



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง
Porphyrin-based metal-organic frameworks as a novel catalyst for conversion of CO₂ to fuel

ชื่อนิสิต นางสาวจิตต์ตรีณัฐ จันทบุตร เลขประจำตัว 6033012723
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ
การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง

Porphyrin-based metal-organic frameworks as a novel catalyst for
conversion of CO₂ to fuel

โดย

นางสาวจิตต์ตรีณัฐ จันทอุตร

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

โครงการ การสังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง

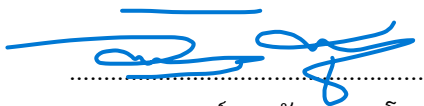
โดย นางสาวจิตต์ตรีณัฐ จันทบุตร

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

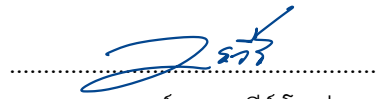
คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|-----------------------------------|------------------|
| 1. ศาสตราจารย์ ดร.นงนุช เหมืองสิน | ประธานกรรมการ |
| 2. ศาสตราจารย์ ดร.ชนิษฐา พุดหอม | กรรมการ |
| 3. ศาสตราจารย์ ดร.บัญชา พูลโกศา | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



(ศาสตราจารย์ ดร.บัญชา พูลโกศา)
อาจารย์ที่ปรึกษา



(รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โฮเวณ)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

27
วันที่ เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2564

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไพรินเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการ
เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวจิตต์ตรีณัฐ จันทอุตร เลขประจำตัว 6033012723

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.บัญชา พูลโกศา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไพริน ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid โดยปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์บนวงอะโรมาติกจาก 4-methylbenzoic acid จากนั้นทำการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate โดยใช้ Dimethyl sulfate ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) แล้วทำการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate โดยปฏิกิริยา bromination ผ่านทางกลไก free radical จากนั้นทำการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยผลการสังเคราะห์ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ผู้วิจัยคาดการณ์ว่าสามารถสังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไพรินสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิงได้

คำสำคัญ: โครงอินทรีย์โลหะ, พอร์ไพริน, การเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์, ตัวเร่งปฏิกิริยา

Project Title Porphyrin-based metal-organic frameworks as a novel catalyst for
conversion of CO₂ to fuel
Student Name Miss Jitthreenud Chanthaudorn Student ID 6033012723
Advisor Name Professor Dr.Buncha Pulpoka
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020

Abstract

This research aims to study the synthesis of porphyrin-based metal-organic frameworks to use as a catalyst in CO₂ conversion . The synthesis started from electrophilic aromatic substitution of 4-methylbenzoic acid to provide 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid. The esterification reaction of 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid with Dimethyl sulfate afforded methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate. After that methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate was brominated through free-radical reaction process to give methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate. The oxidation reaction of methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate provided methyl 3,5 -dibromo-4-formylbenzoate. All the synthesized compounds were characterized by ¹H-NMR spectroscopy. We expect that this aldehyde derivative can use to synthesis porphyrin-based metal-organic frameworks as a catalyst for conversion of CO₂ to fuel

Keyword : metal organic framework, porphyrin, CO₂ conversion, catalyst

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยและรายงานฉบับนี้จะไม่สำเร็จล่วงไปด้วยดี หากไม่ได้รับความกรุณา ขอขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.บัญชา พูลโสภา ที่ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยและการปรับปรุงรายงานวิจัยฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.นงนุช เหมือนสิน และศาสตราจารย์ ดร.ชนิษฐา พุดหอมที่กรุณาให้เกียรติมาเป็นประธานและกรรมการในการสอบงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณพี่ดำรงศักดิ์ อายุวนานนท์ ที่ให้คำปรึกษาและถ่ายทอดความรู้ประสบการณ์เทคนิคการทดลองต่าง ๆ และให้คำแนะนำ รวมทั้งปรับปรุงข้อบกพร่องในการทำวิจัยฉบับนี้

สุดท้ายผู้วิจัยขอขอบคุณครอบครัวและเพื่อน ๆ ที่คอยช่วยเหลือและการสนับสนุน จนรายงานฉบับนี้ ลุล่วงไปด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	10
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	11
1.5 ขอบเขตของงานวิจัย	11
บทที่ 2 การทดลอง	1
2.1 เครื่องมือ	12
2.2 สารเคมี	12
2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	13
2.4 วิธีการทดลอง	14
2.4.1 การสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid	14
2.4.2 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate	15
2.4.3 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate	16
2.4.4 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate	17
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid	18
3.2 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate	20
3.3 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate	22
3.4 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate	24
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	
4.1 สรุปผลการทดลอง	26
4.2 ข้อเสนอแนะ	26
เอกสารอ้างอิง	27
ประวัติผู้วิจัย	28

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 1.1	โครงสร้างของพอร์ไฟริน	2
รูปที่ 1.2	รูทีเนียมพอร์ไฟรินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalyst) สำหรับปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์รีดักชัน	3
รูปที่ 1.3	โครงสร้างของโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟริน	3
รูปที่ 1.4	การสังเคราะห์ metalloporphyrin ligands และ Rh-PMOF-1	4
รูปที่ 1.5	กลไกการเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาใน Rh-PMOF-1	5
รูปที่ 1.6	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา cobalt phthalocyanine	5
รูปที่ 1.7	ตัวเร่ง cobalt phthalocyanine กระจายตัวอยู่บน Carbon nanotube	6
รูปที่ 1.8	โครงอินทรีย์โลหะเหล็กฐานพอร์ไฟริน-แกรฟีนแบบผสม	6
รูปที่ 1.9	การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การกระจายตัวในโครงอินทรีย์โลหะ และการกระตุ้น คาร์บอนไดออกไซด์ในโพรงของ Ir-PCN-222	7
รูปที่ 1.10	โครงสร้างของ tetraphenylporphyrin (TPP) และ meso-(ortho-2-amide-phenyl) (triphenyl) porphyrin	8
รูปที่ 1.11	การสังเคราะห์ Co-Por MOFจาก TCPP ligand และ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8
รูปที่ 1.12	แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จับกับพันธะของ Cu-N ของโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินกับ INA	9
รูปที่ 1.14	การนำพอร์ไฟรินไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ	10
รูปที่ 3.1	โครงสร้างของ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid	18
รูปที่ 3.2	$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid	19
รูปที่ 3.3	โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate	20
รูปที่ 3.4	$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate	21
รูปที่ 3.5	โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate	22
รูปที่ 3.6	$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate	23
รูปที่ 3.7	โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate	24
รูปที่ 3.8	$^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate	25

บทที่ 1

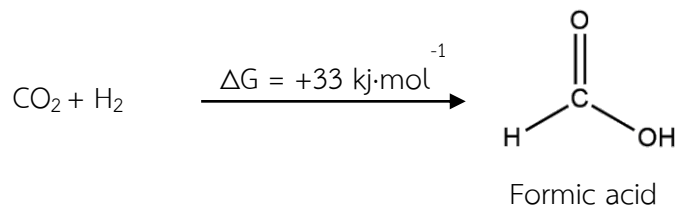
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

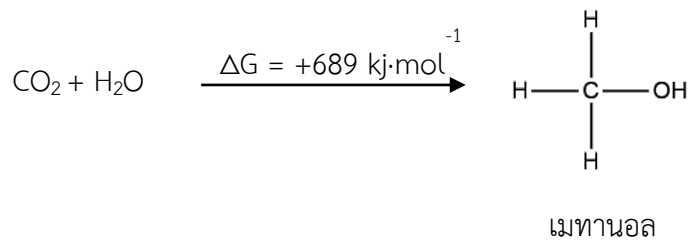
ในปัจจุบันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล (ถ่านหิน, แก๊สธรรมชาติ และน้ำมัน) จากโรงงานอุตสาหกรรมเป็นส่วนใหญ่ จากข้อมูลของ Global Climate Change Vital Signs of the Planet ในช่วง 171 ปีที่ผ่านมาปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นถึง 48% หลังจากการเพิ่มจำนวนของโรงงานอุตสาหกรรมในปี 2393 และในปัจจุบันปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์(เดือนมีนาคม 2564) มีมากถึง 416 ppm การเพิ่มขึ้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงของสภาพภูมิอากาศและสิ่งแวดล้อม ทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นส่งผลกระทบต่อ การดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิต สภาพภูมิอากาศแปรปรวน น้ำแข็งขั้วโลกละลายทำให้ระดับน้ำทะเลสูงขึ้น ความเป็นกรดของน้ำทะเลสูงขึ้น

การแก้ปัญหาในการลดการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยหันมาใช้พลังงานหมุนเวียนเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม เพื่อทดแทนการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล แต่ยังมีปัญหาในเรื่องของผลิตภัณฑ์ที่ได้เนื่องจากพลังงานที่ผลิตได้นั้นยังไม่ต่อเนื่อง เนื่องจากต้องการพลังงานหรือกระแสไฟฟ้าที่มากและต่อเนื่อง ดังนั้นการแก้ปัญหาโดยการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สที่เสถียรและไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าโดยปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ตัวเร่งในการเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจและเป็นอีกทางเลือกที่สามารถลดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยไปสะสมอยู่ในชั้นบรรยากาศได้

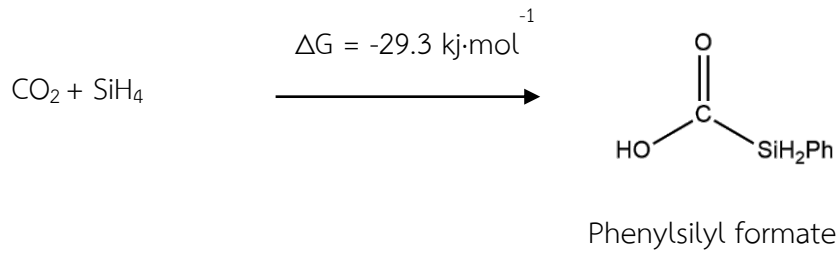
ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีดักชัน (CO₂ reduction) ต่างๆเป็นการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่า เช่น การสังเคราะห์กรดฟอร์มิก (formic acid) โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนแต่ปฏิกิริยาต้องทำอยู่ในสภาวะที่รุนแรง



การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเมทานอลโดยใช้น้ำทำปฏิกิริยา แต่ปฏิกิริยาต้องทำอยู่ในสภาวะที่รุนแรง

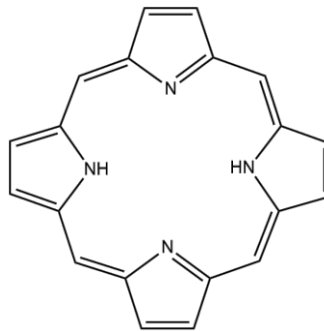


ในทางกลับกันปฏิกิริยา CO₂ hydrosilylation โดยใช้ silanes เป็นตัวรีดิวซ์ (reduce) ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น phenylsilyl formate พบว่าสามารถทำปฏิกิริยาได้ในสภาวะที่ไม่รุนแรง



โครงอินทรีย์โลหะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนแบบผลึก สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น การจัดเก็บและการแยกแก๊ส การเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวตรวจจับ (sensor) เป็นต้น โครงอินทรีย์โลหะสามารถปรับแต่งโครงสร้างได้หลากหลายในแง่ของรูปร่างและฟังก์ชันการทำงานที่แตกต่างกัน ในบรรดาโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินเป็นที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากมีโครงสร้างที่สามารถปรับเปลี่ยนได้และมีหลายฟังก์ชันการทำงานที่หลากหลาย เช่น การปรับโครงสร้างให้สามารถละลายน้ำ (hydrophilic) การปรับโครงสร้างของพอร์ไฟรินเพื่อเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านเนื้อเยื่อผิว สำหรับใช้ในการบำบัดโรคมะเร็ง ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทางไฟฟ้า ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ตัวตรวจจับ และการปรับใช้ในทางชีวการแพทย์

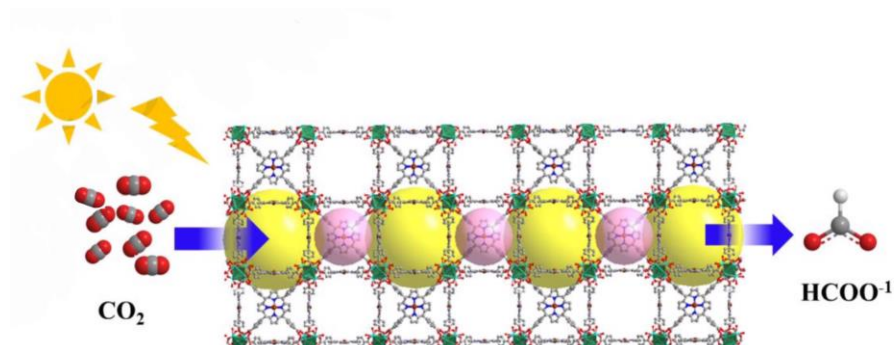
พอร์ไฟริน (porphyrin) เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ประกอบด้วย วงไพร์โรล (pyrrole) 4 วง เชื่อมต่อกันด้วย methylene bridge โดยพอร์ไฟรินเป็นสารประกอบอโรมาติก (aromatic compound) ทำให้พอร์ไฟรินมีความเสถียร มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีและทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม ในการจับสารในกลุ่มของโครงสร้างสายโลหะอินทรีย์ที่เป็นสารประกอบที่มีรูพรุนและมีคุณสมบัติในการดูดซับแก๊ส



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของพอร์ไฟริน

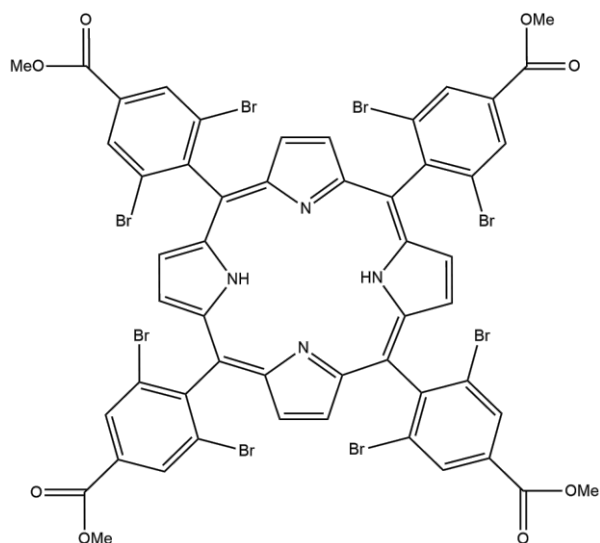
ปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีดักชัน (CO₂ reduction) เพื่อเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารเคมีที่มีคุณค่า โดยใช้พอร์ไฟรินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัย เช่น ปฏิกิริยารีดักชันในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้โคบอลต์พอร์ไฟรินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผลการวิจัยพบว่าความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (turnover number) เพิ่มสูงขึ้นจาก 9400 ถึง 290,000 ชั่วโมง⁻¹ และมีค่าความต่างศักย์ทางเคมีไฟฟ้า -0.55 โวลต์¹ โครงอินทรีย์โลหะฐานรูทีเนียมพอร์ไฟรินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalyst) สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีดักชัน ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่และมีโครงสร้างที่เสถียร และมีประสิทธิภาพภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light) โดยไม่ต้องเพิ่มแหล่งกำเนิด

แสง มีความจำเพาะเจาะจงในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นฟอร์มेटไอออน (formate ion) ถึง 99%²



รูปที่ 1.2 รูทีเนียมพอร์ไฟรินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalyst) สำหรับปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์รีดักชัน²

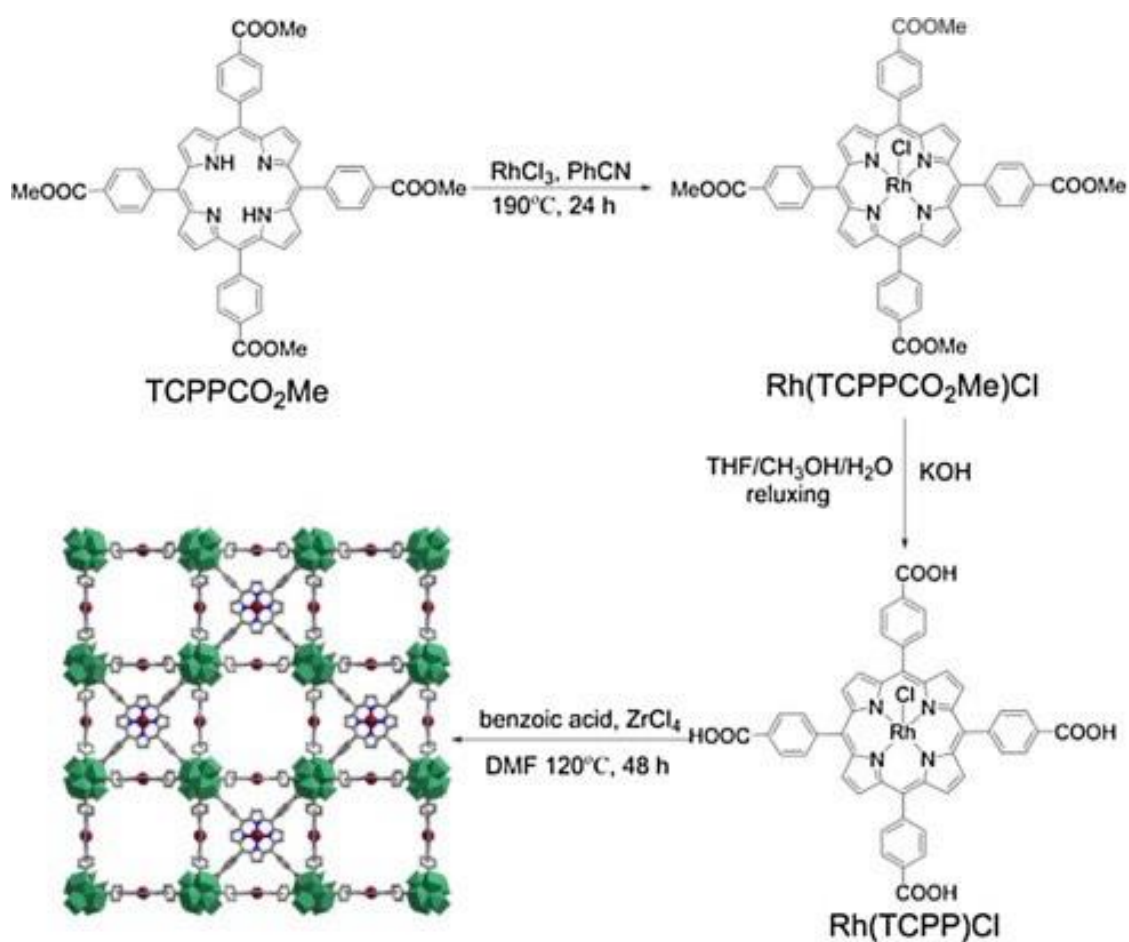
ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการสังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินที่มีคุณสมบัติในการดูดซับแก๊สและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถดูดซับและเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้



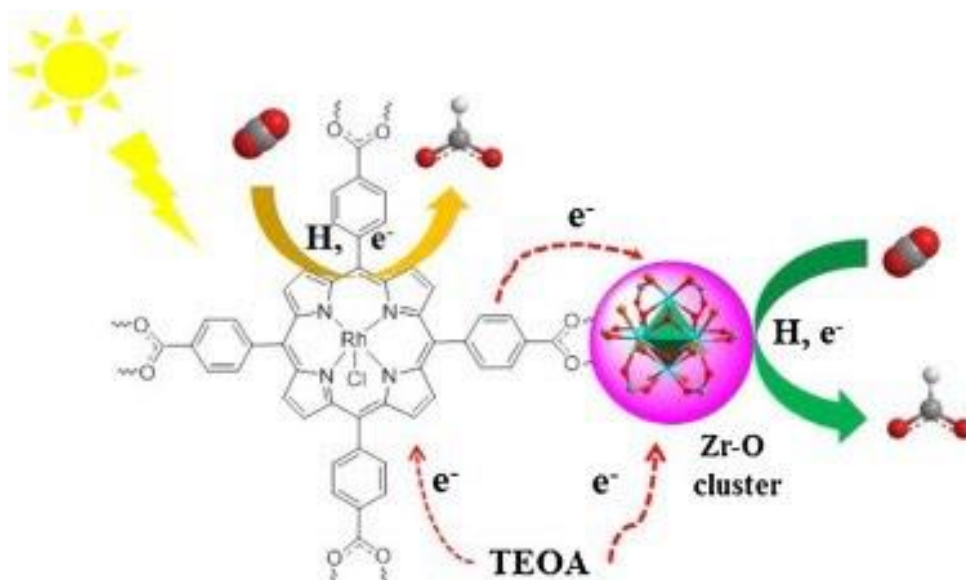
รูปที่ 1.3 โครงสร้างของโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟริน

