



รหัสโครงการ SUT7-708-43-12-38

รายงานการวิจัย

การศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยวของวงแหวนคาร์บอเนต โดยเทคนิค Single Crystal X-ray Diffraction (Study of the Molecular Conformation of the Single Crystal Cyclic Carbonates by Using X-ray Diffraction Technique)

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อูทัย มีคำ

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนโครงการจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2543

ผลงานวิจัยนี้เป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2547

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณห้องปฏิบัติการ X-ray ของภาควิชาเคมี และ นิติวิทยาศาสตร์ (Chemical and Forensic Science) ของมหาวิทยาลัยแบรดฟอร์ด ประเทศอังกฤษ ที่อนุเคราะห์ การวิเคราะห์วงแหวน สำหรับ งานวิจัยในครั้งนี้ด้วย

บทคัดย่อ

วงแหวนโวลติโกคาร์บอนที่มีขนาดวงแหวน 2, 3 และ 4 สามารถเตรียม และ แยกบริสุทธิ์ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ โดยการตกตะกอน และ ตกผลึกใหม่ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเดี่ยวของโมเลกุลวงแหวน 2 ขนาดคือ วงแหวนขนาดเท่ากับ 2 หรือ ไดเมอร์ และ วงแหวนขนาดเท่ากับ 3 หรือ วงแหวนไตรเมอร์ ด้วยเทคนิค X-ray Driffractometer พบว่า ความเครียดของโมเลกุล เป็นผลมาจากการบิดมุมของหมู่วงแหวนฟีนิล และ สำหรับวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 ความเครียดภายในโมเลกุลยังเป็นผลอันเนื่องมาจากมุมพันธะ และ ความยาวพันธะ ของหมู่คาร์บอนที่เชื่อมระหว่าง วงแหวนฟีนิล ทั้งสองภายในโมเลกุลอีกด้วย

ABSTRACT

Cyclic oligocarbonate with the ring size of 2, 3 and 4 were synthesized. Precipitation and then recrystallisation were employed to purify those cyclic components. The results from X-ray diffraction reviewed that the molecular strain of those cyclic component was due to the torsion and dihedral angles of the benzene rings in the molecule. For the cyclic dimer, the strain was also noticed for the bond angle and bond length of the carbonate linkage.

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
1. บริบทเบื้องต้น	1
2. ปฏิบัติการเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวน	3
2.1 อุณหภูมิศาสตร์ของปฏิบัติการเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวน	4
2.2 กลไกของปฏิบัติการเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวน	6
3. วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย	8
4. ขอบเขตการวิจัย	9
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	
1. ความนำ	10
2. วิธีการเตรียมสารประกอบวงแหวน	11
2.1 สารเคมี	11
2.2. ปฏิบัติการเตรียมวงแหวน	11
2.3. การแยกบริสุทธิ์สารวงแหวน โดยการคกตะกอนแยกส่วน	12
3 เทคนิคการวิเคราะห์ผลึกเดี่ยวด้วย X-ray	14
บทที่ 3 ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผลการทดลอง	
1. ความนำเบื้องต้น	15
2. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray	18
2.1 สารประกอบวงแหวนโพลิโกคาร์บอนขนาดเท่ากับ 2	18
2.2 สารประกอบวงแหวนโพลิโกคาร์บอนขนาดเท่ากับ 3	23
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	28
เอกสารอ้างอิง	29
ประวัติผู้วิจัย	30

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	สรุปค่ามุมพันธะ และ ความยาวพันธะของ <i>trans, cis</i> – DPBC (IV) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray	16
ตารางที่ 3.2	สรุปค่ามุมพันธะ และ ความยาวพันธะของ หมู่พันธะเอสเทอร์ และ พันธะคาร์บอนเนต	17
ตารางที่ 3.3	มุมการบิดตัวของหมู่อีนิล กับ พันธะที่เกิด (ϕ) และ มุมสัมผัสระหว่าง หมู่อีนิลที่อยู่ตรงข้ามกัน (θ)	22
ตารางที่ 3.4	สรุปค่ามุมพันธะ และ ความยาวพันธะ ของสารประกอบวงแหวน โพลิโกลคาร์บอนเนต ขนาดเท่ากับ 3 วิเคราะห์จากเทคนิค X-ray	27

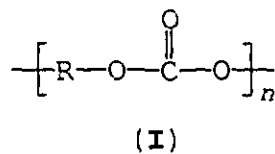
สารบัญภาพ

รูปที่ 3.1 ภาพมุมมองแบบ “Stereoscopic” ของวงแหวนโอลิโกคาร์บอนต ขนาดเท่ากับ 2 (Dimer)	20
รูปที่ 3.2 ภาพ โครงสร้างแบบ <i>trans, cis</i> ของสารประกอบวงแหวนโอลิโกคาร์บอนต ขนาดเท่ากับ 2 (Cyclic Dimer)	21
รูปที่ 3.3 ภาพ “Stereoscopic” ของวงแหวนโอลิโกคาร์บอนตขนาดเท่ากับ 3	25
รูปที่ 3.4 ภาพ โครงสร้างแบบ <i>trans, trans</i> ของวงแหวนไตรเมอร์ จากเทคนิค X-ray	26

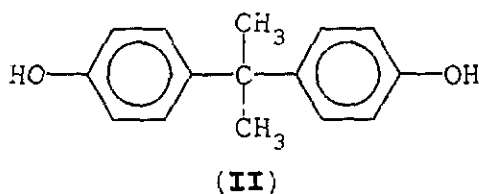
บทที่ 1
บทนำ
(INTRODUCTION)

1. บทนำเบื้องต้น (General Introduction)

พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonates, PC) เป็นพอลิเมอร์ในตระกูล พอลิเอสเตอร์ (Ester Polymers) ซึ่งมีหมู่ของกรดคาร์บอนิก (Carbonic Acid) เป็นพันธะเชื่อมระหว่างหน่วยย่อย (Repeated Units) ซึ่งพอลิเมอร์ดังกล่าวมีโครงสร้างพื้นฐานดังแสดงในรูป (I) ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ชนิดดังกล่าว จะเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง ก๊าซฟอสจีน (Phosgene Gas) กับ สารประกอบวงแหวนฟีนอล (Phenol)

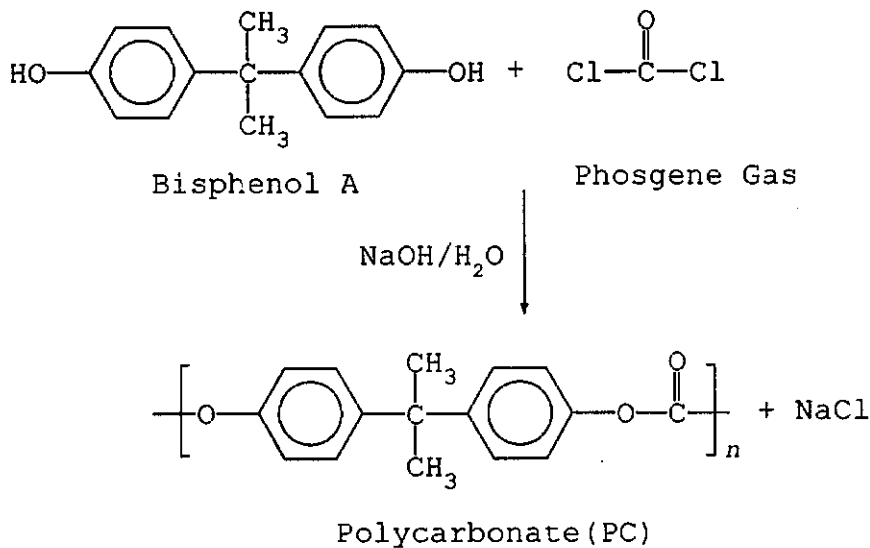


โดยทั่วไป PC สามารถแบ่งแยกประเภทออกได้เป็น 2 ลักษณะ ตามลักษณะโครงสร้างของหมู่ R คือ ชนิดเป็นหมู่คาร์บอนเชิงเส้นตรง (Aliphatics) และ ชนิดที่เป็นหมู่คาร์บอนวงแหวน (Aromatic) ตามลำดับ โดยที่ในชนิดแรกนั้นจะมีความสำคัญในเชิงอุตสาหกรรมน้อย เมื่อเทียบกับชนิดที่เป็นแบบวงแหวน ซึ่งมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ในปริมาณที่มากกว่า โดยที่ PC ที่ใช้ในอุตสาหกรรมปัจจุบันจะเป็นชนิดที่ หมู่ R เป็นสารประกอบวงแหวนของ “Bisphenol A” หรือชื่อทางวิทยาศาสตร์ ว่า 4,4'-dihydroxy diphenyl-2,2-propane (II)



พอลิเมอร์ ชนิดนี้จะมีสถานการณ์การจัดเรียงตัวของโซ่เป็นแบบกึ่งผลึก (Semicrystalline) มีค่าความแข็งแรงเชิงกลดีมาก เมื่อเทียบกับวัสดุพอลิเมอร์โดยทั่วไป โดยที่มีค่าความเหนียวที่ยืดเยื้อ สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 140°C และ มีความใส และ ทึดไฟฟ้ายาก อีกด้วย พอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีดเข้าแบบ (Injection Molding) เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด เช่น ภาชนะบรรจุอาหาร กระจกแว่นตา แผ่นบันทึกข้อมูล (Compact Disk, CD) และ ผาครอบไฟในรถยนต์ เป็นต้น

ในเชิงอุตสาหกรรม PC จะเตรียมจากกระบวนการหลักๆ คือ (i) Interfacial Polymerisation (ii) Solution Polymerisation และ (iii) Transesterification โดยที่กระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย จะเป็นกระบวนการ Transesterification ซึ่งจะเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซฟอสจีน กับ Bisphenol A ในสถานะที่เป็น ค้าง ดังแผนภาพปฏิกิริยาข้างล่างนี้

