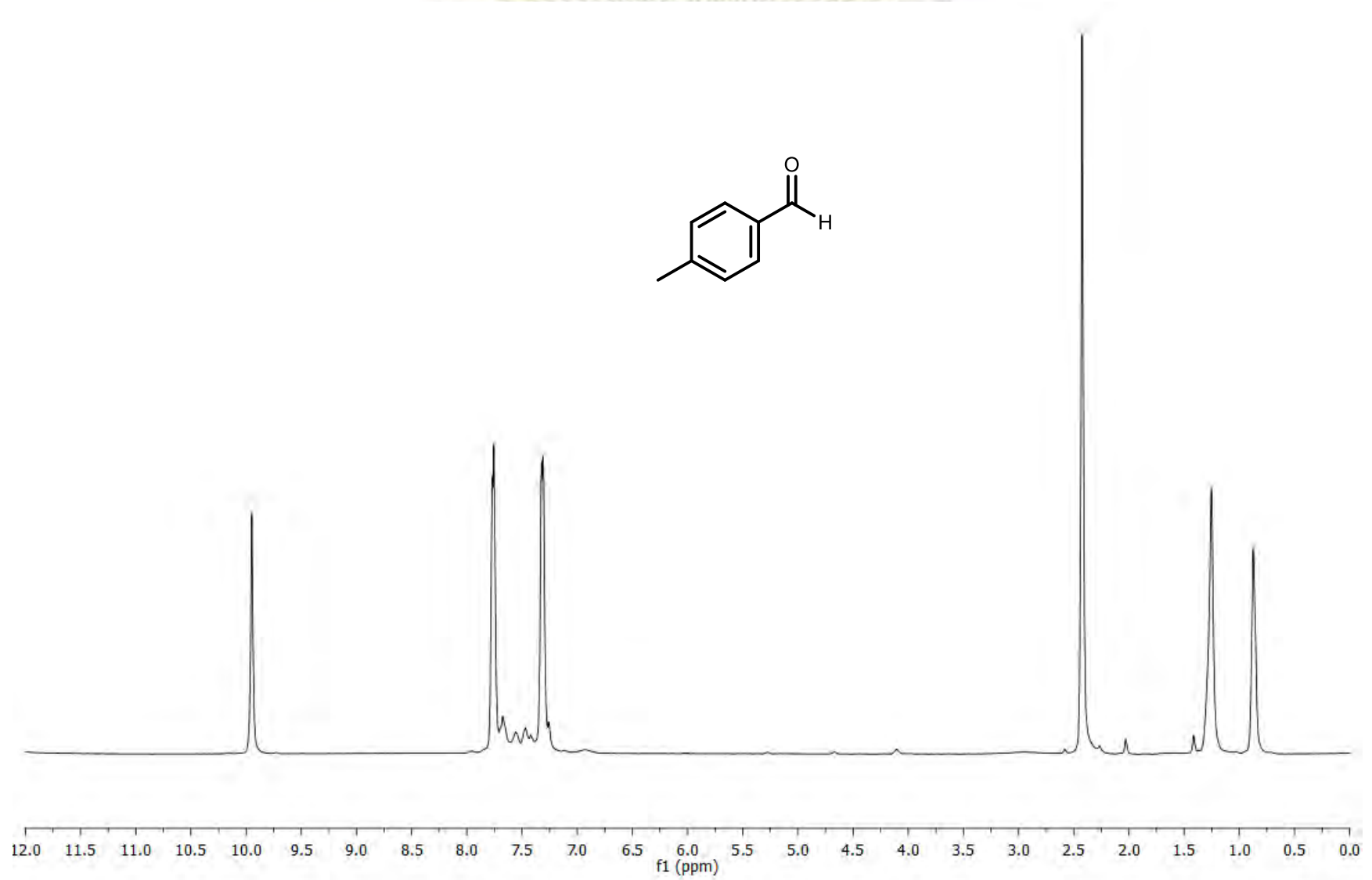
รูปที่ ก-1 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโซโนไลซิสของ 4-methoxystyrene



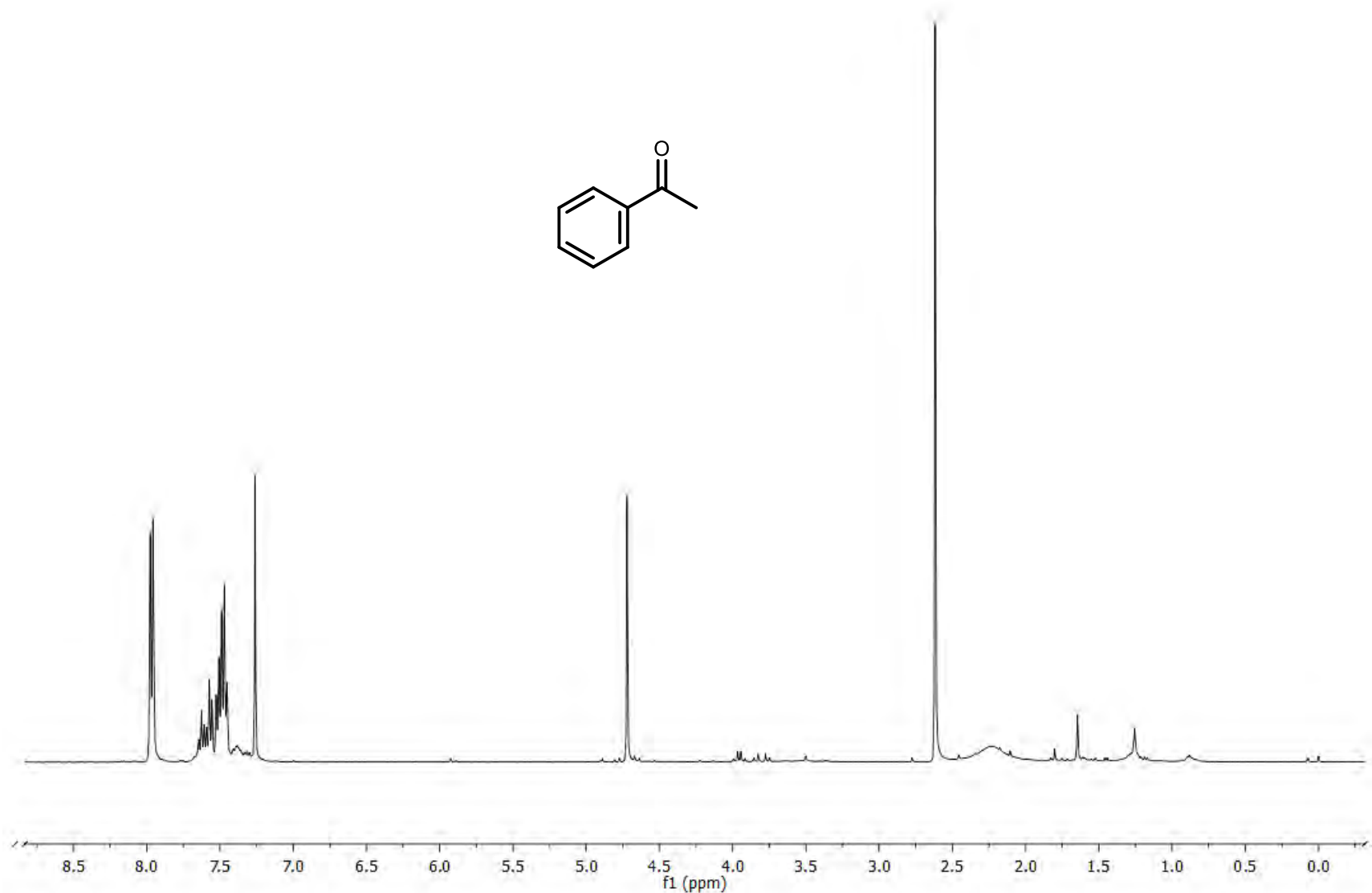
รูปที่ ก-2 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโซโนไลซิสของ 4-chlorostyrene โดยใช้ตัวทำละลาย dichloromethane และ methanol