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jiewei และคณะ² (2018) ได้ทำการสังเคราะห์โครมอินทรีย์โรเดียมฐานพอร์ไฟริน rhodium(III)-porphyrin metal-organic framework (Rh-PMOF-1(Zr)) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน โดยเตรียมจาก metalloporphyrin tetracarboxylic ligand Rh(TCPP)Cl (TCPP = tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) with $ZrCl_4$ โดยพบว่า Rh-porphyrin มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในโครมอินทรีย์โลหะและจากลักษณะทางกายภาพทำให้ Rh-PMOF-1 มีประสิทธิภาพสามารถเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน

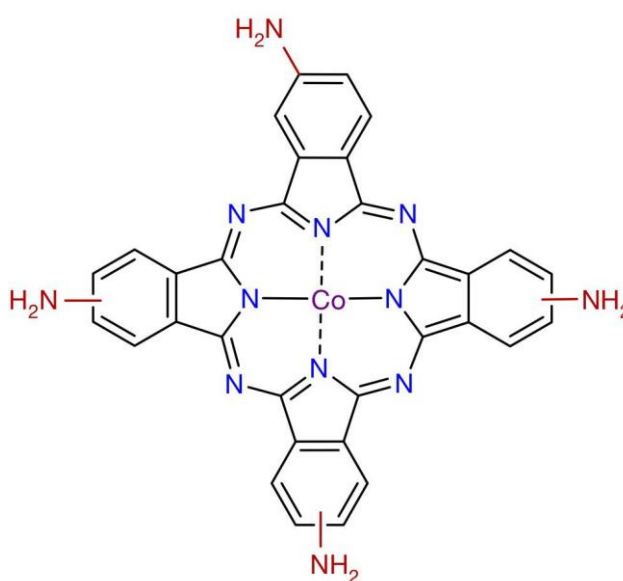


รูปที่ 1.4 การสังเคราะห์ metalloporphyrin ligands และ Rh-PMOF-1²

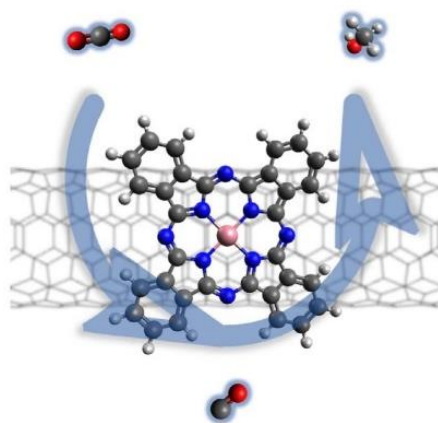


รูปที่ 1.5 กลไกการเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาใน Rh-PMOF-1²

Wu และคณะ³ (2019) ได้ศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา cobalt phthalocyanine ซึ่งสามารถกระจายและเกาะตัวบน carbon nanotube ซึ่งมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่มีความจำเพาะสูงและสามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และถูกรีดิวซ์ต่อไปเป็นเมทานอล โดยมีโครงสร้างดังรูป



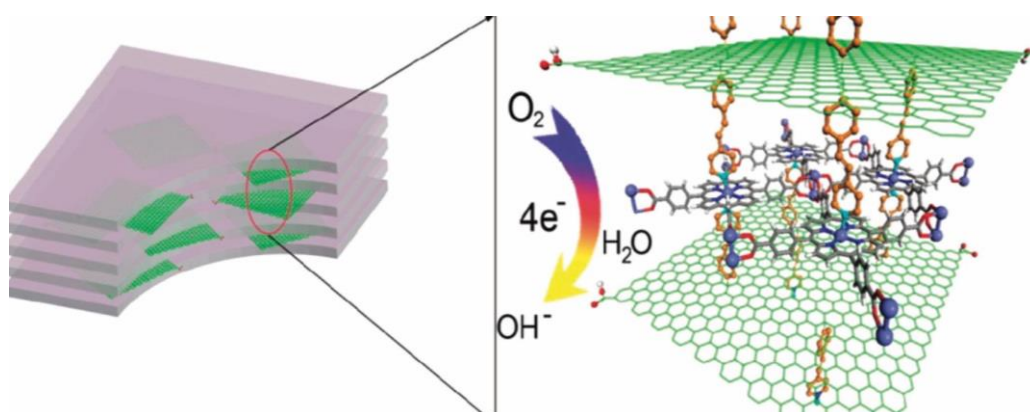
รูปที่ 1.6 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา cobalt phthalocyanine³



รูปที่ 1.7 ตัวเร่ง cobalt phthalocyanine กระจายตัวอยู่บน Carbon nanotube³

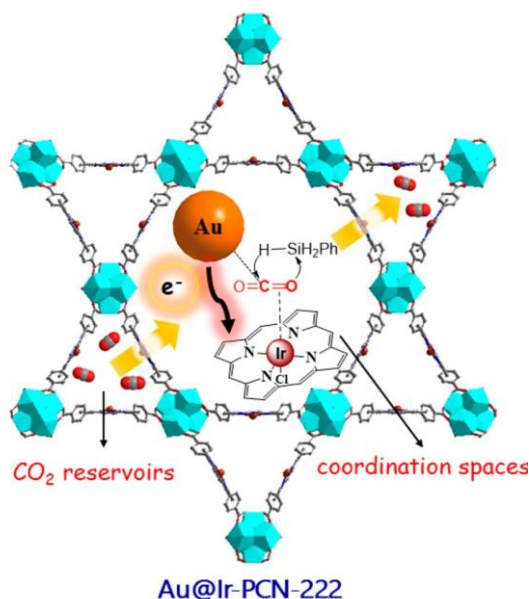
ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา cobalt phthalocyanine ยังไม่มีประสิทธิภาพเนื่องจาก cobalt phthalocyanine มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เพียง 5 ชั่วโมง และเมื่อมีหมู่อะมิโน ($-NH_2$) เข้าที่วงเบนซีนพบว่าทำให้เร่งปฏิกิริยาได้เพิ่มโดยใช้เวลาเพียง 12 ชั่วโมง แต่เนื่องจากการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเมทานอลในโรงงานอุตสาหกรรม ต้องใช้เวลายาวนานมากกว่า 12 ชั่วโมง จึงไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้โรงงานอุตสาหกรรม

Johan และคณะ⁴ (2012) ได้สังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะเหล็กฐานพอร์ไพริน-แกรฟีนแบบผสมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (oxygen reduction) โดยการใช้ pyridine เป็นตัวยึดโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไพรินเข้าไว้ด้วยกัน โดยผลการทดลองพบว่า graphene oxide ที่เชื่อมต่อกับลิแกนด์ของ pyridine ในโครงอินทรีย์โลหะช่วยเพิ่มการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กพอร์ไพริน ส่งผลให้ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งมีประโยชน์ในการเปลี่ยนไปเป็นเชื้อเพลิงเมทานอลโดยตรง และมีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสูง



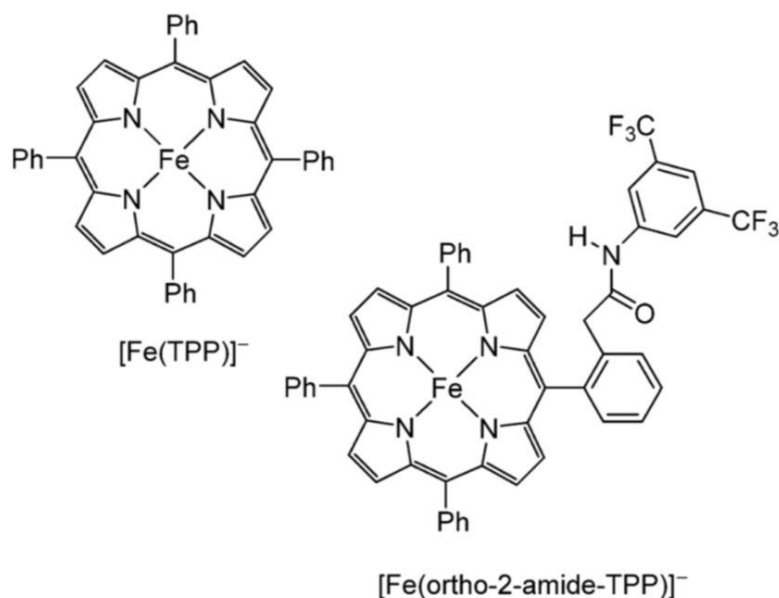
รูปที่ 1.8 โครงอินทรีย์โลหะเหล็กฐานพอร์ไพริน-แกรฟีนแบบผสม⁴

Lui และคณะ⁵ (2020) ได้สังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟลินหรือ Ir-PCN-222 (PCN-222 = porous coordination network) และทำงานร่วมกับ Au nanoparticles ทำให้เกิดโพรงสำหรับสะสมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดย Au nanoparticles สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเพิ่มจำนวนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในโพรงของโครงอินทรีย์โลหะและ Au nanoparticles สามารถให้อิเล็กตรอนแก่ Ir-porphyrin ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Au@Ir-PCN-222 มีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีดักชัน (CO_2 reduction) และให้ร้อยละของสารผลิตภัณฑ์ฟอร์มามาไมด์ (formamide) ที่สูงและมีความจำเพาะสูงภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิห้องและที่ความดันบรรยากาศ