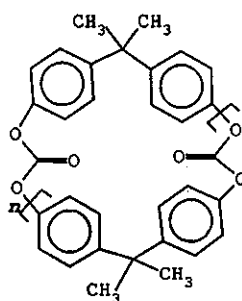


ส่วนในกระบวนการเตรียมแบบสารละลาย (Solution) นั้น สารตั้งต้น ซึ่งเป็น ก๊าซฟอสจีน จะเค็มลงไป ในสารละลายของ Bisphenol A ที่ละลายอยู่ ในตัวทำละลาย โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบตระกูลเอมีน (Amines) เช่น สารประกอบไพริดีน(Pyridine) เป็นสารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งกระบวนการเตรียม พอลิเมอร์ ทั้งสองกระบวนการดังกล่าว ใช้เวลานาน และ มักจะมีสารปนเปื้อนปนอยู่ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่ไม่ขาวใส

ส่วนกระบวนการเตรียมแบบ Transesterification นั้น จะใช้สารเริ่มต้น คือ ไดฟีนีลคาร์บอเนต (Diphenyl Carbonate) ทำปฏิกิริยากับ Bisphenol A ที่อุณหภูมิประมาณ 290°C โดยใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยาประมาณ 1–2 นาที แต่เนื่องจากเป็นการเตรียม ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ ส่งผลต่อพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เปลี่ยนสีไป หรือ อาจเกิดโซ่กิ่งเกิดขึ้นบนโซ่หลัก

2. ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวน (Ring Opening Polymerisation)

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยการเปิดวงแหวน (Ring Opening Polymerisation) เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายสำหรับปฏิกิริยาแบบเพิ่ม (Addition Polymerisation) ของสารประกอบวงแหวนโดยทั่วไป สำหรับการเตรียม PC จากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน โดยใช้สารประกอบวงแหวน โอลิโกคาร์บอเนต (Cyclic Oligocarbonates, III) ซึ่งเป็นสารประกอบวงแหวน ขนาดใหญ่ มีขนาดวงแหวนที่มีค่า n ตั้งแต่ 2 ถึง 20 [Schnell and Bottenbruch, 1962] ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ ที่มีค่าน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 200,000 g/mol. ได้ แต่ปัญหาของกระบวนการดังกล่าว ได้แก่ ปริมาณของสารประกอบวงแหวนที่ผลิตได้แต่ละครั้ง มีปริมาณเล็กน้อย เนื่องจากในปฏิกิริยาการเตรียม สารประกอบวงแหวนดังกล่าว จะต้องเตรียมภายใต้สภาวะที่มีความเข้มข้นต่ำมากๆ



(III)

ต่อมา คณะนักวิจัยจากบริษัท General Electric (GE) [Boden, *et al.*, 1989 และ Brunelle, *et al.*, 1990] ได้เสนอวิธีการเตรียมวงแหวน โอลิโกคาร์บอเนต ให้ได้ปริมาณที่มากต่อการเตรียมแต่ละครั้ง โดยเรียกวิธีการเตรียมดังกล่าวว่าปฏิกิริยา “pseudo-high dilution” และ เมื่อนำสารประกอบวงแหวนที่เตรียมได้ไปทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 250°C โดยใช้สารประกอบ เตตระอะมิโนโบรไรต์ (Tetrabutylammonium tetraphenylborate, $n\text{-Bu}_4\text{NPh}_4$) เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา

(Initiator) ทำให้ได้โซ่ตรงของพอลิคาร์บอเนต ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 202,500 g/mol. โดยที่น้ำหนักโมเลกุลจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ อัตราส่วนปริมาณของ มอนอเมอร์ คือ สารประกอบวงแหวน กับ ปริมาณตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ดังเช่นปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนโดยทั่วไป และ ยังพบอีกว่า คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้ไม่แตกต่างไปจาก คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยวิธีการปกติทั่วไป

2.1 อุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวน (Thermodynamic of Ring Opening Polymerisation)

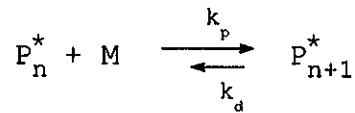
สมการพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมี และ ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวน แสดงในสมการ 1.1 โดยที่เทอม ΔG_p , ΔH_p , ΔS_p และ T คือ ค่าพลังงานอิสระ (Free Energy) เอนทัลปี (Enthalpy) เอนโทรปี (Entropy) และ อุณหภูมิ ตามลำดับ โดยที่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ค่าพลังงานอิสระ ที่คำนวณได้จะต้องมีค่าเป็นน้อยกว่า “ศูนย์” หรือ มีค่าเป็น “ลบ” โดยที่ค่า พลังงานอิสระสำหรับปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน จะได้จากเทอมของค่า เอนทัลปี และ เอนโทรปี โดยเป็นผลอันเนื่องมาจากปัจจัย 2 ตัว คือ ปัจจัยทางด้านเคมี (Chemical Factor) และ ปัจจัยทางกายภาพ (Physical Factor) ของมอนอเมอร์ ที่นำมาใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p \quad 1.1$$

ปัจจัยทางด้านเคมีของมอนอเมอร์ที่สำคัญได้แก่ ขนาดวงแหวนของมอนอเมอร์ ซึ่งจะส่งผลต่อเนื่องไปถึงค่าความเครียดภายในของโมเลกุล (Molecular Strain) และ หมู่ข้าง (Substitution) ที่เกาะกับโครงสร้างหลักของมอนอเมอร์ โดยทั่วไปโมเลกุลวงแหวนขนาดเล็กจะมีค่าความเครียดเนื่องมาจากพันธะ (Bond Strain) สูง เมื่อเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน จะมีการคายพลังงาน (Exothermic Reaction) ส่วนนี้ออกมา ทำให้ค่า เอนทัลปี มีค่าเป็น ลบ ทำให้แนวโน้มของค่า พลังงานอิสระของปฏิกิริยาโดยรวม จะมีค่าเป็น ลบ ด้วย เนื่องจากค่าเอนโทรปี ของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ จะมีค่าเป็น ลบ เนื่องจากโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์จะมีความเป็นระเบียบลดลง นั่นเอง สำหรับโมเลกุลวงแหวนที่มีหมู่ข้างมาเกาะกับวงแหวนหลัก จะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจาก หมู่เหล่านี้ จะไปทำให้ค่า ΔG_p มีค่าติด ลบ น้อยลง ตัวอย่างเช่น โมเลกุลวงแหวนของอัลเคน (Cycloalkane) ที่มีขนาดวง

แหวนเป็น 5 สามารถใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์ โดยปฏิกิริยาเปิดวงแหวนได้ แต่เมื่อมีหมู่ เมทิล (Methyl Group) 2 หมู่ มาเกาะเข้าบนวงแหวนดังกล่าว ทำให้โมเลกุลวงแหวนดังกล่าวไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็น พอลิเมอร์ได้ [Ivin and Saegusa, 1984]

ส่วนปัจจัยทางด้านกายภาพ ที่มีผลต่อค่า พลังงานอิสระของปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน ได้แก่ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เริ่มต้น อุณหภูมิ ตัวทำละลาย ความดัน และ ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ในขั้นตอนปฏิกิริยาการแผ่ขยายยาวของโซ่ (Propagation Reaction) จะมีภาวะสมดุลขึ้นในปฏิกิริยาคือ



เมื่อ n มีค่ามากๆ ดังนั้น ค่าความเข้มข้นของ $[P_n^*] \approx [P_{n+1}^*]$ ดังนั้นค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยา (Rate Constant, K) จึงสามารถสรุปลงไปเป็น

$$K = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]_e} \quad 1.2$$

โดยที่ $[M]_e$ เป็นค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ณ จุดสมดุลย์ และ จากพื้นฐานสมการอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมี ทั่วไป ที่

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln K \quad 1.3$$

และ ณ จุดสมดุล ค่า $\Delta G = 0$ ดังนั้น สมการ 1.3 จึงลดรูปเหลือ

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln [M]_e \quad 1.4$$

และ ณ อุณหภูมิเพดานการเกิดปฏิกิริยา (Ceiling Temperature, T_c) ค่า $\Delta G = 0$ และ สภาวะ มาตรฐาน (Standard Condition) สมการค่าพลังงานอิสระ จะมีเท่ากับ $\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T_c \Delta S_p^\circ$ ดังนั้น เมื่อแทนค่า ΔG_p° ลงไปในสมการ 1.4 แล้วจัดรูปสมการใหม่ จะได้

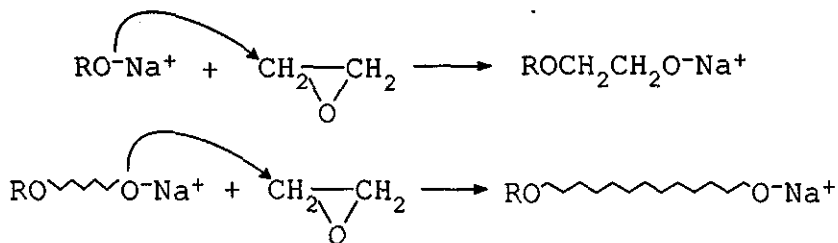
$$T_c = \frac{\Delta H_p^\circ}{\Delta S_p^\circ + R \ln [M]_c} \quad 1.5$$

จากสมการ 1.5 จะเห็นว่า ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ณ จุดสมดุล จะขึ้นอยู่กับค่า เอนทัลปี และ เอนโทรปี และ จะส่งผลต่อค่า พลังงานอิสระโดยตรง