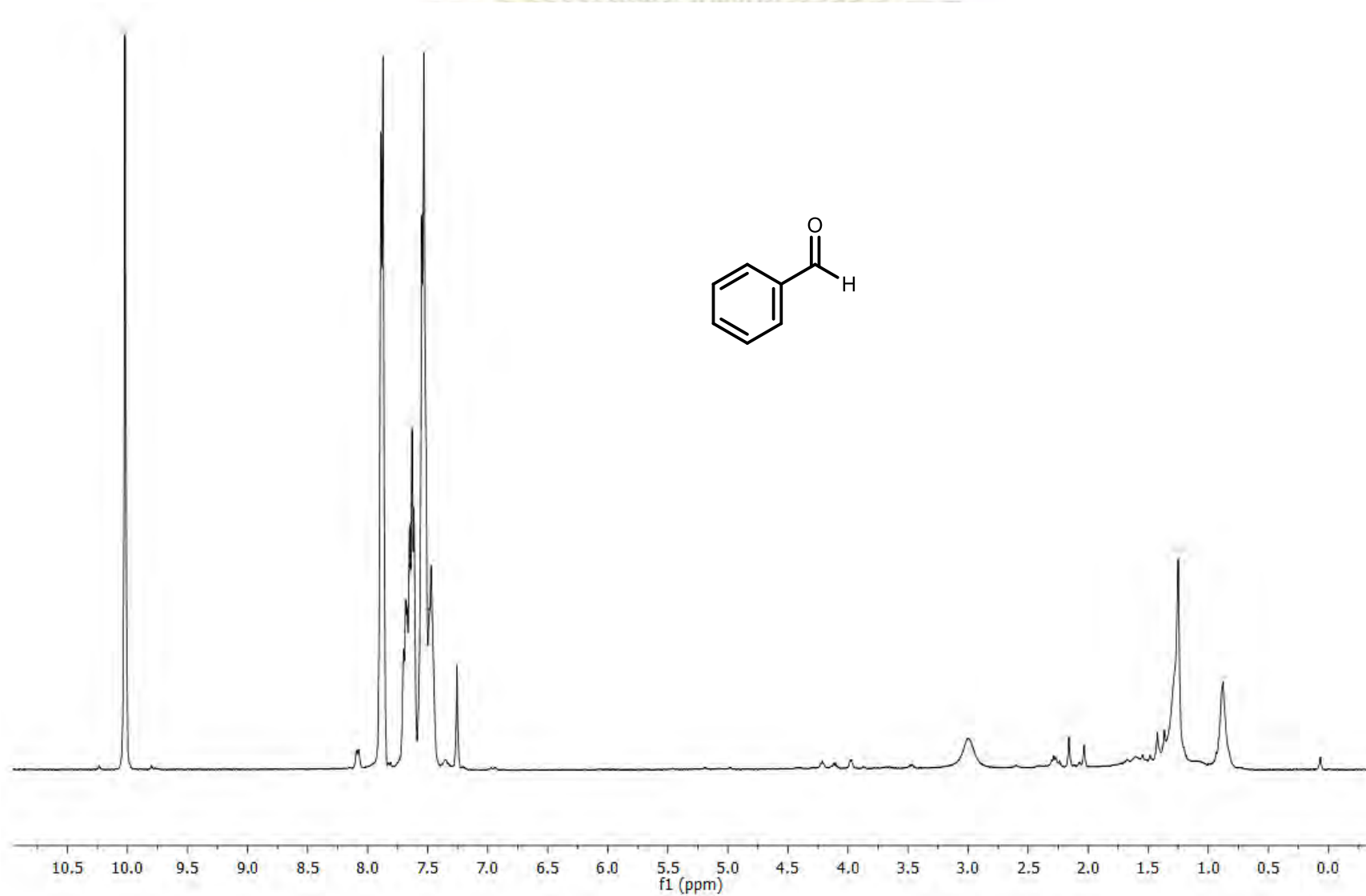
รูปที่ ก-3 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ 4-chlorostyrene โดยใช้ตัวทำละลาย dichloromethane และ acetone



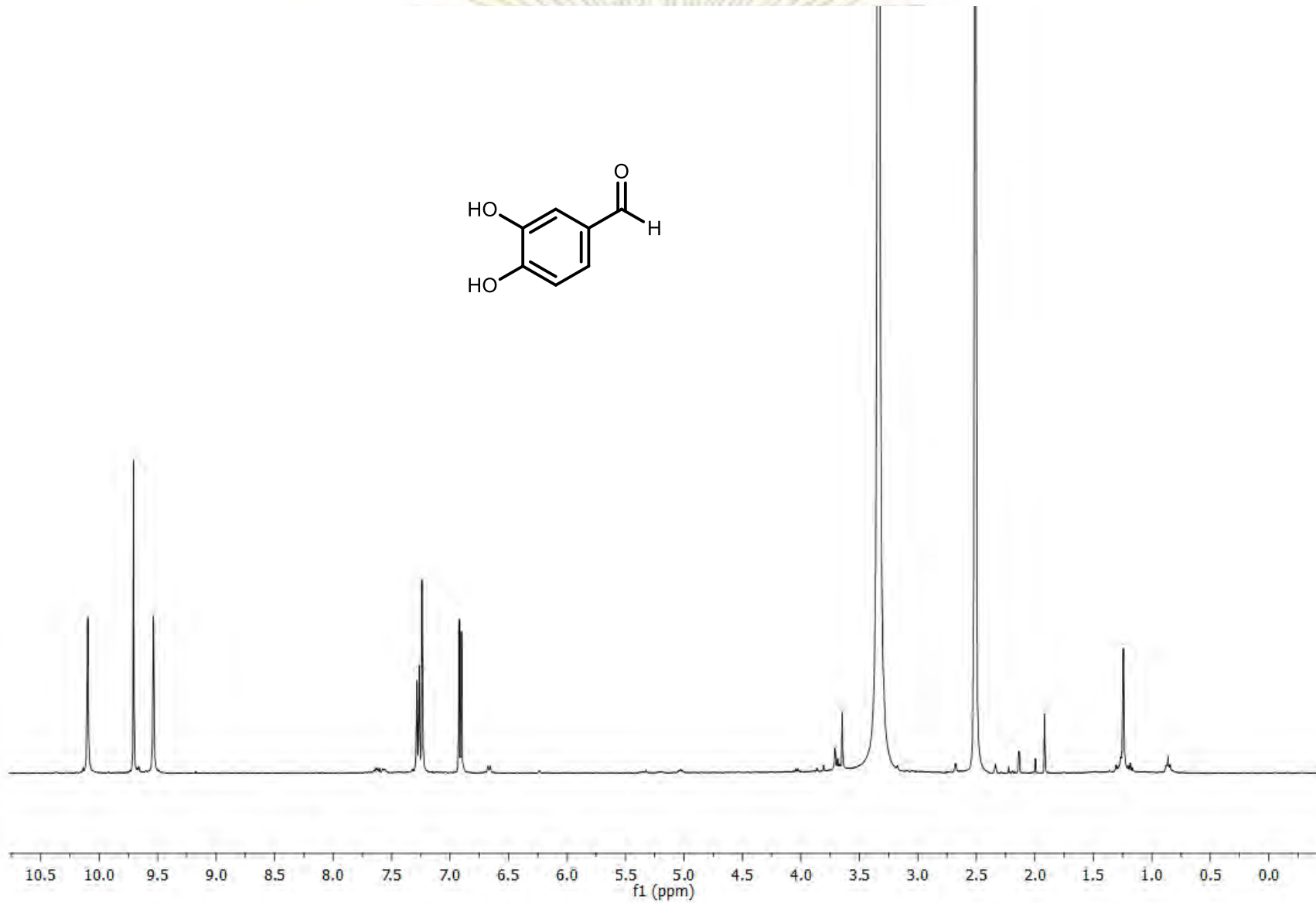