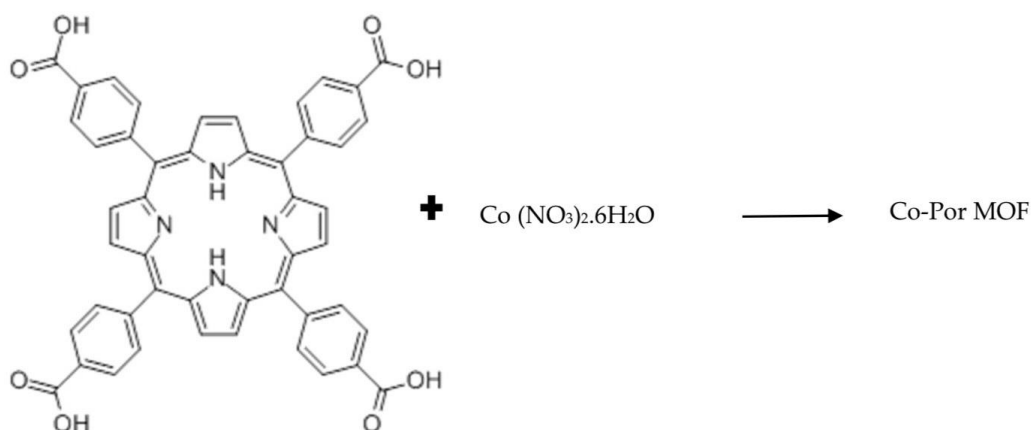
รูปที่ 1.9 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การกระจายตัวในโครงอินทรีย์โลหะ และการกระตุ้นคาร์บอนไดออกไซด์ในโพรงของ Ir-PCN-222⁵

Paul และคณะ⁶ (2019) ได้ศึกษาปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์รีดักชันโดยการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำโดยสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กพอร์ไฟริน ผ่านการสร้างแบบจำลองจากการคำนวณ โดยการทดสอบสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กพอร์ไฟริน 2 ชนิดคือ tetraphenylporphyrin (TPP) และ meso-(ortho-2-amide-phenyl) (triphenyl) porphyrin ด้วยวิธี density functional theory พบว่าปฏิกิริยารีดักชันลิแกนด์มีผลต่อปฏิกิริยามากกว่าโลหะ และผลการทดลองพบว่าเหล็กพอร์ไฟรินมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 1.10 โครงสร้างของ tetraphenylporphyrin (TPP) และ meso-(ortho-2-amide-phenyl) (triphenyl) porphyrin⁶

Leyla และคณะ⁷ (2019) ได้สังเคราะห์โครงสร้างโลหะอินทรีย์ฐานโคบอลต์พอร์ไฟริน จากปฏิกิริยาระหว่าง 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin กับ cobalt nitrate โดยสังเคราะห์ในระบบปิดในเวลาอันสั้น ที่อุณหภูมิต่ำ และวิเคราะห์คุณสมบัติของสารด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD), ultraviolet visible absorption (UV-vis), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) และวิธี differential reflectance spectroscopy (DRS)

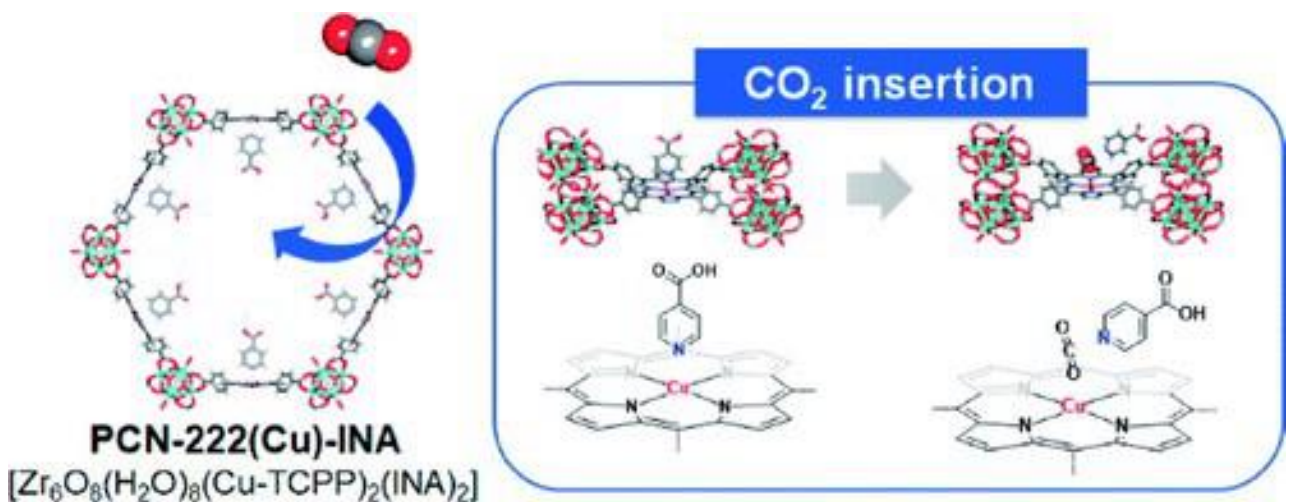


รูปที่ 1.11 การสังเคราะห์ Co-Por MOF จาก TCPP ligand และ Co(NO₃)₂·6H₂O⁷

ผลการศึกษาด้วยเทคนิค ultraviolet visible absorption (UV-vis) ของ TCPP พบพีคที่ 420 nm และ 4 Q band ที่ช่วง 500-700 nm และ UV-vis spectrum ของ Co-Por MOF จะเห็นการดูดซับแสงช่วงกว้างระหว่าง 200-800 nm โดยพบ characteristic Soret และ Q bands ของ โครงโลหะอินทรีย์ฐานฐานพอร์ไฟริน ที่ 408, 532 และ 586 นาโนเมตร และข้อมูลของ FT-IR spectrum จะเห็น stretching ของ =C-N และ -C=N band ของวงไพร์โรล (pyrrole) ที่ 1373 cm^{-1} และ 2939 cm^{-1} และข้อมูลของ powder X-ray diffraction (PXRD) pattern พบว่าสารที่ได้ค่อนข้างบริสุทธิ์ โดยมีสารปนเปื้อนเล็กน้อย และสารที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึก

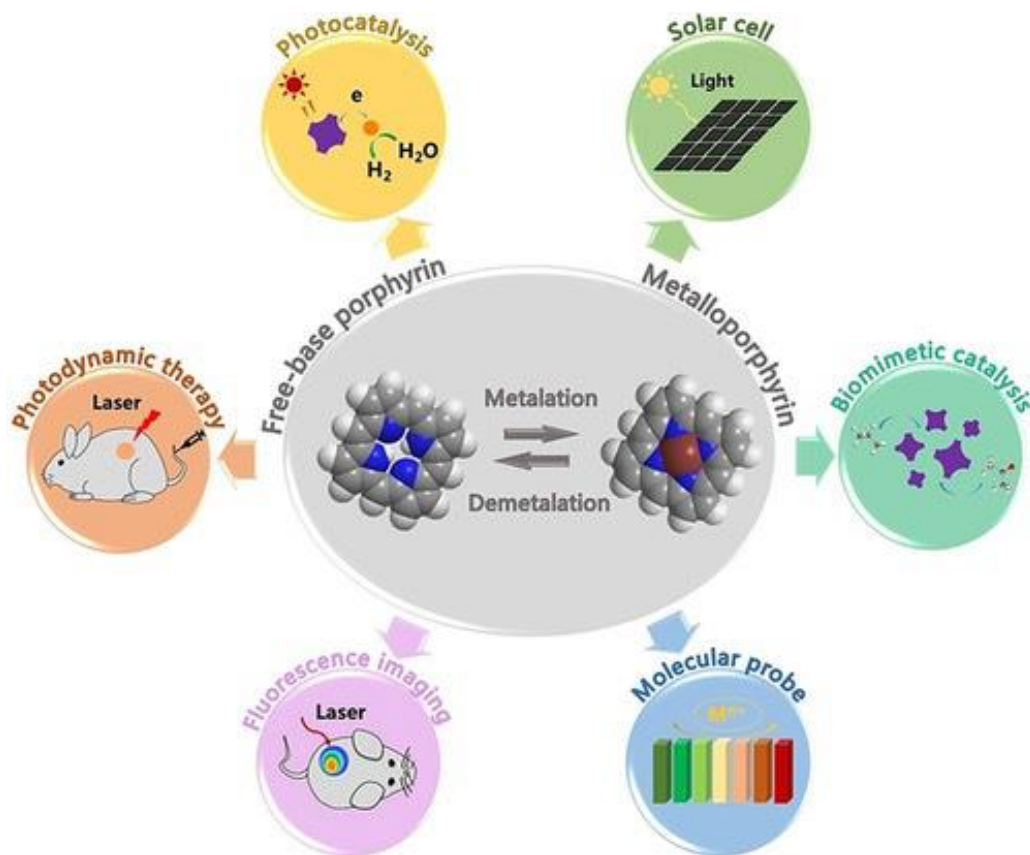
โดยผู้วิจัยคาดการณ์ว่าโครงโลหะอินทรีย์ฐานโคบอลต์พอร์ไฟรินที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันต่อไปได้

Masashi และคณะ⁸ (2021) ได้รายงานการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในโครงอินทรีย์โลหะคอปเปอร์พอร์ไฟริน โดยสังเคราะห์ PCN-222(Cu)-INA จาก $\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Cu-TCPP})_2$, โดย Cu-TCPP = Cu(II) tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin, และ กรดไอโซนิก isonicotinic acid (INA) โดย PCN-222(Cu)-INA แสดงถึงการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่า PCN-222(Cu) 1.5 เท่า ที่อุณหภูมิ 298 K และที่ความดัน 1 บรรยากาศ โดยทดสอบความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในโครงอินทรีย์โลหะด้วยการเข้าถึงตำแหน่งของไอออนของโลหะที่อยู่ในพอร์ไฟริน (the accessible metal ion sites : AMSs) โดยกลไกการแทรกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตรวจวัดได้จาก IR spectra และจากการคำนวณ DFT พบว่าโครงอินทรีย์โลหะคอปเปอร์พอร์ไฟริน มีความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพ



รูปที่ 1.12 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จับกับพันธะของ Cu-N ของโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินกับ INA⁸