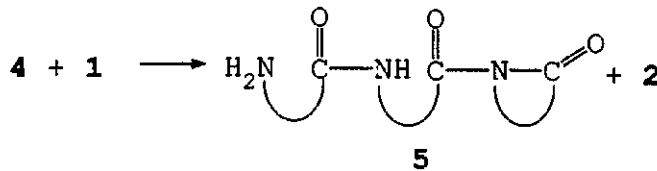
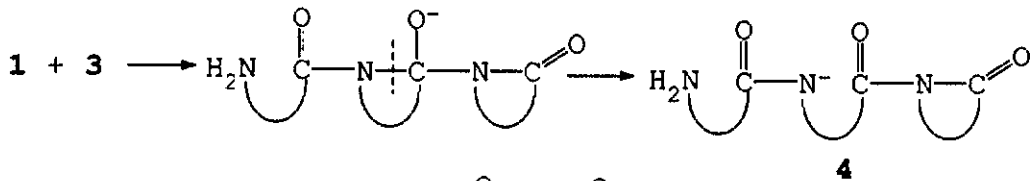
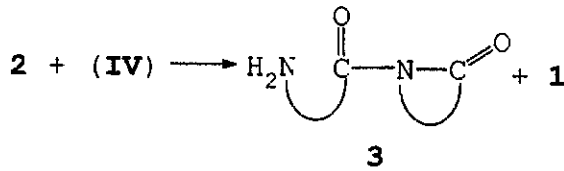
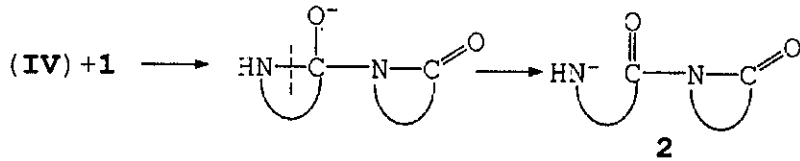
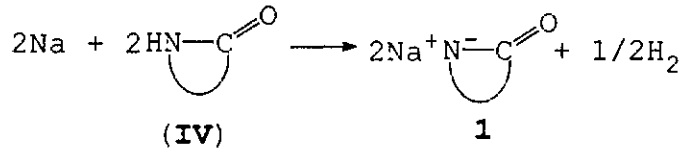
2.2 กลไกของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวน (Mechanism of Ring Opening Polymerisation)

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของมอนอเมอร์ นั้น จะแบ่งตามชนิดของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiators) ที่ใช้ โดยทั่วไป จะใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ชนิดที่เป็น ประจุลบ (Anionic) ประจุบวก (Cationic) และ หมู่อนุมูลอิสระ (Free Radical)

สารเริ่มต้นปฏิกิริยาแบบประจุลบ ที่นิยมใช้โดยทั่วไปได้แก่ โลหะหมู่ 1 (Alkali Metals) และ สารประกอบกรีนาด (Grignard Reagents, RMgX) โดยที่กลไกปฏิกิริยาแบบใช้ หมู่ประจุลบนี้ แยกได้ออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มแรกจะเป็นกลุ่ม ที่โซ่ที่กำลังแผ่ขยายขนาดออก (Propagated Chain) เป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ตัวต่อไป ดังเช่น การเกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนของ เอทิลีนออกไซด์ (Ethylene Oxide) ดังแสดงในแผนภาพข้างล่างนี้

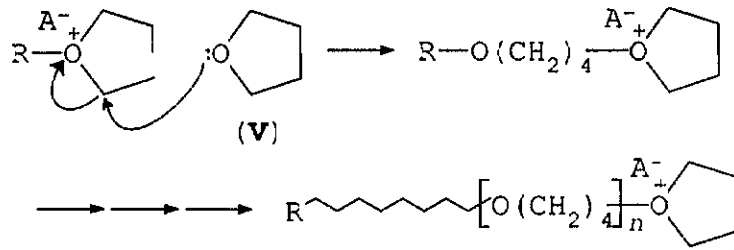


สำหรับกลไกในกลุ่มที่ 2 เป็นตัวอย่างในปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของ แลคแตม (Lactams, IV) ในการเตรียม ไนลอน ซึ่งเป็นกลไกคล้ายกับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัว (Condensation Polymerisation) โดยมีขั้นตอนกลไกปฏิกิริยาดังแสดงในแผนภาพข้างล่าง นี้

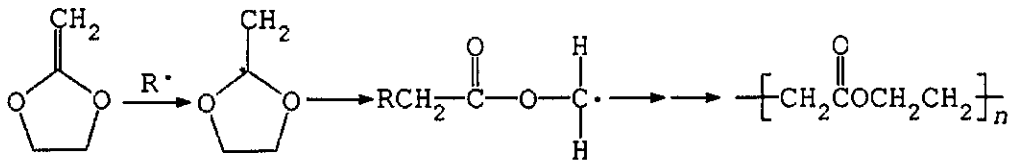


โดยในที่สุด โมเลกุล 5 ก็จะมีขนาดยาวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่ง ได้โซ่พอลิเมอร์ ที่มีความยาวเพิ่มมากขึ้น ตามลำดับ

ส่วนกลไกของปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนโดยใช้ประจุบวกนั้น ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาได้แก่ สารประกอบของกรดลิวอิส (Lewis Acids) เช่น BF_3 , AlCl_3 และ FeCl_3 เป็นต้น [Dreyfuss and Dreyfuss, 1966 และ Ivin and Saegusa, 1984] ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน โดยใช้ตัวเริ่มต้นประจุบวก ได้แก่ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จาก เทตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran, V) [Penczek, et. al., 1980]



สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนแบบใช้ หมู่อนุมูลอิสระ เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา นั้น ไม่ค่อยพบเห็นมากนัก ตัวอย่างของปฏิกิริยาดังกล่าว เช่น การเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบวงแหวนไดเทอเซอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ (di-tert-butyl peroxide, VI) ดังแสดงในแผนภาพข้างล่างนี้



จากกลไกปฏิกิริยาที่ได้กล่าวมาสำหรับสารประกอบวงแหวนโพลิโกลคาร์บอนเนต นั้นพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน ได้เป็นโซ่พอลิเมอร์คาร์บอนเนต โดยใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาแบบประจุลบ บิวทิลลิเทียม (n-Butyllithium) และ นอกจากนี้ยังพบว่า ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ โดยการเปิดวงแหวน ภายใต้สภาวะของแข็ง (Solid State Polymerisation) โดยไม่ใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา อีกด้วย [Meekum, 1997] ทำให้เกิดข้อสงสัยว่า สารประกอบวงแหวนคาร์บอนเนตดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน อันเนื่องมาจาก ตัวแปรทางปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ ตัวใดกันแน่ โดยปัจจัยที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุด ได้แก่ ค่าตัวแปรทางเอนโทรปี โดยเป็นผลอันเนื่องมาจากค่าความเครียด ภายในโมเลกุล

3. วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย (Research Objective)

จากที่กล่าวมาข้างต้น เกี่ยวกับปัจจัยทางเคมี ของสารประกอบวงแหวนโพลิโกลคาร์บอนเนต ที่ทำให้สารประกอบวงแหวนดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน และ ผลลัพธ์ที่ได้เป็นโซ่ตรงของพอลิคาร์บอนเนต ที่มีขนาดของโซ่ที่ยาวขึ้น ทำให้เกิดคำถามว่าปัจจัยทางเคมีดังกล่าวได้แก่ อะไร โดยมี

ข้อสมมุติฐานว่า ปัจจัยทางเคมี ที่ทำให้สารประกอบวงแหวนดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนได้น่าจะเป็น ความเครียดภายในโมเลกุล (Molecular Strain) ซึ่งอาจจะเป็น มุมพันธะ (Bond Angles) หรือ ความยาวพันธะก็ได้ ซึ่งการจะตอบข้อสันนิษฐานเหล่านี้ได้ วิธีการหนึ่งที่จะให้คำตอบได้ ก็คือ การวิเคราะห์หาการจัดวางโครงสร้างของโมเลกุล (Molecular Configuration) โดยวิธีการ X-ray Diffraction ของผลึก ของสารประกอบวงแหวนดังกล่าว ดังนั้น จุดประสงค์หลักของการวิจัยศึกษา ในครั้งนี้ได้แก่

- (1) เพื่อศึกษาการจัดวางโครงสร้างของสารประกอบวงแหวนโพลิคาร์บอเนต
- และ (2) เข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนโพลิคาร์บอเนต

4. ขอบเขตการวิจัย (Scope of Research)

ขอบเขตงานวิจัย จะมีขอบเขตการวิจัย คือ การสังเคราะห์สารประกอบวงแหวน จากสารประกอบคลอโรฟอร์มเมต ของ สารประกอบฟีนอล เอ (Bischloroformate of Bisphenol A) และ ทำการแยกสารประกอบวงแหวนออกเป็นผลึกเดี่ยวบริสุทธิ์ และ จากนั้นจึงนำผลึกเดี่ยวบริสุทธิ์ ดังกล่าวไปวิเคราะห์หาการจัดวางโครงสร้างของโมเลกุล ด้วยเทคนิค Single X-ray Diffraction เพื่อหาค่ามุมพันธะ และ ความยาวพันธะ ของโมเลกุล เปรียบเทียบกัน

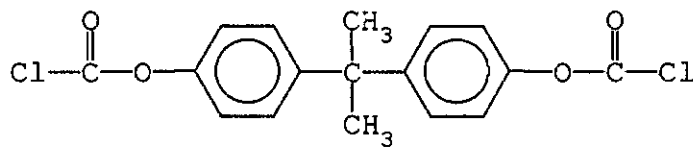
บทที่ 2

วิธีการทดลอง

(EXPERIMENTAL)

1. ความนำ (Introduction)

ในการเตรียมสารประกอบวงแหวนคาร์บอนेट หรือ วงแหวนโอลิโกคาร์บอนेट จะเตรียมจากปฏิกิริยาที่มีชื่อเรียกจำเพาะว่า “Pseudo-high Dilution Reaction” ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดในวัฏภาค 2 วัฏภาค (Interfacial Reaction) ระหว่างวัฏภาคของ น้ำ กับของเหลวอินทรีย์ ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) โดยมีสารประกอบ ไตรเอมีน (Triamine) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นตามลำดับคือ ปฏิกิริยาการสลายตัว (Hydrolysis) และ ตามด้วยปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ของสารประกอบเริ่มต้น คือ บิสคลอโรฟอร์มेट ของ บิสฟีนอล เอ (Bischloroformate of Bisphenol A (BCF), I) [Brunelle *et al.*, (1990)]