รูปที่ ก-4 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ 4-methylstyrene



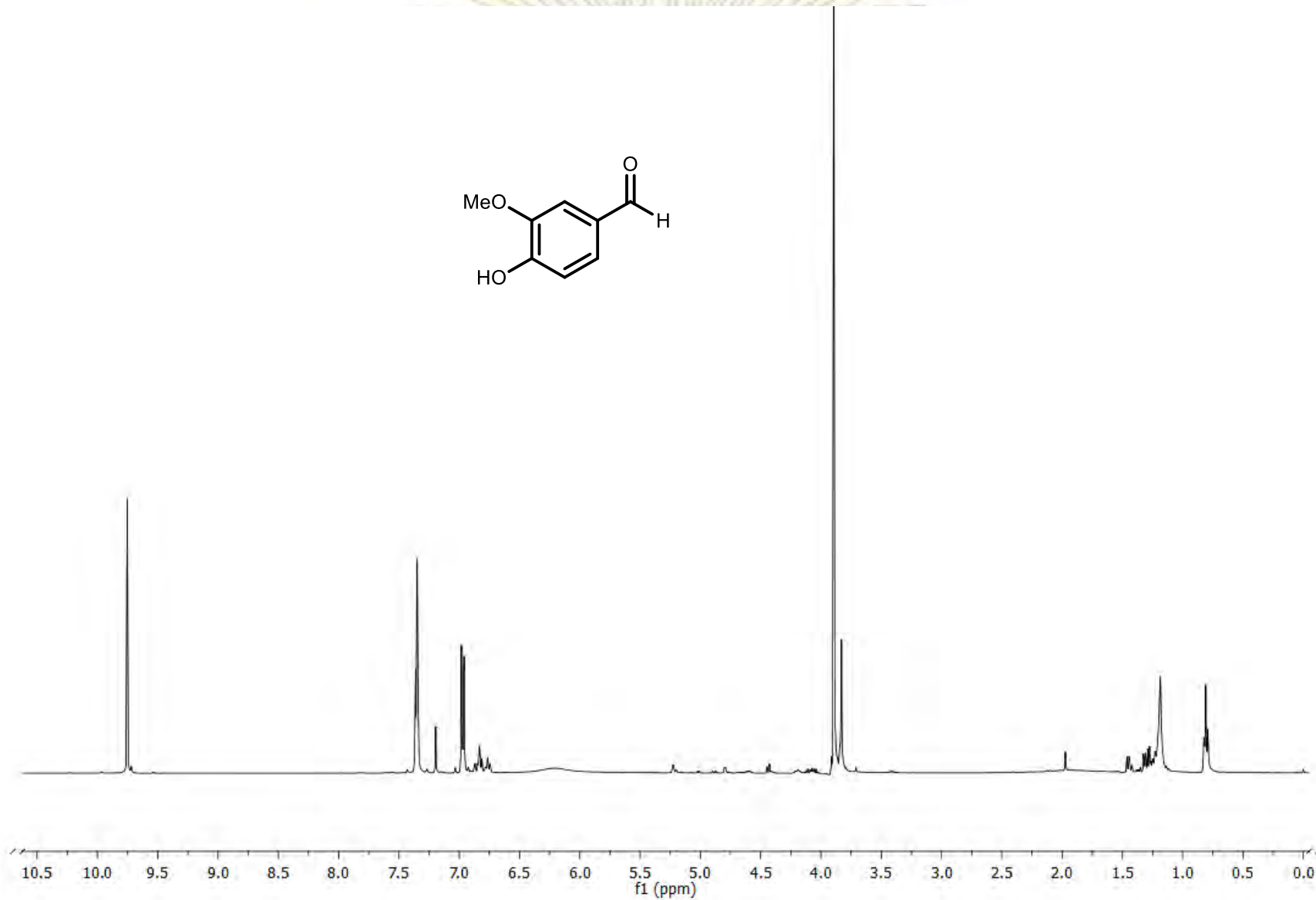
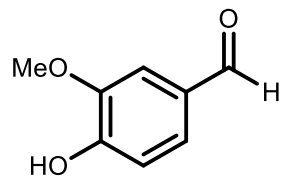
รูปที่ ก-5 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮดรอกซิเมชันของ α -methylstyrene



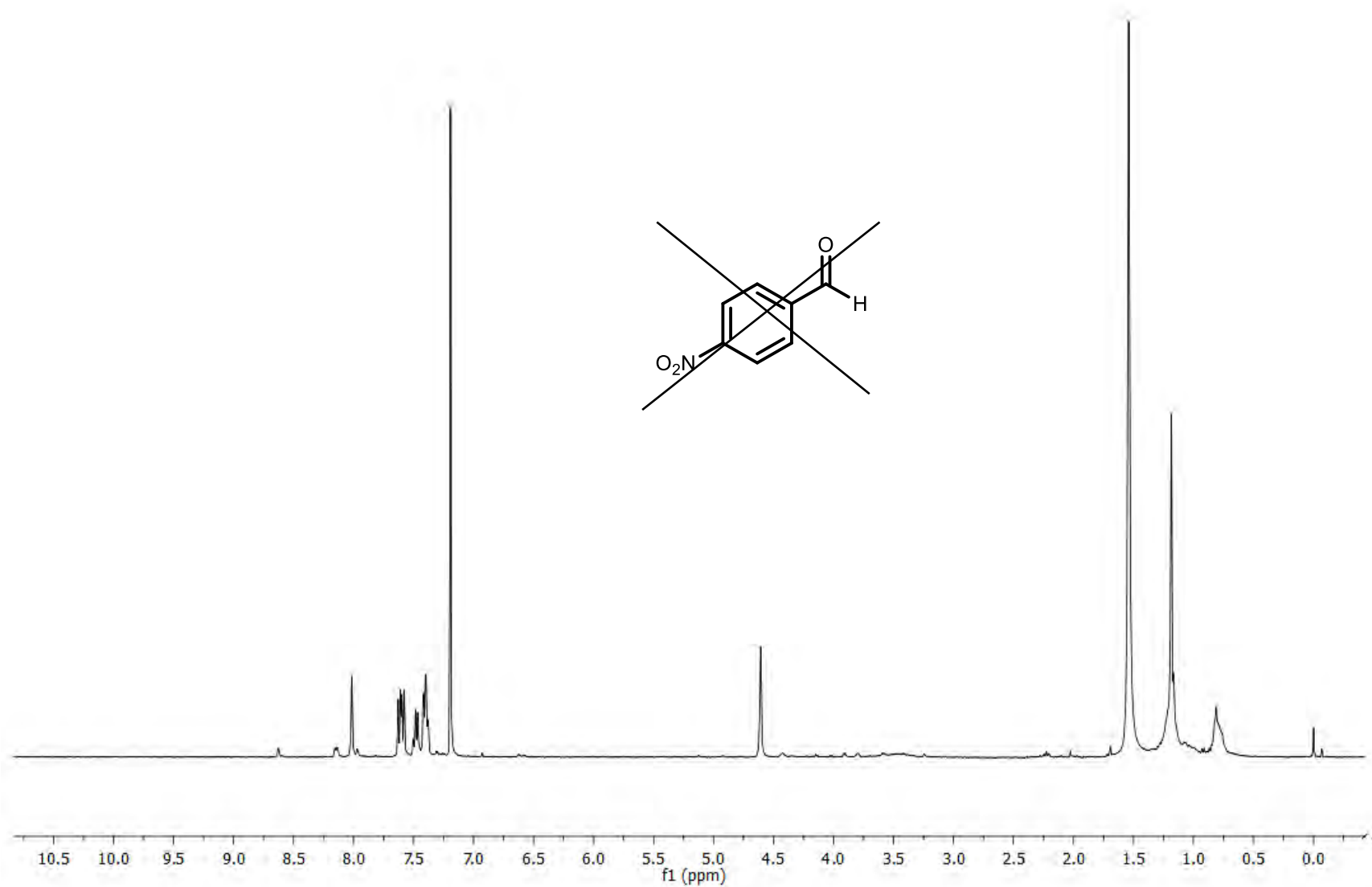