Jiajie และคณะ⁹ ได้รวบรวมการนำโครงสร้างอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินในการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ โดยอนุพันธ์ของพอร์ไฟรินสามารถปรับแต่งและนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้า และตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพ



รูปที่ 1.14 การนำพอร์ไฟรินไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ⁹

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. สังเคราะห์อนุพันธ์ของ benzaldehyde ที่มีหมู่แทนที่ Br ที่ตำแหน่ง 2 และตำแหน่ง 6 ด้วยปฏิกิริยาทางเคมีอินทรีย์จาก 4-methyl benzoic acid
2. สังเคราะห์สารประกอบพอร์ไฟรินชนิดใหม่ ระหว่างไพร์โรล (pyrrole) และ 3,5-dibromo-4-formylbenzoate เพื่อนำไปเตรียมโครงสร้างอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไฟรินที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้เรียนรู้เกี่ยวกับการสังเคราะห์สารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาต่างๆ
2. ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบพอร์ไพริน
3. ได้ศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไพรินที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ได้ศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไพรินสามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง

1.5 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษากระบวนการสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารประกอบ benzaldehyde ที่มีหมู่ฟังก์ชันจำเพาะและดำเนินการสังเคราะห์อนุพันธ์พอร์ไพริน เพื่อที่จะนำไปเตรียมโครงอินทรีย์โลหะฐานพอร์ไพรินเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิง รวมทั้งศึกษาหาสถานะที่เหมาะสมในปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ

- 2.1.1 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (JEOL 500 MHz)
- 2.1.2 เครื่องชั่งน้ำหนักดิจิทัลตอลทศนิยม 4 ตำแหน่ง (PRECISA รุ่น XT920M)
- 2.1.3 เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (BUCHI Rotavapor รุ่น R-3)

2.2 สารเคมี

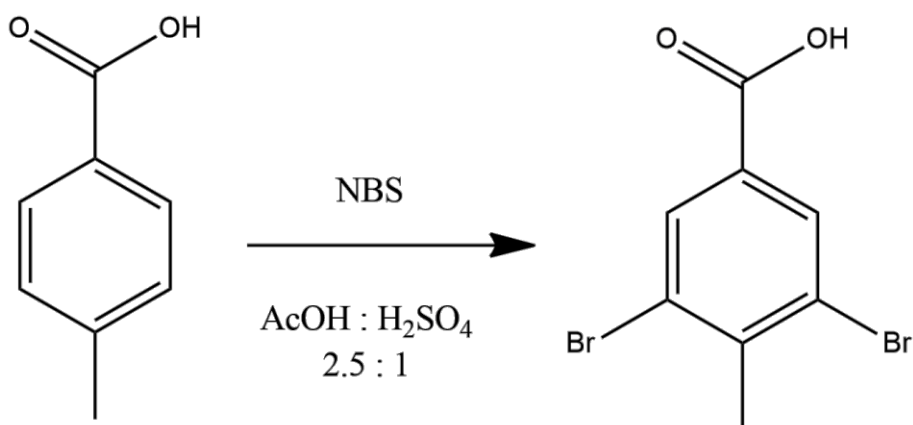
- 2.2.1 4-Methylbenzoic acid
- 2.2.2 *N*-Bromosuccinamide (NBS)
- 2.2.3 Glacial acetic acid (AcOH)
- 2.2.4 Concentrated sulfuric acid (conc. H₂SO₄)
- 2.2.5 Ethyl acetate (EtOAc)
- 2.2.6 Hexane
- 2.2.7 Dichloromethane (CH₂Cl₂)
- 2.2.8 Methanol (CH₃OH)
- 2.2.9 Deionized water
- 2.2.10 anhydrous Sodium sulfate (anh. Na₂SO₄)
- 2.2.11 Benzoyl peroxide
- 2.2.12 Carbon tetrachloride (CCl₄)
- 2.2.13 4-Picoline
- 2.2.14 Dimethyl Sulfoxide (DMSO)
- 2.2.15 *p*-Nitroso *N,N*-dimethyl aniline
- 2.2.16 Hydrochloric acid (HCl)
- 2.2.17 Sodium hydroxide (NaOH)
- 2.2.18 Dimethyl sulfate (Me₂SO₄)
- 2.2.19 Tetrahydrofuran (THF)
- 2.2.20 Potassium carbonate (K₂CO₃)

2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 2.3.1 ขวดก้นกลม (round bottom flask)
- 2.3.2 ขวดแก้วใส่ตัวอย่างสาร (vial)
- 2.3.3 ไซริงค์แก้ว (glass syringe)
- 2.3.4 เครื่องให้ความร้อน (hotplate)
- 2.3.5 ขาตั้งและแคลมป์ (stand & clamp)
- 2.3.6 เครื่องชั่งไฟฟ้า 3 ตำแหน่ง (analytical balance 3 digit)
- 2.3.7 ปีกเกอร์ (beaker)
- 2.3.8 แผ่นThin Layer Chromatography (thin-layer chromatographic plate)
- 2.3.9 หลอดคัพพิลลารี (capillary tube)
- 2.3.10 TLC Chamber
- 2.3.11 UV lamp ใช้ตรวจสอบสารที่ดูดกลืนแสงช่วง UV บนแผ่น TLC
- 2.3.12 หลอดหยดสาร (dropper)
- 2.3.13 แท่งคนสาร (glass rod)
- 2.3.14 ช้อนตักสารสแตนเลส (stainless spatula)
- 2.3.15 ขาตั้งและแคลมป์ (stand & clamp)
- 2.3.16 กรวยแยกสาร (separatory funnel)
- 2.3.17 กรวยกรองแก้ว (glass funnel)
- 2.3.18 ขวดรูปชมพู่ (erlenmeyer flask)
- 2.3.19 เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (rotary evaporator)
- 2.3.20 กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner funnel)
- 2.3.21 ขวดกรองสาร (suction flask)
- 2.3.22 กระดาษกรอง (filtering paper)
- 2.3.23 ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump)
- 2.3.24 ไมโครปิเปต (micropipette)
- 2.3.25 หลอดแก้วคอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography)

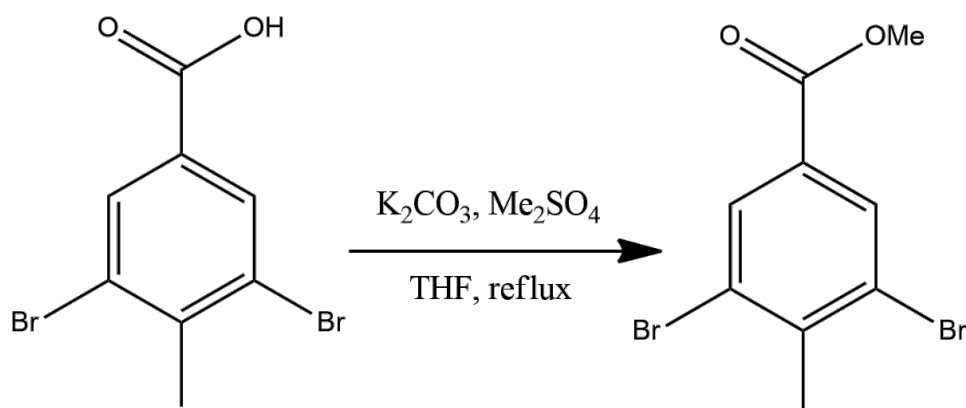
2.4 วิธีการทดลอง

2.4.1 การสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid



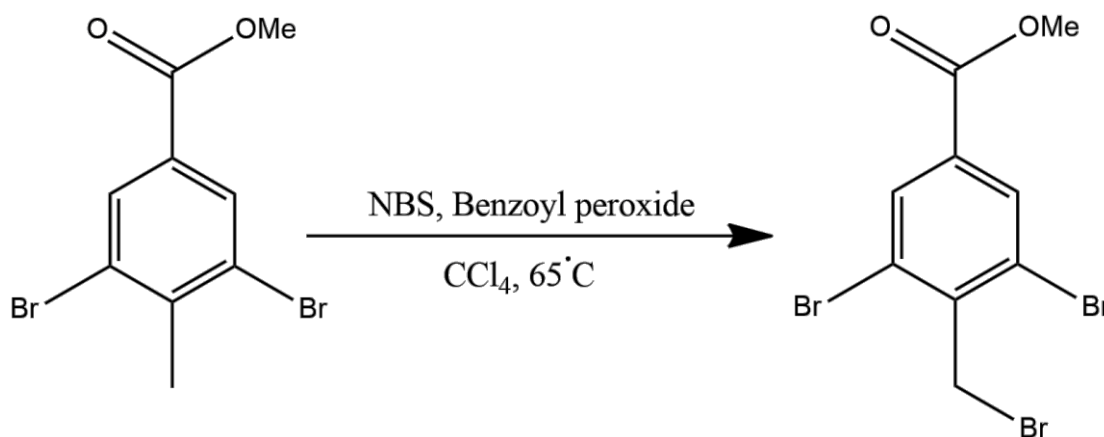
ชั่ง 4-methylbenzoic acid 0.200 g (1.5 mmol) ละลายด้วย glacial acetic acid (AcOH) 5 mL ในขวดก้นกลม 2 คอ (two-necks round bottom flask) และชั่ง NBS 0.526 g (2.96 mmol) ละลายด้วย glacial acetic acid (AcOH) 5 mL จากนั้นเติมสารละลาย NBS ลงในสารละลาย 4-methylbenzoic acid กวนให้สารเข้ากันเป็นเวลา 10 นาที เติม conc. H₂SO₄ 4 mL และให้ความร้อนจนถึงจุดเดือดของสารผสม (reflux) ทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาโดยใช้ช้อนตักสารสแตนเลส (stainless spatula) ตักสารมาเล็กน้อย ใส่ในขวดแก้ว (vial) ขนาดเล็ก เติม DI water และคนสารจนเกิดตะกอนสีขาวแล้วเติม ethyl acetate (EtOAc) ทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาด้วยเทคนิค thin-layer chromatography (TLC) โดยอัตราส่วนตัวชะ (eluent) ใน TLC chamber ได้แก่ EtOAc : hexane = 3 : 7 เปรียบเทียบสารผลิตภัณฑ์กับสารตั้งต้น เมื่อสารตั้งต้นหมดแล้ว รวสารผลิตภัณฑ์ให้เย็นลง จากนั้นเทของผสมลงใน DI water ที่แช่ในอ่างน้ำแข็ง อุณหภูมิไม่เกิน 10 °C กวนจนเกิดตะกอนสีขาว กรองสารผลิตภัณฑ์โดยการกรองสุญญากาศและล้างกรดด้วย DI water ทดสอบความเป็นกรดของสารผลิตภัณฑ์ด้วย universal indicator จากนั้นเพิ่มความบริสุทธิ์ของสารผลิตภัณฑ์โดยการตกผลึก (Crystallization) โดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่าง methanol และ DI water นำผลึกไปวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H (ppm) : 8.21 (s, 2H), 2.64 (s, 3H)