(I) Bis(chloroformate) of Bisphenol A

ในการศึกษาโครงรูปของวงแหวน ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer มีจุดประสงค์หลักก็เพื่อวิเคราะห์ หา ลักษณะการจัดวางของโมเลกุล ที่จะส่งผลถึงค่าความเครียดภายในโมเลกุล (Molecular Strain) ซึ่งจะเป็นแรงผลักดันทำให้โมเลกุลวงแหวนนี้ สามารถเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน ได้ผลลัพธ์เป็น โซ่ตรงของพอลิเมอร์เกิดขึ้น ในการวิเคราะห์จะทำการเปรียบเทียบมุมพันธะ (Bond Angles) ความยาวพันธะ (Bond Length) และ ลักษณะการจัดวางของหมู่ต่างๆ ภายในโมเลกุล เปรียบเทียบ กับผลการวิเคราะห์ที่มาจากเทคนิคเดียวกัน ของโมเลกุลที่มีลักษณะคล้ายกับ โมเลกุลของโซ่ตรงพอลิคาร์บอนेट ซึ่งถือว่าโมเลกุลเหล่านั้นเป็นโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะเสถียรตัวที่สุด และไม่มีความเครียดภายในโมเลกุล (Relaxed State)

2. วิธีการเตรียมสารประกอบวงแหวน (Preparation of Cyclic Oligocarbonate)

2.1 สารเคมี (Reagents)

สารเคมีทุกชนิดที่ใช้ในการศึกษาวิจัย ในครั้งนี้ จะจัดซื้อจากผู้ผลิตโดยตรง และ ใช้โดยที่ไม่ได้ทำการทำให้บริสุทธิ์ซ้ำอีกครั้ง ก่อนนำไปใช้ในการทดลอง

สารเริ่มต้นหลักที่ใช้เตรียม สารประกอบวงแหวน ได้แก่ สารบิสคลอโรฟอร์มเมต ของ บิสฟีนอล เอ (Bischloroformate of Bisphenol A (BCF)) จากบริษัท Aldrich ส่วนตัวทำละลาย และ สารประกอบอื่นๆ เช่น ตัวทำละลายเบนซีน (Benzene) ตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) ไตรเอมีน (Triamine) 2-โพรพานอล (2-Propanol) คาร์บอนไดซัลไฟด์ (Carbon Disulphide) เป็นต้น จัดซื้อมาจากบริษัท Jensen

2.2. ปฏิบัติการเตรียมวงแหวน (Reaction Preparation)

ในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร ที่มีฝาปิดประกอบด้วยคอจำนวน 5 คอ (Round Bottom, Five-necked Resin Flask) เพื่อใช้ในการเติมสาร เติมน้ำกรองอซิออน (Deionized) ลงไปปริมาตร 7.0 มิลลิลิตร ของเหลวไตรเอมีนจำนวน 2.4 มิลลิลิตร สารละลายเบสแก่ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide) เข้มข้น 9.75 โมลา จำนวน 3.0 มิลลิลิตร และ ตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนปริมาณ 200 มิลลิลิตร ตีปั่นผสมด้วยใบพัดกวนที่อุณหภูมิ 40°C

ในสภาวะปิด ทำการค่อยๆ หยดสารละลายของ BCF ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนความเข้มข้น 0.30 โมลา จำนวน 200 มิลลิลิตร ผ่านกระบอกหยด โดยให้ปลายของหลอดหยดจมอยู่ใต้สารละลายที่อยู่ในขวดปฏิบัติการ และปรับอัตราการไหลของสารละลายให้มีอัตราการหยดไหลประมาณ 6.5 มิลลิลิตร ต่อ นาที ขณะเดียวกันก็ทำการหยดสารละลายเบสแก่ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 5.75 โมลา ปริมาณ 50.0 มิลลิลิตร จากกระบอกหยด โดยควบคุมการหยดให้อยู่ในช่วงเวลา 20 นาที ส่วนของเหลวไตรเอมีน ปริมาตร 2.4 มิลลิลิตร จะค่อยหยดลงไปนสารละลายโดยใช้เข็มฉีดยา โดยที่ค่อยๆ หยดลงไปทีละหยด ให้เสร็จภายในเวลา 25 นาที เมื่อหยดสารละลาย BCF จนหมดแล้ว ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอีก 15 นาที หลังจากนั้นทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น

20% โดยปริมาตร จำนวนประมาณ 60 มิลลิลิตร หรือ เติมน้ำไปจนกระทั่งสารละลายในขวดปฏิกิริยา มีสภาพเป็นกรด ซึ่งทดสอบโดยใช้กระดาษ pH

เมื่อหยุดปฏิกิริยาเสร็จแล้วทำการแยก เอาชั้นสารละลายอินทรีย์ ออกจากชั้นที่เป็นสารละลายของน้ำ ทำการกำจัดเอาสารไครเอมีน และ สารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในชั้นของสารละลายอินทรีย์ออก โดยการสกัดแยก (Extraction) ด้วยกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 20% ปริมาณ 50 มิลลิลิตร จำนวน 2 ครั้ง จากนั้นก็ทำการสกัดล้างด้วยน้ำกรอง ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จำนวน 2 ครั้ง เช่นกัน นำชั้นของสารละลายอินทรีย์ที่ได้ ไปทำให้เข้มข้นมากขึ้น โดยการกลั่นระเหยเอาตัวทำละลายออก ให้เหลือปริมาณประมาณ 20 มิลลิลิตร แล้วจึงนำไปตกตะกอน (Precipitation) และ คัมกลับ (Refluxing) ในตัวทำละลายอะซิโตน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เฉพาะไซ้ตรงของพอลิเมอร์ และ โมเลกุลวงแหวนขนาดมหึมา (Macro Cyclic) จะตกตะกอนแยกออกมาจากสารละลาย หลังจากนั้นทำการกรองสารละลายขณะที่อุ่นอยู่ เพื่อแยกเอาสารละลายวงแหวนที่ละลายอยู่ในตัวทำละลาย ออกจาก สารประกอบของแข็ง

จากนั้นจึงนำสารละลายที่แยกได้ไปทำให้แห้ง ในเครื่องปั่นกลั่นแห้ง (Rotary Evaporator) และ นำของแข็งที่ได้ไปอบแห้งอีกครั้งในตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลานานประมาณ 6-8 ชั่วโมง

2.3. การแยกบริสุทธิ์สารวงแหวนโดยการตกตะกอนแยกส่วน (Fractionation of Cyclic Oligocarbonates)

วงแหวนที่เตรียมได้จาก 2.2 จะมีขนาดของวงแหวนตั้งแต่ 2 ขึ้นไป ผสมรวมกันอยู่ ในการแยกสารประกอบวงแหวนขนาด 2 (Cyclic Dimer) ขนาด 3 (Cyclic Trimer) และ ขนาด 4 (Cyclic Tetramer) ออกจากกัน จะใช้วิธีการตกตะกอนแยกส่วน (Fractionation) ซึ่งเป็นวิธีการที่ประยุกต์มาจากวิธีการของ Brunelle และ คณะ[1990].

นำของแข็งวงแหวนผสมจำนวน 2.00 กรัม มาละลายในสารละลายผสมระหว่างตัวทำละลาย อะซิโตน ไคคลอโรมีเทน และ 2-โพรพานอล ในอัตราส่วน 70:29:1 โดยน้ำหนัก จำนวน 10.0 มิลลิลิตร ทำการอุ่นละลายที่อุณหภูมิประมาณ 40°C เมื่อละลายสมบูรณ์ แล้ว นำกลับไปแช่ช่องแช่แข็งในตู้เย็นที่อุณหภูมิประมาณ -5°C เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง วงแหวนขนาดเท่ากับ 4 หรือ วงแหวนไตรเมอร์ จะตกตะกอนออกมาในรูปของแข็งสีขาวทำการกรองแยกเอาของแข็ง ออกจากสารละลาย และชะล้างทำความสะอาด

ของแข็งที่กรองได้ ด้วยตัวทำละลายผสมที่เย็นในปริมาณ 10 มิลลิตร จำนวน 2 ครั้ง แล้วนำของแข็งที่ล้างสะอาดแล้ว ไปอบให้แห้งในตู้อบสูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 50°C นาน 6-8 ชั่วโมง

นำสารละลายที่กรองแยกได้ ไปกำจัดเอาตัวทำละลายออกใน เครื่องหมุนกลั่นแยก จากนั้นนำของแข็งที่ได้ ไปอุ่นละลายในตัวทำละลายคาร์บอนไดออกไซด์ ปริมาตร 10 มิลลิตร เมื่อละลายสมบูรณ์ นำสารละลายที่ละลายได้ ไปตกตะกอนโดยการแช่ในช่องแช่แข็ง ในตู้เย็น ที่อุณหภูมิประมาณ -5°C นาน 1-2 ชั่วโมง ของแข็งวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 หรือ วงแหวนโคเมอร์ จะตกตะกอนออกมาจากสารละลาย ในรูปของเกล็ดของแข็งสีขาว ทำการแยกผลึกของแข็งออกจากของเหลว ด้วยกระบวนการกรอง แล้วชะล้างทำความสะอาดผลึกด้วยสารละลายผสมที่แช่เย็น ระหว่าง อะซิโตน และ เฮกเซน ในอัตราส่วน 60:40 โดยปริมาตร จำนวน 5 มิลลิตร 2 ครั้ง เพื่อชะล้างกำจัดวงแหวนขนาด 3 หรือ วงแหวนโคเมอร์ ที่อาจจะตกตะกอนร่วมออกมา จากนั้นจึงนำของแข็งวงแหวนที่แยกได้ไปทำให้แห้ง ในตู้อบสูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 50°C นาน 6-8 ชั่วโมง