รูปที่ ก-6 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโซโนไลซิสของ styrene



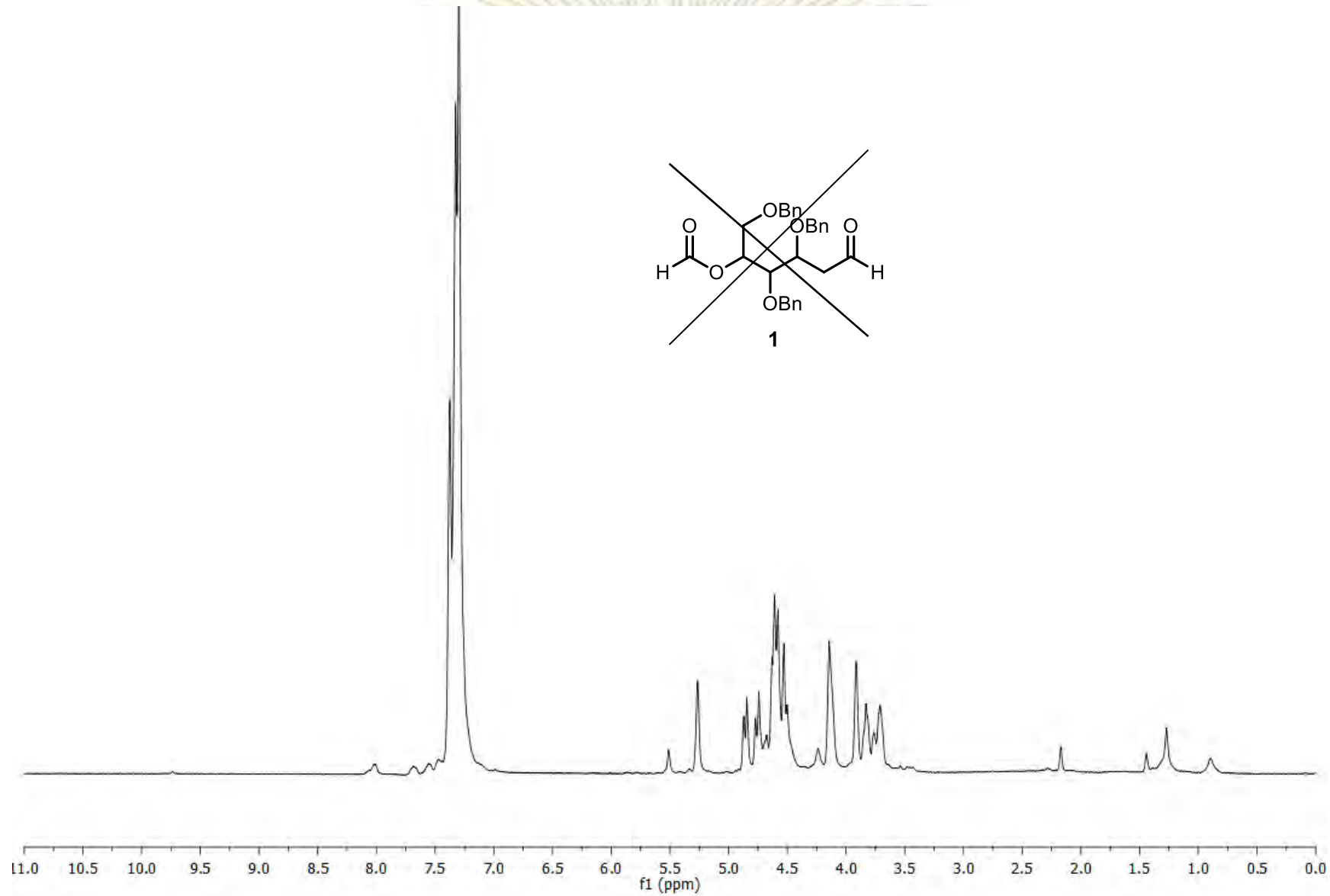
รูปที่ ก-7 ^1H NMR (400 MHz, DMSO) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโซโนไลซิสของ caffeic acid



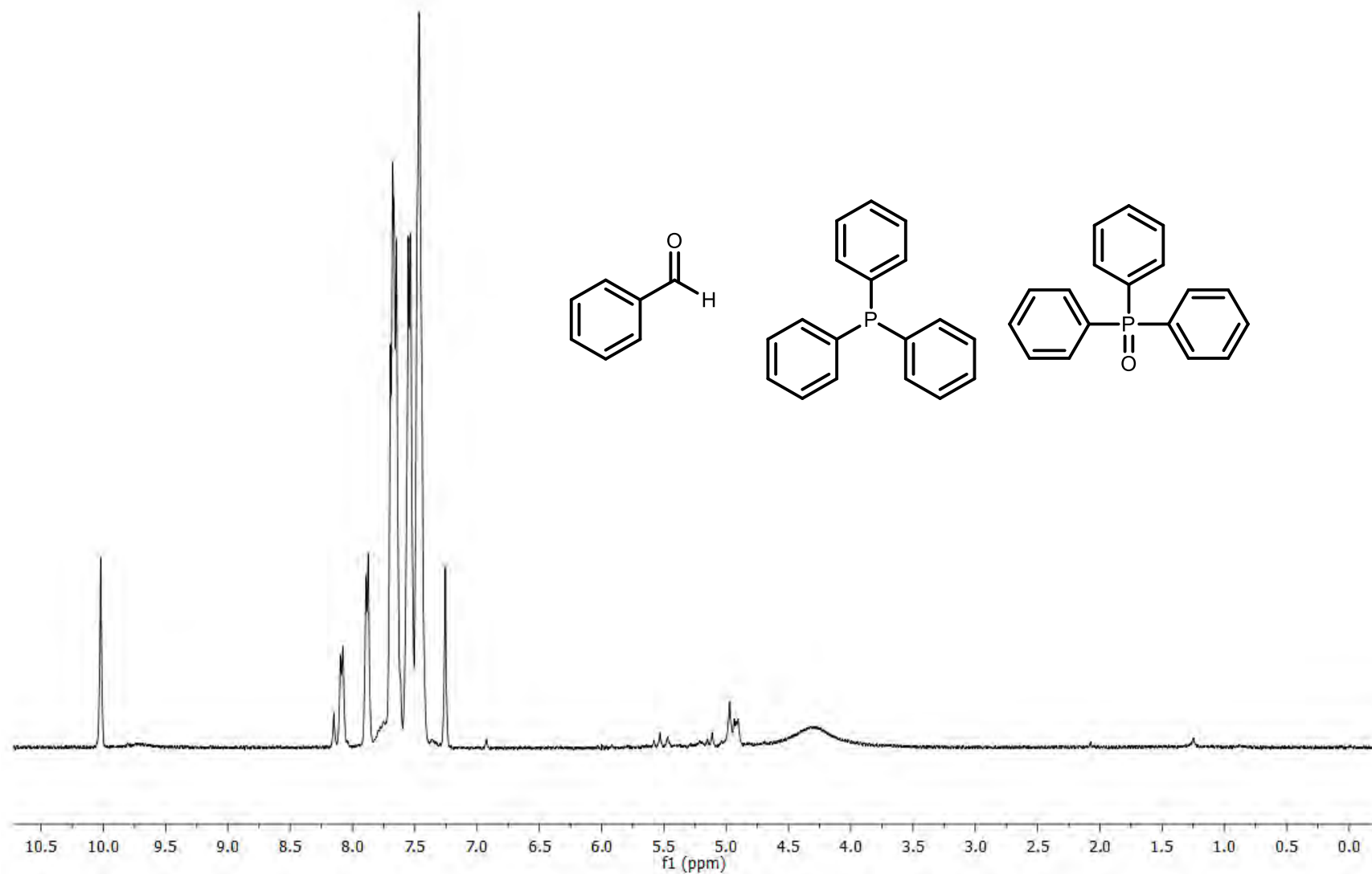