2.4.2 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate



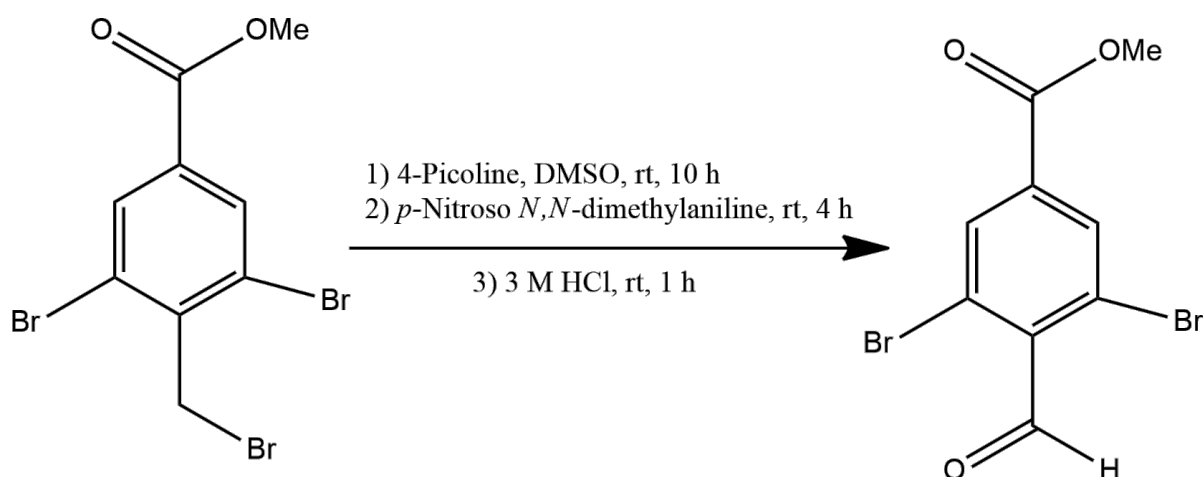
ชั่ง 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid 0.200 g (0.680 mmol) และ K₂CO₃ 0.102 g (0.074 mmol) จากนั้นละลายด้วย THF 10 mL และให้ความร้อนเพื่อให้สารละลาย แล้วเติม Me₂SO₄ 0.057 g (0.452 mmol) และให้ความร้อนจนถึงจุดเดือดของสารผสม (reflux) ที่อุณหภูมิประมาณ 66 °C ทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาโดยเทคนิค TLC โดยตัวชะใน TLC chamber ได้แก่ DCM : hexane = 1 : 9 เมื่อสารตั้งต้นหมด ระเหยตัวทำละลาย THF โดยใช้เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (rotary Evaporator) จากนั้นเติม DI water แล้วสกัดสารผลิตภัณฑ์ด้วย DCM อีก 2 ครั้ง นำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มาสกัดด้วย DI water อีกครั้ง นำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มากำจัดน้ำด้วย an. Na₂SO₄ และระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน จากนั้นแยกสารผลิตภัณฑ์โดยเทคนิค column chromatography โดยใช้ตัวชะในอัตราส่วน DCM : hexane = 1 : 49 และวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H (ppm) : 8.16 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 2.62 (s, 3H)

2.4.3 สังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate



ซึ่ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate 0.132 g (0.341 mmol) แล้วละลายสารด้วย CCl_4 20 mL จากนั้นหยดสารละลายลงในขวดกั่นกลมที่บรรจุ NBS 0.221 g (1.24 mmol) และ benzoyl peroxide 0.005 g (0.002 mmol) ไว้แล้ว ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 65°C ทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาโดยเทคนิค TLC โดยอัตราส่วนตัวชะใน TLC chamber ได้แก่ DCM : hexane = 1 : 9 เมื่อสารตั้งต้นหมด เติม DI water แล้วสกัดสารผลิตภัณฑ์ DCM 2 ครั้ง นำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มาสกัดด้วย DI water อีกครั้ง นำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มากำจัดน้ำด้วย anhyd. Na_2SO_4 ระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน จากนั้นแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากสารที่ปนเปื้อนโดยเทคนิค column chromatography โดยใช้ตัวชะอัตราส่วน DCM : hexane = 1 : 19 และวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ_{H} (ppm) : 8.20 (s, 2H), 4.82 (s, 2H), 3.94 (s, 3H)

2.4.4 สังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate



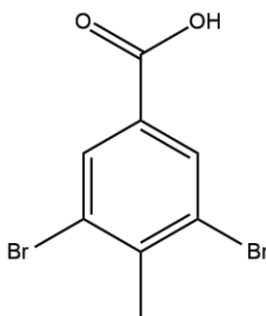
ซัง methyl 3,5-dibromo-4-(bromomethyl)benzoate 0.064 g (0.137 mmol) แล้วละลายด้วย DMSO 5 mL จากนั้นเติม 4-picoline 0.019 g (0.199 mmol) แล้วคนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาโดยเทคนิค TLC โดยตัวชะใน TLC chamber อัตราส่วน DCM : hexane = 1 : 9 จากนั้นเติม *p*-Nitroso *N,N*-dimethyl aniline 0.047 g (0.252 mmol) กวนสารต่อไปอีกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเติมกรด 3 M HCl แล้ววัดค่า pH ด้วย universal indicator เพื่อให้สารผลิตภัณฑ์เกิดการออกซิเดชันไปเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ ทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาโดยใช้ช้อนตักสารสแตนเลส (stainless spatula) ตักสารมาเล็กน้อย ใส่ในขวดแก้ว (vial) ขนาดเล็ก เติม DI water แล้วคนสาร แล้วเติม ethyl acetate (EtOAc) ทดสอบโดยเทคนิค TLC โดยอัตราส่วนสารละลายใน TLC chamber ได้แก่ DCM : hexane = 1 : 9 จากนั้นเติม DI water แล้วสกัดสารผลิตภัณฑ์ด้วย DCM 2 ครั้ง นำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มาสกัดด้วย DI water อีกครั้ง นำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มากำจัดน้ำด้วย anhyd. Na₂SO₄ ระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน จากนั้นแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์โดยเทคนิค column chromatography โดยใช้อัตราส่วนตัวชะ DCM : hexane = 1 : 4 และวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H (ppm) : 10.25 (s, 1H), 8.27 (s, 2H), 3.98 (s, 3H)

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปราย

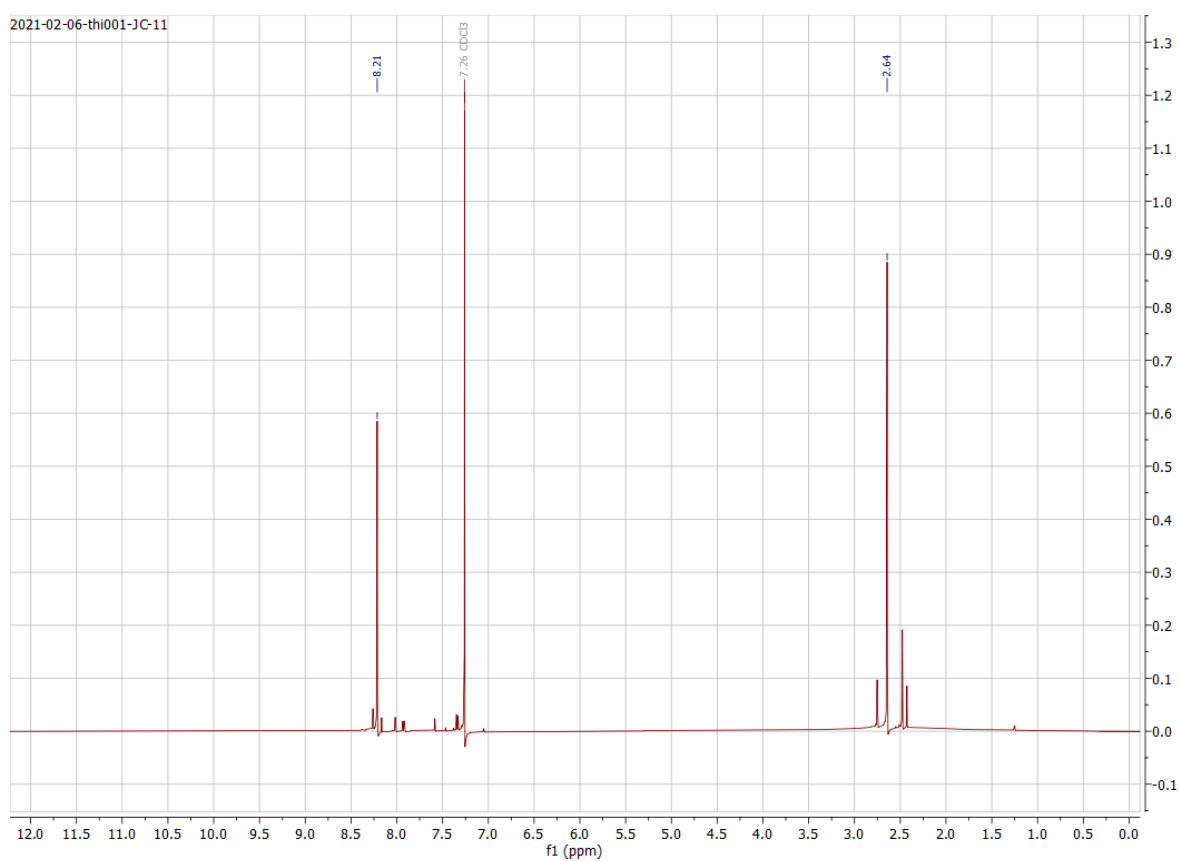
3.1 การสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid

การสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid จาก 4-methylbenzoic acid ด้วยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์บนวงอะโรมาติก bromine atom โดยใช้ NBS ใน acetic acid และ conc. H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และการเกิดขึ้นสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค TLC จนพบว่าสารตั้งต้นหมดพบใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตะกอนสีขาว และเมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ไปเพิ่มความบริสุทธิ์โดยการตกผลึก พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์เป็นผลึกก้อนกลมสีขาว น้ำหนักเบา และได้ร้อยละของสารผลิตภัณฑ์เท่ากับ 76

จากข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ โดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย พบว่าปรากฏสัญญาณโปรตอนในวงอะโรมาติก ที่ δ_{H} 8.21 (s, 2H) และสัญญาณโปรตอนของหมู่ methyl ที่ δ_{H} 2.64 (s, 3H) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid



รูปที่ 3.1 โครงสร้างของ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid

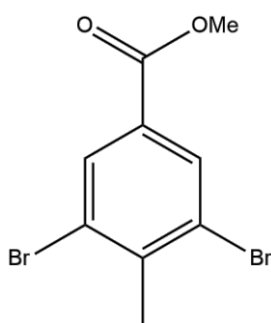


รูปที่ 3.2 ¹H-NMR spectrum ของ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid

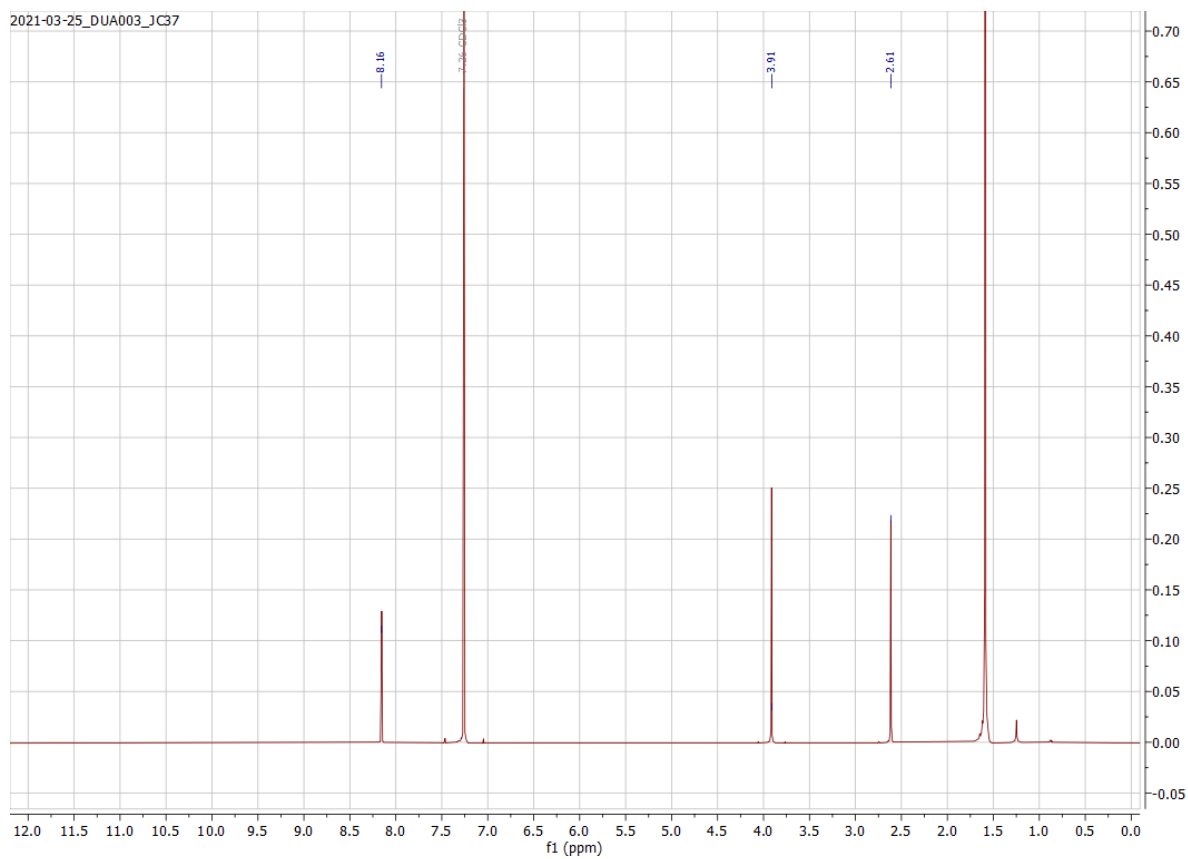
3.2 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate

การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate จาก 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) ด้วย dimethyl sulfate และใช้ K_2CO_3 เป็นเบส เมื่อทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และการเกิดขึ้นสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค TLC จนพบว่าสารตั้งต้นหมดพบใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะของผลสมสีขาวยและเมื่อแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากสารที่ปนเปื้อนโดยเทคนิค column chromatography พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ผลสมสีขาวย ร้อยละของสารผลิตภัณฑ์มีค่าเท่ากับ 72

จากข้อมูล ^1H-NMR โดยใช้ $CDCl_3$ เป็นตัวทำละลาย พบว่าปรากฏสัญญาณโปรตอนในวงอะโรมาติก ที่ δ_H 8.16 (s, 2H) และสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทอกซี (methoxy) ที่ δ_H 3.91 (s, 3H) ซึ่งเป็นสัญญาณที่เพิ่มขึ้นมาจากสารตั้งต้น และสัญญาณโปรตอนของหมู่ methyl ที่ δ_H 2.61 (s, 3H) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate



รูปที่ 3.3 โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate

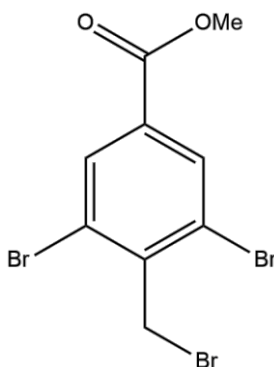


รูปที่ 3.4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate

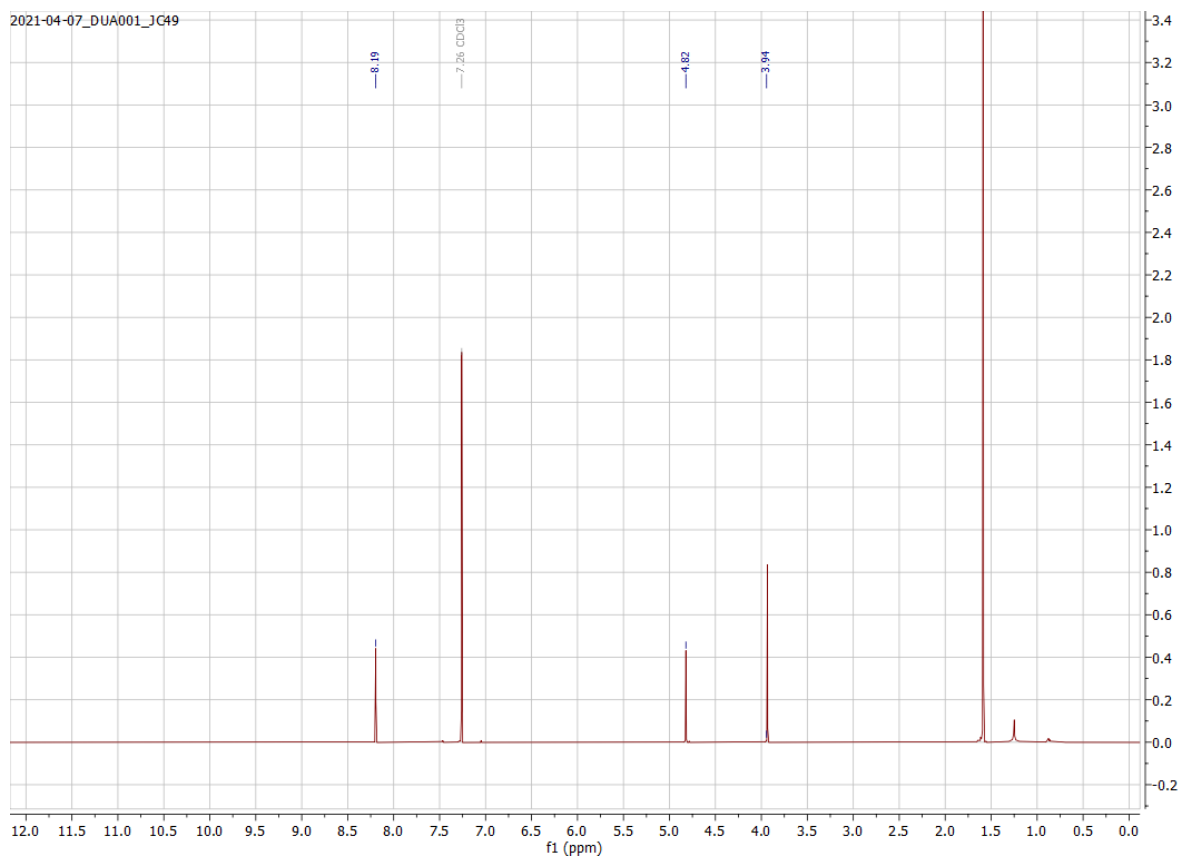
3.3 สังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate

การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate จาก methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate ด้วยปฏิกิริยา bromination ที่หมู่ methyl บนวงแหวนเบนซีน โดยการแทนที่ด้วย bromine radical จาก NBS โดยเกิดกลไกปฏิกิริยาผ่านทาง free radical จาก benzoyl peroxide เมื่อทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และการเกิดขึ้นสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค TLC จนพบว่าสารตั้งต้นหมดพบใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 42 ชั่วโมง เมื่อแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography พบว่าได้ผลึกรูปเข็มสีขาว ร้อยละของสารผลิตภัณฑ์มีค่าเท่ากับ 100