นำสารละลายที่กรองได้ และ ได้แยกเอาสารประกอบวงแหวนขนาด 4 และ ขนาด 2 ออกไปแล้ว มาทำให้แห้งในเครื่องปั่นแห้ง หลังจากนั้นนำไปละลายในตัวทำละลายเบนซีน ปริมาตร 10 มิลลิตร อุ่นละลายที่อุณหภูมิ 40°C จากนั้นจึงทิ้งสารละลายที่ได้ให้ค่อยๆ เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง หลังจากเวลาผ่านไปประมาณ 6-8 ชั่วโมง ผลึกสีขาวของสารประกอบวงแหวนขนาดเท่ากับ 3 จะตกผลึกออกมา ทำการกรองแยกเอาผลึกของแข็งออกจาก ของเหลว ล้างผลึกด้วยตัวทำละลายเบนซีนที่เย็น 2 ครั้งๆ ละประมาณ 10 มิลลิตร แล้วจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50°C ในตู้อบสูญญากาศ

ผลึกเดี่ยว (Single Crystal) ของแข็งของสารประกอบวงแหวน ทั้ง 3 ชนิด ที่แยกออกมาได้ จะนำมาทำให้มีความบริสุทธิ์ มากขึ้นโดยวิธีการตกผลึกใหม่ (Recrystallisation) ในตัวทำละลายเบนซีน โดยการนำผลึกของแข็งประมาณ 0.02 กรัม ละลายในตัวทำละลายเบนซีนปริมาตร 10 มิลลิตร อุ่นละลายที่อุณหภูมิ 40°C แล้วตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6-8 ชั่วโมง เฉพาะผลึกของวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 เท่านั้น ที่ทำการแยกออกจาก ตัวทำละลาย แล้ว ทำให้แห้งในตู้อบสูญญากาศ ส่วนผลึกวงแหวนขนาดเท่ากับ 3 และ 4 ยังคงทิ้งไว้ในตัวทำละลายเบนซีน เนื่องจากการกรองเอาเบนซีนออกแล้ว ทำให้แห้ง จะทำให้ก้อนผลึกยุบ ตัวกลายเป็นผงละเอียดขนาดเล็ก ซึ่งผลของตัวทำละลายเบนซีนต่อโครงสร้างของเม็ดผลึกนี้ จะได้กล่าวต่อไปในบทที่ 3

3. เทคนิคการวิเคราะห์ผลึกเดี่ยวด้วย X-ray (X-ray Crystallography of Single Crystal)

ผลึกเดี่ยว (Single Crystal) ของสารประกอบวงแหวน ที่ตกตะกอนแยกส่วนได้ และ ทำให้บริสุทธิ์เพิ่มมากขึ้นโดยการตกผลึกใหม่ ในตัวละลายเบนซิน การควบคุมขนาดของผลึกให้มีขนาดใหญ่ขึ้นนั้นสามารถกระทำได้โดย ควบคุมให้การตกผลึกอย่างช้าๆ และ การเกาะผนังด้านนอกของขวดแก้วตกผลึกอย่างเบาๆ ก็ จะช่วยให้การตกผลึกได้ดี และ ได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย เฉพาะผลึกวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 เท่านั้น ที่ทำการแยกออกจากตัวทำละลายเบนซิน แล้วไปทำให้แห้งสนิท ส่วนผลึกวงแหวนขนาด 3 ยังคงทิ้งไว้ในตัวทำละลายเบนซิน ส่วนผลึกวงแหวนขนาด 4 นั้นได้ผลึกรูปเข็มขนาดเล็ก เพราะไม่สามารถแยก หรือ เคลื่อนย้ายออกจากตัวทำละลายได้

ในการวิเคราะห์ผลึกเดี่ยวด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer นี้ ได้ส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ ภาควิชาเคมี และ นิติวิทยาศาสตร์ (Department of Chemical and Forensic Science) มหาวิทยาลัยแบรดฟอร์ด (University of Bradford) ประเทศอังกฤษ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ของบริษัท Siemen (Powder Diffraction and Single Crystal Diffractometers)

ผลึกเดี่ยวสารประกอบวงแหวนขนาด 2 จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray โดยตรง โดยใช้ “Stoe-circle Diffractometer” ส่วนสารประกอบวงแหวนขนาด 3 นั้น จะทำการถ่ายภาพผลึกวงแหวน จำนวน 1 ผลึก พร้อมกับ ตัวทำละลายเบนซิน ใส่ในหลอดแก้วที่เชื่อมปิดปลายข้างหนึ่งขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2 มิลลิเมตร หลังจากที่กำลังอัดเอาฟองอากาศ ที่ติดอยู่ออกหมดโดยใช้ลวดเขี่ยฟองอากาศให้แตกออก แล้วทำการเชื่อมหลอดปิดปลายอีกด้านหนึ่งของหลอดแก้วด้วยเปลวไฟ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์โดยใช้ “Stoe-circle Diffractometer” เช่นกัน

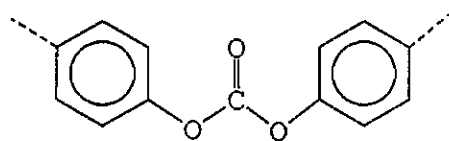
บทที่ 3

ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผลการทดลอง

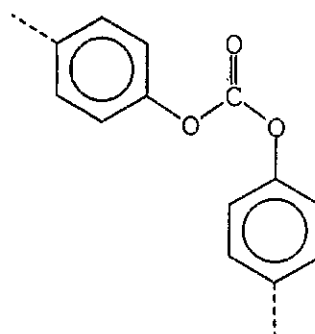
(RESULTS AND DISCUSSION)

1. ความนำเบื้องต้น (Introduction)

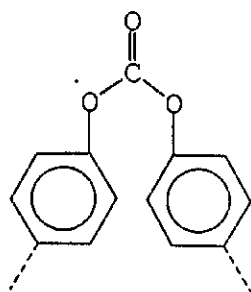
สำหรับ โครงรูปของสารประกอบคาร์บอเนต อาจกำหนดการจัดตำแหน่งของหมู่ที่มาเกาะกับ พันธะคาร์บอเนตได้ในลักษณะของ ทรานส์ (*trans*-) และ ซิส (*cis*-) ได้ เป็น 3 ลักษณะคือ *trans, trans* (I), *tran, cis* (II) ซึ่งเหมือนกับ *cis, trans* และ ชุดท้ายจัดเรียงแบบ *cis, cis* (III) สำหรับโซ่ตรงของพอลิคาร์บอเนตนั้นการจัดเรียงตัวแบบ *trans, trans* จะเสถียรตัวมากที่สุด ส่วนการจัดเรียงตัวแบบ *cis, cis* จะเป็นโครงรูปที่ไม่เสถียรตัวมากที่สุด เนื่องจากจะเกิดการผลักกัน (Steric Effect) ของหมู่ฟีนิล (Phenyl Groups) ภายในโมเลกุลเกิดขึ้น และ พบว่าโครงสร้างแบบ *trans, trans* มีพลังงานภายในต่ำกว่าโครงสร้างแบบ *trans, cis* ประมาณ 6.2 kJ/mole [William and Flory,(1968)]



(I) *trans, trans*



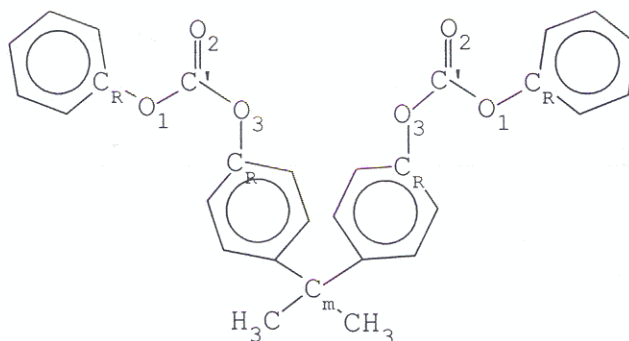
(II) *trans, cis*



(III) *cis, cis*

สำหรับโมเลกุลต้นแบบของ 4,4' ไอโซโพรพิลิดีนไดฟีนิล บิส ฟีนิลคาร์บอเนต(4,4'-isopropylidene-bis-phenylcarbonate (DPBC), IV) ที่ใช้เป็นมาตรฐานเปรียบเทียบ ซึ่งโครงสร้างโมเลกุลของ DPBC ได้

มีการศึกษามาก่อนหน้านี้แล้ว [Dulmage *et. al.*, (1978)] สำหรับโครงสร้างที่เป็นแบบ *trans, cis* มีขนาดของมุมพันธะ และ ความยาวพันธะ จากการศึกษาด้วยเทคนิค X-ray ดังสรุปในตารางที่ 3.1



(IV) DPBC

ตารางที่ 3.1 สรุปค่ามุมพันธะ และ ความยาวพันธะของ *trans, cis* - DPBC (IV) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray

ชนิดของพันธะ	มุมพันธะ (degree)	ความยาวพันธะ (Å)
C_R-O_1-C'	119.0	1.430, 1.300
C_R-O_3-C'	116.0	1.440, 1.360
$O_1-C'-O_2$	129.0	1.300, 1.190
$O_3-C'-O_2$	119.0	1.360, 1.190
$O_1-C'-O_3$	113.0	1.300, 1.360

สำหรับตารางที่ 3.2 จะแสดงสรุปขนาดมุมพันธะ และ ความยาวพันธะ ของสารประกอบของ เอสเทอร์วงแหวน (Aromatic Esters) และ คาร์บอนेटวงแหวน ที่สภาวะปกติ ไม่มีความเครียดภายในโมเลกุล ที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการต่างๆ โดยข้อมูลที่แสดง ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray เช่นกัน จากข้อมูลจะเห็นว่า ความยาวพันธะ และมุมพันธะสำหรับหมู่ เอสเทอร์ และหมู่คาร์บอนेटไม่แตกต่างกันมากนักแต่ค่ามุมพันธะในหมู่คาร์บอนेटจะแตกต่างกันบ้างตัวอย่างเช่นมุมพันธะของ C_R-O_1-C' , $O_1-C'-O_2$,