รูปที่ ๓-8 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโซโนไลซิสของ isoeugenol



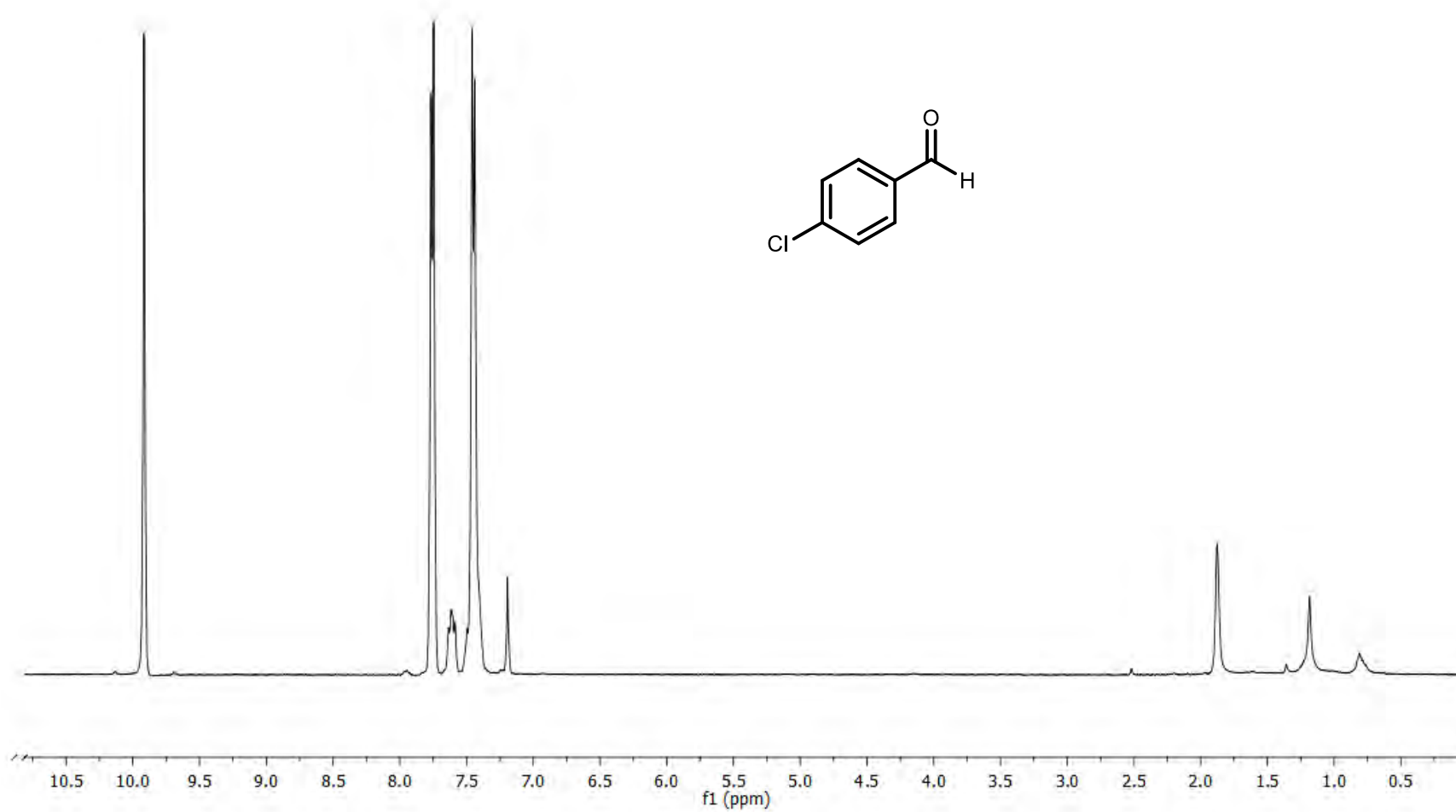
รูปที่ ก-9 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโซโนไลซิสของ 4-nitrostyrene



รูปที่ ก-10 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของ Tri-O-benzyl-D-glucal



รูปที่ ก-11 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโซโนไลซิสของ styrene (crude)



รูปที่ ก-12 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮดรอลิซิสของ 4-chlorostyrene จากเครื่องผลิตไอโซนที่ใช้ในงานวิจัย

ประวัติผู้วิจัย

นาย ศุภณัฐ บุญทัศน์า เกิดเมื่อวันที่ 16 เดือน กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดนครปฐม สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสาธิตมหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม จังหวัดนครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2555 ได้รับทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย เมื่อ พ.ศ. 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2556 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 44 หมู่ 1 ตำบล วัดละมุด อำเภอนครชัยศรี จังหวัด นครปฐม รหัสไปรษณีย์ 73120 อีเมล arm2006t@hotmail.com