จากข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ โดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย พบว่าปรากฏสัญญาณโปรตอนในวงอะโรมาติก ที่ δ_{H} 8.19 (s, 2H) และสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง bromomethyl ที่ δ_{H} 4.82 (s, 2H) ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเคลื่อนที่ของตำแหน่งสัญญาณนี้ไปทาง down field จากเดิมที่อยู่ 2.61 ppm และยังจะพบว่าจำนวนโปรตอนลดลงไป 1 อะตอม นอกจากนี้ยังพบสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งของหมู่เมทิลที่ δ_{H} 3.94 (s, 3H) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate



รูปที่ 3.5 โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate

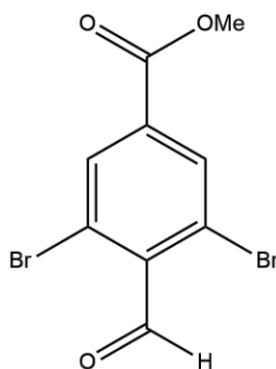


รูปที่ 3.6 ¹H-NMR spectrum ของ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate

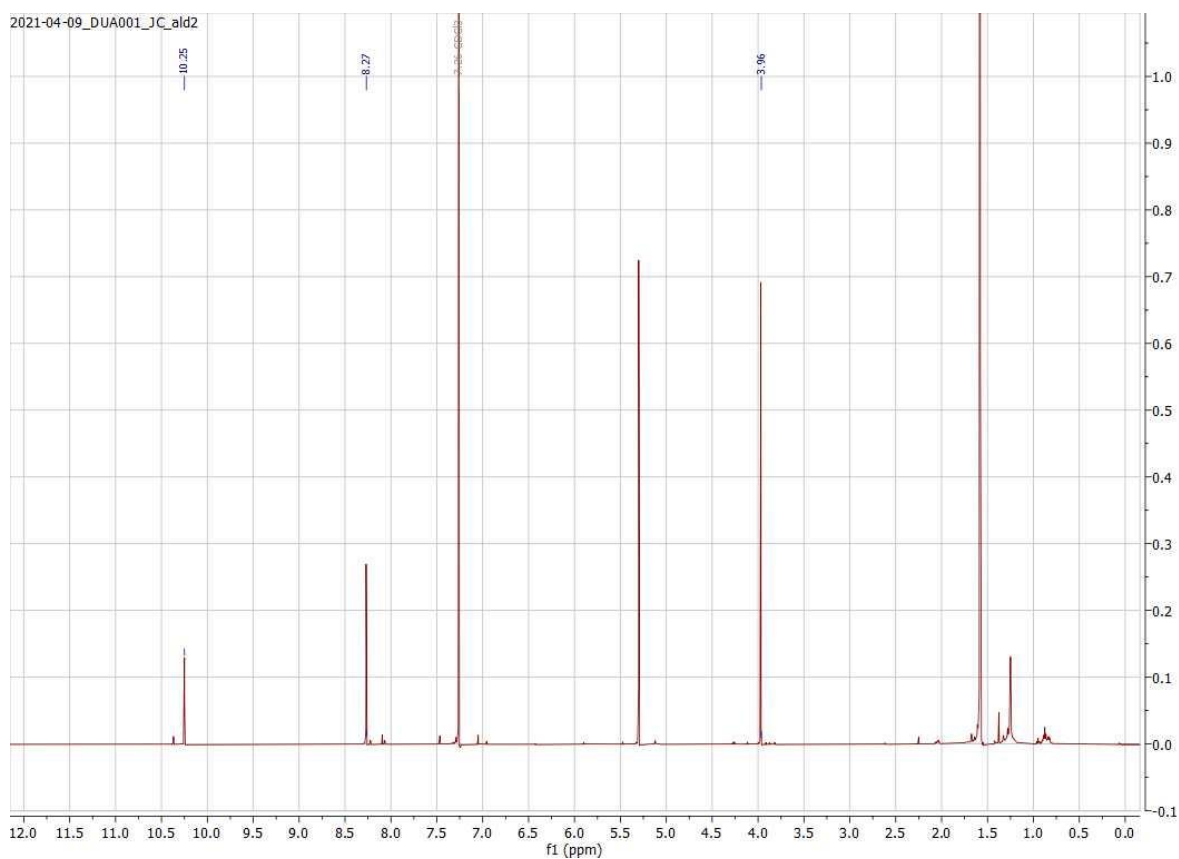
3.4 การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate

การสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate จาก methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ 4-picoline เป็น auxiliary activator และใช้ *p*-nitroso *N,N*-dimethyl aniline เป็นตัวออกซิแดนต์ (oxidant) เมื่อทดสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และการเกิดขึ้นสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิค TLC จนพบว่าสารตั้งต้นหมดโดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาหลังเติม *p*-nitroso *N,N*-dimethyl aniline เป็นเวลา 4 ชั่วโมงพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นสารผสมสีน้ำตาลอ่อน และเมื่อแยกสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์โดยเทคนิค column chromatography พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เข้มข้น ร้อยละของสารผลิตภัณฑ์มีค่าเท่ากับ 11

จากข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ โดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย พบว่าพบปรากฏสัญญาณโปรตอนตำแหน่ง aldehyde ที่ δ_{H} 10.25 (s, 1H) ปรากฏสัญญาณโปรตอนในวงอะโรมาติก ที่ δ_{H} 8.27 (s, 2H) และสัญญาณโปรตอนตำแหน่งของหมู่เมธอกซี ที่ δ_{H} 3.96 (s, 3H) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate



รูปที่ 3.7 โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate



รูปที่ 3.8 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ โครงสร้างของ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate

จากการทดลองการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate สามารถสังเคราะห์ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 6 โดยผ่านขั้นตอนการทดลองทั้งหมด 4 ขั้นตอน จากนั้นสามารถนำ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate ไปทำปฏิกิริยากับวง ไพร์โรล (pyrrole) เพื่อเป็นสังเคราะห์เป็นฟอร์ไพรีนต่อไป

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid จาก 4-methylbenzoic ด้วยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์บนวงอะโรมาติกโดย bromine atom เข้าที่ตำแหน่ง 3 และตำแหน่งที่ 5 จากนั้นทำการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-methylbenzoate ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) จากนั้นทำการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-(4-bromomethyl)benzoate ด้วยปฏิกิริยา bromination ที่ตำแหน่ง methyl โดยการแทนที่ bromine radical จาก NBS โดยกลไกปฏิกิริยาเกิดผ่านทาง free radical จาก benzoyl peroxide จากนั้นทำการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าเท่ากับ 6 แล้วสามารถ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate ไปทำปฏิกิริยากับวงไพร์โรลเพื่อสังเคราะห์พอร์ไพรินต่อไป

4.2 ข้อเสนอแนะ

- 4.2.1 ในการสังเคราะห์ 3,5-dibromo-4-methylbenzoic acid ควรเติมกรดในการละลายให้น้อยที่สุดเพื่อช่วยขั้นตอนการกรองสารในการล้างกรดออก
- 4.2.2 ในการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate ควรเติม HCl ให้เพียงพอต่อการเกิดสารผลิตภัณฑ์ โดยสังเกตได้จากค่า pH ให้อยู่ประมาณ 2-3 หลังเติมกรด
- 4.2.3 ในขั้นตอนการสกัดสารผลิตภัณฑ์ในการสังเคราะห์ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate ควรใช้ EtOAc แทน DCM ผู้วิจัยคาดว่าสารผลิตภัณฑ์สามารถละลายใน EtOAc ได้ดีกว่าและสามารถสกัดสารผลิตภัณฑ์ออกมาได้มากกว่า
- 4.2.4 ผู้วิจัยคาดการณ์ว่าสามารถนำ methyl 3,5-dibromo-4-formylbenzoate สังเคราะห์โครงอินทรีย์โลหะสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีดักชันได้

อ้างอิง

1. Lin, S.; Diercks, C. S.; Zhang, Y. B.; Kornienko, N.; Nichols, E. M.; Zhao, Y.; ... & Chang, C. J. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water. *Science*, **2015**, *349*, 1208-1213
2. Liu, Jiewei, et al. A porous rhodium (III)-porphyrin metal-organic framework as an efficient and selective photocatalyst for CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, *231*, 173-181.
3. HU, Xin-Ming; DAASBJERG, Kim. Carbon dioxide efficiently converted to methanol. *Nature*, **2019**, *575*, 598-599.
4. JAHAN, Maryam; BAO, Qiaoliang; LOH, Kian Ping. Electrocatalytically active graphene-porphyrin MOF composite for oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 6707-6713.
5. LIU, Jie-wei, et al. Engineering Porphyrin Metal-Organic Framework Composites as Multifunctional Platforms for CO₂ Adsorption and Activation. *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, *142*, 14548-14556.
6. DAVETHU, Paul A.; DE VISSER, Sam P. CO₂ reduction on an iron-porphyrin center: a computational study. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2019**, *123*, 6527-6535.
7. Tayebi, L.; Rahimi, R.; Rabbani, M. Synthesis of a Novel Porphyrin-Based Metal-Organic Framework (Co-Por MOF). In *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*. **2019**, *41*, 83.
8. Morita, M.; Kusaka, S.; Yonezu, A.; Ohara, Y.; Sakamoto, H.; Matsuda, R. Enhanced CO₂ adsorption by insertion reaction in the nanospace of a porphyrin-based MOF. *Chemistry Letters*, **2019**, *50*(4), 640-643.
9. Chen, J.; Zhu, Y.; Kaskel, S. Porphyrin-Based Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, *60*, 5010-5035.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวจิตต์ตรีณัฐ จันทร์อุดร เกิดเมื่อวันที่ 31 เดือนตุลาคม พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดสุรินทร์ สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนรัตนบุรี จังหวัดสุรินทร์ เมื่อปีการศึกษา 2559 เคยได้รับรางวัลอัจฉริยภาพทางคณิตระดับภาคและผ่านการคัดเลือกเข้าค่ายโอลิมปิกวิชาการ วิชาเคมี เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2560 ที่อยู่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 141 หมู่ 4 ตำบลรัตนบุรี อำเภอรัตนบุรี จังหวัดสุรินทร์ รหัสไปรษณีย์ 32130 อีเมล chanthaudorn@gmail.com