และ O-C-O จะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของหมู่ที่มาเกาะติดกับ หมู่พันธะคาร์บอนेट โดยการประมาณค่ามุมพันธะของทั้ง 3 จะพบว่าอยู่ในช่วง $133^\circ - 120^\circ$, $108^\circ - 114^\circ$ และ $123^\circ - 129^\circ$ ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 สรุปค่ามุมพันธะ และ ความยาวพันธะของ หมู่พันธะเอสเทอร์ และ พันธะคาร์บอนेट

ชนิดของพันธะ	มุมพันธะ (degree)	ความยาวพันธะ (Å)
เอสเทอร์:		
C _R -O ₁ -C	117.6 ^a	1.412, 1.368
	115.0 ^b	1.443, 1.335
	118.3 ^c	1.413, 1.317
O ₁ -C-O ₂	123.9 ^a	1.335, 1.195
	123.2 ^b	1.368, 1.190
	123.1 ^c	1.317, 1.194
คาร์บอนेट:		
C _R -O ₁ -C	121.0(120.0) ^d	1.420, 1.320
	113.0(113.0) ^f	1.360, 1.340
	116.0(119.0) ^g	1.443, 1.330
	109.0 ⁱ	1.330
O ₁ -C-O ₂	108 ^d	-
	114.0 ^f	-
	113.0 ^g	-
	105.8 ^h	-
	111.0 ⁱ	-
O ₁ -C-O ₂	126.0 ^d	1.320, 1.210
	129.0(119.0) ^g	1.320±0.003, 1.190
	124.5 ^f	1.330, 1.150

^a ข้อมูลจาก *p*-phenylenediacylic acid diphenyl ester [Nakashi *et al.*, (1978)] ^b ข้อมูลจาก *p*-phenylenediacylic acid dimethyl ester[Ueno *et al.*, (1978)] ^c ข้อมูลจาก phenyl benzoate [Adams and Morsi, 1976] ^d ข้อมูลจาก diphenyl carbonate [Erma *et al.*, (1982)] ^e ข้อมูลจาก polycarbonates [Williams and Flory, (1968)] ^f ข้อมูลจาก 4,4'-isopropylidenediphenyl-bis-phenylcarbonates [Dulmage *et al.*, (1978)] ^g ข้อมูลจากการคำนวณ [Bicerano and Clark, (1988)] และ ^h ข้อมูลจาก ethylene carbonate[Brown, (1954)]

2. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray (X-ray Crystallography)

จากการสังเกตด้วยตาผ่านกล้องจุลทรรศน์ กำลังขยายประมาณ 100 เท่า พบว่าลักษณะของผลึกวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 หรือ ไครเมอร์ ที่ผ่านการตกผลึกใหม่ ในตัวทำละลายเบนซีน จะมีลักษณะเป็นเหรียญ 6 เหลี่ยม มีความหนาประมาณ 0.5 มิลลิเมตร และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 2 – 3 มิลลิเมตร มีลักษณะใส

ส่วนวงแหวนขนาดเท่ากับ 3 หรือ ไครเมอร์ ซึ่งหลังจากทำการตกผลึกใหม่ในตัวทำละลายเบนซีน และยังคงต้องแช่อยู่ในสารละลายเบนซีนตลอดเวลา ไม่สามารถแยกเอาเบนซีนออกได้ เพราะเมื่อระเหยเอาเบนซีนออกจนแห้ง ผลึกของแข็งจะหุบตัวแตกละเอียดเป็นผง จากการสังเกตลักษณะของผลึกที่อยู่ในตัวทำละลายเบนซีน พบว่าผลึกจะมีรูปร่างเป็น สี่เหลี่ยมผืนผ้า หนาประมาณ 0.2 มิลลิเมตร กว้างประมาณ 0.5 มิลลิเมตร และ ยาวประมาณ 1 มิลลิเมตร จากการทดสอบอัตราการระเหยของเบนซีน โดยการจับเวลาว่า ความเป็นผลึกของวงแหวนขนาด 3 นี้ จะสูญเสียความเป็นผลึกไปเมื่อไร เมื่อตัวทำละลายเบนซีน ระเหยตัวแห้งไป จากเครื่อง X-ray พบว่า เบนซีนจะระเหยออกไปด้วยอัตราเร็ว 50% โดยปริมาตร ต่อชั่วโมง

ส่วนผลึกของวงแหวนขนาด 4 นั้น หลังจากทำการตกผลึกใหม่ในเบนซีนแล้ว พบว่า มีขนาดของผลึกคล้ายแท่งเข็มขนาดเล็ก มีความยาวโดยประมาณ 0.2 มิลลิเมตร มีลักษณะเปราะมาก จนไปสามารถแยกออกเป็นลิ่มผลึกเล็กๆ ได้ และ จะแตกหักเนื่องจากแรงสั่นสะเทือนระหว่างการขนย้ายผลึกดังกล่าว

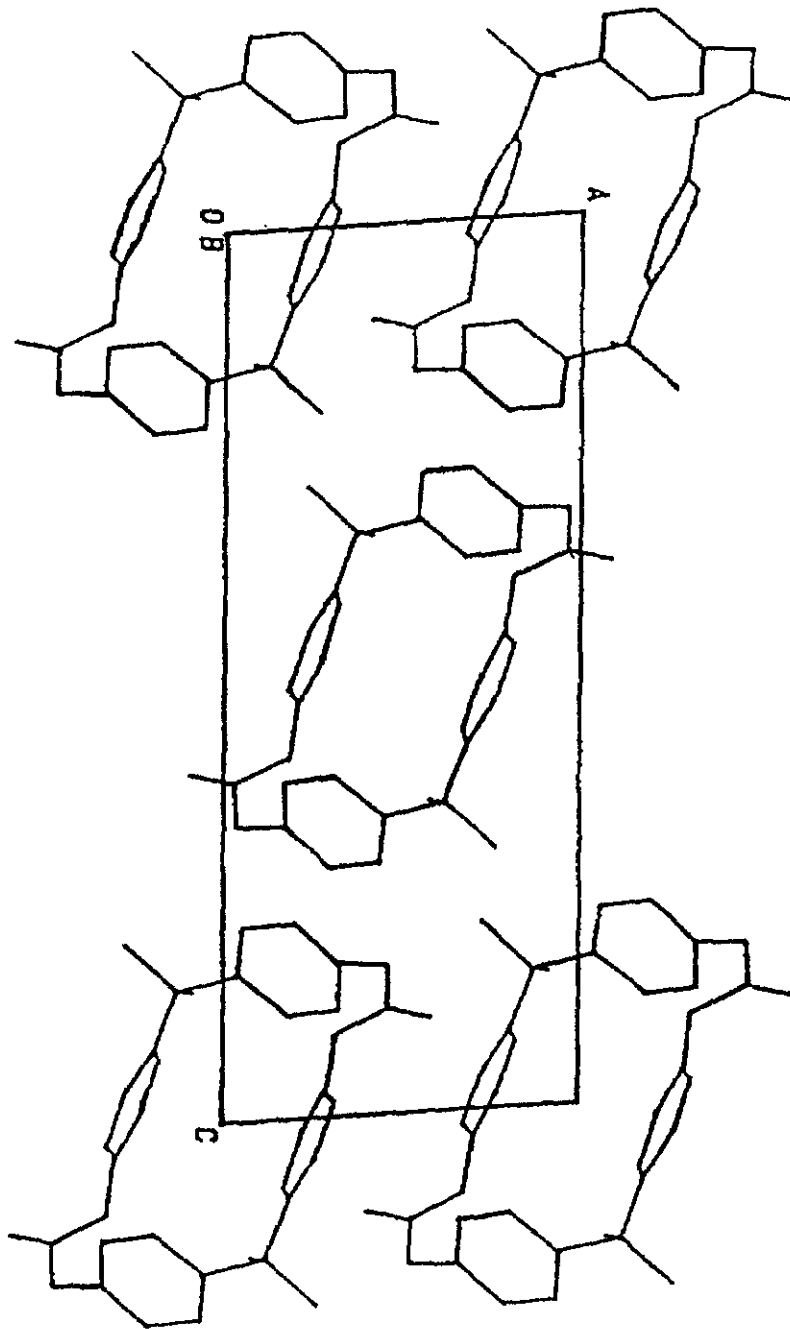
2.1 สารประกอบวงแหวนโอลิโกคาร์บอนขนาดเท่ากับ 2 (Cyclic Dimer)

รูปที่ 3.1 แสดงภาพมุมมองแบบ “Stereoscopic” ของการจัดวางโครงสร้างผลึกเดี่ยวของวงแหวนไครเมอร์ ที่ได้จากเทคนิค X-ray ส่วนภาพที่ 3.2 แสดงภาพโครงโมเลกุลของวงแหวนที่จัดตัวกันอยู่ในผลึก และการกำหนดตัวเลขอะตอมต่างๆ ที่ประกอบกันเป็นโมเลกุล ของวงแหวนผลึกไครเมอร์ โดยการกำหนดตัวเลขจะกำหนดเฉพาะครั้งหนึ่งของโมเลกุลเท่านั้น ส่วนอีกครึ่งหนึ่งเนื่องจากโมเลกุลมันสมมาตรกัน และ เป็นภาพสะท้อนกระจกซึ่งกัน และ กัน จะไม่ได้ใส่ตัวเลขลงไป จากผล X-ray จะพบว่า หมู่ฟีนิล บน บิสฟีนอล เอ (Bisphenol A Phenyl) จะมีการจัดวางโมเลกุลแบบ *trans*, *cis* กับพันธะหมู่คาร์บอนเนต และ หมู่คาร์บอนิล (Carbonyl Groups) จะชี้ออกจากจุดศูนย์กลางวงแหวน ซึ่ง

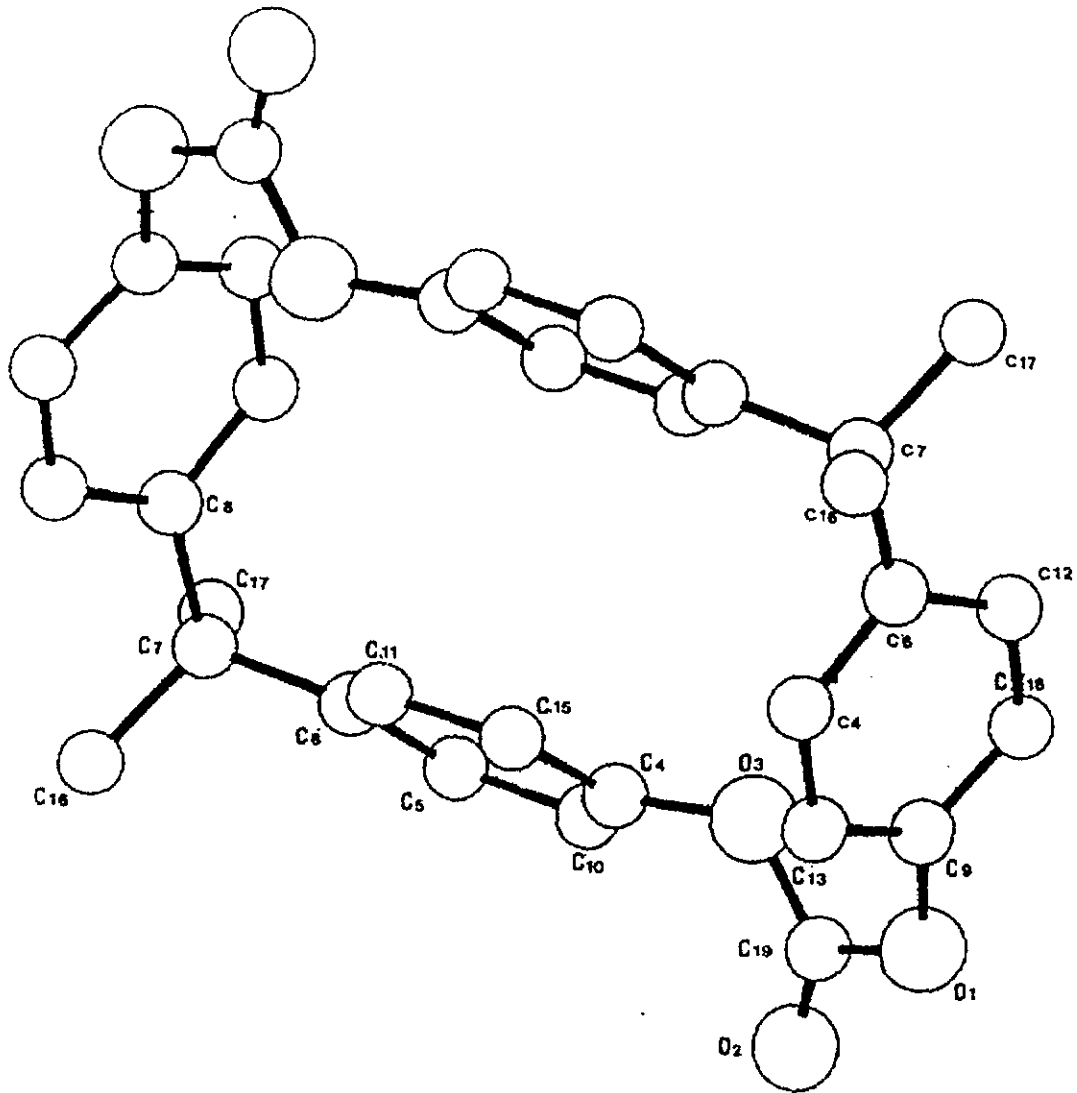
อาจจะอธิบายได้ว่าในกรณีของวงแหวนขนาด 2 ถ้าหมู่คาร์บอนิล ซี่เข้าหากันในช่องว่างของวงแหวน ก็ จะเกิดการผลักกันของอะตอมออกซิเจน ทำให้โมเลกุลไม่เสถียร ทำให้มีพลังงานภายในสูงเกินไป ดังนั้น สำหรับวงแหวนขนาด 2 แล้ว โมเลกุลจึงชอบที่จะให้หมู่คาร์บอนิลชี้ออกจากศูนย์กลางของ โมเลกุล เพื่อลดพลังงานภายใน โมเลกุลลง

อย่างไรก็ตาม จากที่ได้กล่าวมาในตอนต้นแล้วว่า สำหรับโซ่ตรงของพอลิคาร์บอนเนต นี้โครงสร้างของ โซ่ชอบที่จะเรียงตัวของหมู่ ฟีนิล กับพันธะคาร์บอนเนต เป็นแบบ *trans, trans* เนื่องจากมีพลังงานภายใน ต่ำกว่าการจัดเรียงแบบ *trans, cis* ดังนั้น เมื่อสารประกอบวงแหวนนี้ เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน ของวงแหวน *trans, cis* นี้ ไปเป็นโซ่ตรงที่มีการจัดเรียงหมู่แบบ *trans, trans* ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า ก็จะมีการคายพลังงานออกมา ทำให้ค่า เอนทัลปี มีค่าเป็นลบ มากขึ้น แล้วก็ส่งผลทำให้ค่า พลังงานอิสระ มี ค่าเป็นลบมากขึ้นเช่นเดียวกัน จึงทำให้ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนสามารถเกิดขึ้น ได้ดีขึ้นด้วย หรือ กล่าว อีกนัยหนึ่งก็คือ วงแหวนขนาด 2 ที่มีการจัดเรียงโมเลกุลเป็นแบบ *trans, cis* มีความเสถียรตัวน้อยกว่า โซ่ตรงที่มีการจัดเรียงตัวแบบ *trans, trans* ดังนั้นการจัดเรียงตัวแบบ *trans, cis* ของวงแหวน เป็นสาเหตุ ของการเกิดความเครียดภายใน โมเลกุล (Molecular Strained) นั่นเอง

สำหรับการศึกษาของสภาวะการบิดตัวของหมู่ฟีนิล ของโมเลกุลไดฟีนิลคาร์บอนเนต (Diphenyl Carbonate) ที่ มีการจัดโครงสร้างเป็นแบบ *trans, trans* โดยวิธีการคำนวณ และ ด้วยเทคนิค X-ray [Erman *at al.*, (1982)] พบว่า ระนาบมุมของวงแหวนฟีนิลทั้ง 2 จะหมุนตามเข็มนาฬิกา และ ทวนเข็มนาฬิกา กับระนาบของ หมู่คาร์บอนิล โดยทำมุมประมาณ 45° ตามลำดับ ทำให้ระนาบของวงแหวนฟีนิลทั้ง 2 ทำมุมซึ่งกันและ กัน เป็นมุม 90° เหตุผลของการจัดเรียงดังในลักษณะดังกล่าว อันเนื่องมาจาก เกิดการผลักกันระหว่าง อะตอมของออกซิเจน บนหมู่คาร์บอนิล กับ อะตอมของไฮโดรเจนบนวงแหวนฟีนิล นั่นเอง และ จาก การศึกษาการจัดเรียงของโมเลกุลของ DPBC จากเทคนิค X-ray ก็ยังพบว่ามุมดังกล่าวมีค่าเป็น 88.6° และ 81° ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับโมเลกุลของ ไดฟีนิลคาร์บอนเนต ซึ่งค่ามุมที่วัดได้จากโมเลกุลทั้ง 2 ถือว่าเป็นค่า มุมสำหรับโมเลกุลที่ปราศจากความเครียด (Unstrained หรือ Relaxed Molecules)



รูปที่ 3.1 ภาพมุมมองแบบ “Stereoscopic” ของวงแหวน โอลิโกคาร์บอเนต ขนาดเท่ากับ 2 (Dimer)



รูปที่ 3.2 ภาพโครงสร้างแบบ *trans, cis* ของสารประกอบวงแหวนโอลิโกคาร์บอนขนาด
เท่ากับ 2 (Cyclic Dimer)

ตารางที่ 3.3 สรุปค่าของมุมการบิดตัวของหมู่ฟีนิลของวงแหวนโคเมอร์จากรายงานจะเห็นว่าเปรียบเทียบมุมการบิดตัวของหมู่ฟีนิล สัมพันธ์กับมุมที่เกิดพันธะอยู่ (Torsion Angle, ϕ) เช่น พันธะคาร์บอนเนต หรือ คาร์บอน และ มุมสัมพันธ์ระหว่างวงแหวนฟีนิลทั้ง 2 ข้างของพันธะที่กระทำซึ่งกัน และ กัน (Interplanar Dihedral Angle, θ) จะพบว่า สำหรับของวงแหวนโคเมอร์ จะแตกต่างจากโมเลกุลที่อยู่ในสถานะคายตัว อย่างเห็น ได้ชัด จากผลการทดลองดังกล่าว ทำให้เชื่อได้ว่า การบิดตัวของวงแหวนฟีนิลดังกล่าว จากมุม ปกติ มีส่วนทำให้เกิดความเครียดภายในโมเลกุล (Molecular Strain) ของวงแหวนเองด้วย

ตารางที่ 3.3 มุมการบิดตัวของหมู่ฟีนิล กับ พันธะที่เกิด (ϕ) และ มุมสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟีนิล ที่อยู่ตรงข้ามกัน(θ)

สารประกอบ	Ph-O-CO-O-Ph (ϕ, θ)	Ph-C-Ph (ϕ, θ)
Theoretical	44, 44/88	48, 48/_
Diphenyl Carbonate	45, 45/90	-
DPBC	-	46, 46/_
Diphenyl Ester ^a	65.0, _/24.6	-
Cyclic Dimer	77.6, 47.3/73.3	64.7, 38.4/73.3
Cyclic Trimer	52.1, 55.8/91.4	40.9, 62.9/85.6
	60.9, 48.9/76.4	41.9, 63.7/85.6
	37.7, 40.2/70.3	53.5, 32.5/63.5

^a ข้อมูลจาก Nakanishi *et al.* [Nakanishi *et al.*, (1978)]

มุมพันธะ และ ความยาวพันธะ ของวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 ที่วิเคราะห์หาค่าได้จากเทคนิค X-ray นั้นสรุปไว้ในตารางที่ 3.4 จากผลการวิเคราะห์พบว่า ขนาดความยาวพันธะของ C-O และ C-O ของหมู่คาร์บอนเนต มีค่าใกล้เคียงกับ ค่าความพันธะ ที่รายงานไว้ในตารางที่ 3.2 สำหรับสารประกอบวงแหวนเอสเทอร์ และ วงแหวนเอสเทอร์คาร์บอนเนต เช่น เดียวกัน กับมุมพันธะของ O-C-O และ O-C-O ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงค่ามุมของโมเลกุลที่ไม่มีความเครียดภายในโมเลกุล ยกเว้นมุมระหว่างพันธะของ พันธะ C₁₉-O₃-C₁₄ ที่มีค่ามากกว่าประมาณ 2° เมื่อเทียบกับ มุมพันธะของโมเลกุลที่ไม่มีความเครียดเลย ซึ่งการที่มุมพันธะดังกล่าวมีขนาด มากกว่ามุมพันธะในโมเลกุลที่ไม่มีความเครียด เป็นผลอันเนื่องมาจากการผลักกัน อันเนื่องมาจากความเกะกะของ อะตอมไฮโดรเจนบนหมู่ฟีนิล กับ อะตอมออกซิเจน ของหมู่

คาร์บอนิล ซึ่งการที่มุมมีขนาดแตกต่างไปจาก ขนาดปกติ จึงทำให้เชื่อได้ว่ามุมดังกล่าว มีความเครียด (Angular Strained) ได้

จากผลของการวิเคราะห์โครงสร้างของ สารประกอบวงแหวนโพลิโกลคาร์บอนเนตขนาดเท่ากับ 2 ด้วยเทคนิค X-ray ทำให้เราสามารถเชื่อได้ว่า โมเลกุล ของสารประกอบวงแหวนดังกล่าว มีความเครียดภายในโมเลกุล อันเป็นผลจาก 3 ตัวแปร ได้แก่ การจัดโครงสร้างแบบ *trans, cis* ซึ่งมีพลังงานมากกว่าการจัดโครงสร้างแบบ *trans, trans* ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า มุมการบิดของวงแหวนที่นิลในโมเลกุล ที่แตกต่างไปจากมุมปกติทั่วไปของสารวงแหวนคาร์บอนเนต และ สุดท้ายได้แก่ มุมระหว่างพันธะของ C_r-O-C_r ที่มีค่ามากกว่ามุมพันธะ ดังกล่าวในโมเลกุล ที่ไม่มีความเครียด ผลทั้ง 3 ประการนี้ ทำให้โมเลกุลของสารประกอบวงแหวนโคเมอร์เกิดความเครียด และ เป็นเหตุทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน และคายพลังงานออกมา และได้ผลิตภัณฑ์เป็นโซ่ตรงของพอลิเมอร์ ที่ไม่มีความเครียดภายในโมเลกุล ในที่สุด

2.2 สารประกอบวงแหวนโพลิโกลคาร์บอนเนตขนาดเท่ากับ 3 (Cyclic Trimer)

รูปที่ 3.3 แสดงภาพ “Stereoscopic” ของวงแหวนขนาด 3 หรือ ไตรเมอร์ (Cyclic Trimer) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray อย่างที่คาดหวังไว้แต่ต้นว่า ผลึกเดี่ยวของวงแหวนดังกล่าวจะมีลักษณะของผลึกเป็น “Monoclinic-hetahemisovate” คือ รูปร่างลักษณะของผลึกจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเบนซินจำนวน 7 วง ที่อยู่ระหว่างช่องว่างของโมเลกุลของวงแหวน 2 วง โดยที่ไม่มีโมเลกุลของเบนซินเข้าไปอยู่ภายในของวงแหวนเลย จากการสังเกตพบว่า โมเลกุลของเบนซินที่อยู่ในผลึกของวงแหวนทั้ง 2 ไม่มีปฏิสัมพันธ์ใดๆ กับ โมเลกุลของวงแหวนเลย ไม่ว่าจะเป็นทางกายภาพ หรือ เคมี ก็ตาม ซึ่งเหตุผลการเข้าไปอยู่ประกอบเป็นโครงสร้างผลึกของวงแหวนขนาด 3 นี้ ไม่สามารถอธิบายได้ โดยที่ถ้าไม่มี โมเลกุลของเบนซินดังกล่าว โครงสร้างของผลึกก็ไม่สามารถอยู่กันเป็นรูปผลึกได้

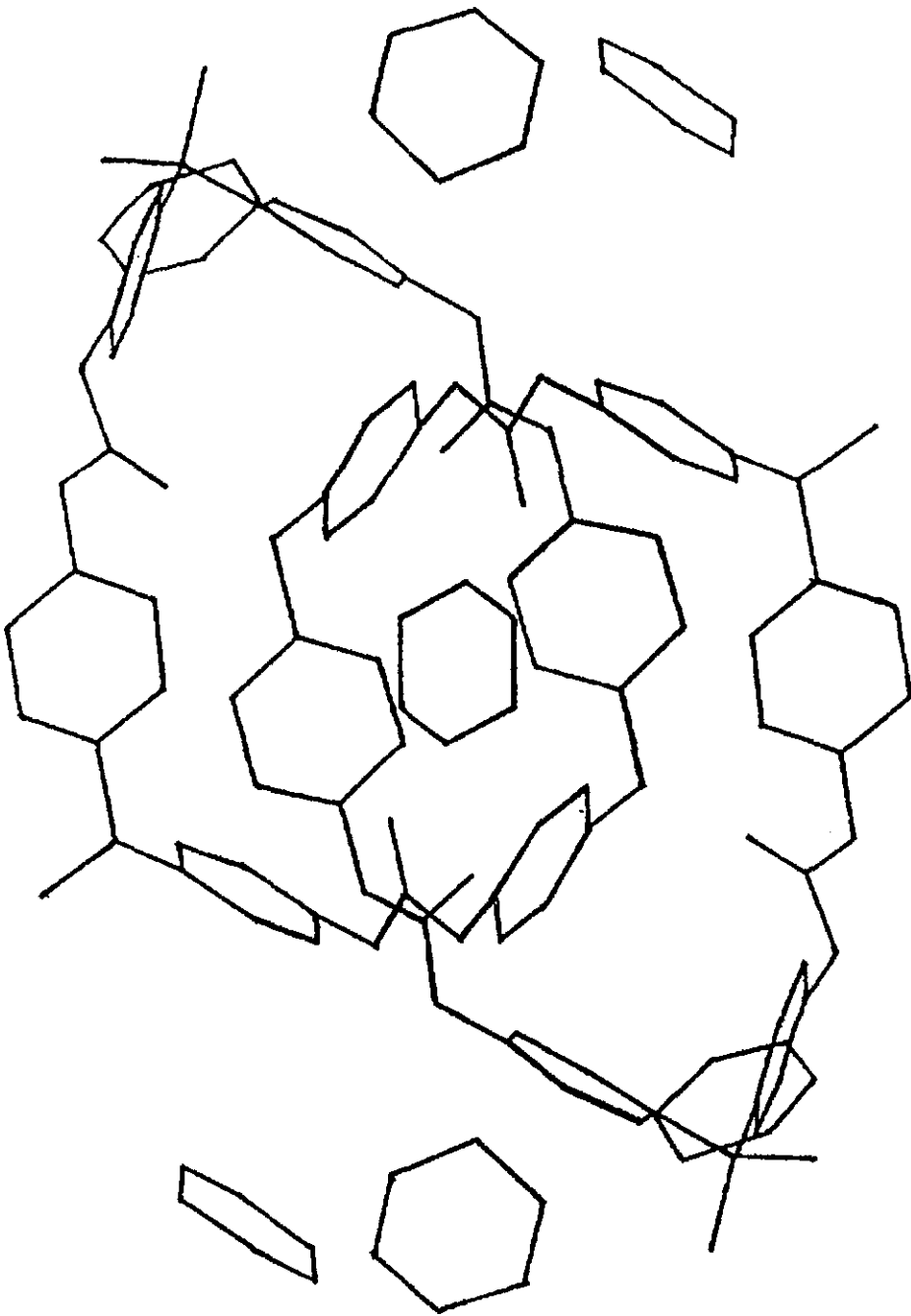
รูปที่ 3.4 แสดงโครงรูปโมเลกุลของวงแหวนขนาด 3 และ การติดฉลากตัวเลขของอะตอมต่างๆ ของโมเลกุล ซึ่งได้ผลวิเคราะห์ X-ray เป็นที่น่าแปลกใจว่าการจัดโครงรูปของวงแหวนไตรเมอร์ มีการจัดโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบ *trans, trans* เหมือนกับโซ่ตรงของพอลิคาร์บอนเนต ซึ่งต่างจากการจัดโครงสร้างของวงแหวนโคเมอร์ ที่มีการจัดโครงสร้างเป็นแบบ *trans, cis* ซึ่งจากผลที่ได้ ทำให้เรากล่าวได้ว่าโมเลกุลของวงแหวนขนาด 3 นี้ เสถียรมากกว่าวงแหวนขนาด 2 หรือ กล่าวอีกนัยหนึ่งคือวงแหวน

ขนาด 3 นี้ มีความเครียดภายในโมเลกุล อันเนื่องมาจากโครงสร้างของโมเลกุลน้อยกว่า วงแหวนไครเมอร์ ซึ่งเป็นไปได้ว่าดาวงแหวนขนาด 4 หรือ วงแหวนทรทระเมอร์ สามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray ได้ ลักษณะโครงรูปของ โมเลกุลน่าจะเป็นแบบ *trans, trans* เหมือนกับวงแหวนขนาด 3 เช่นกัน

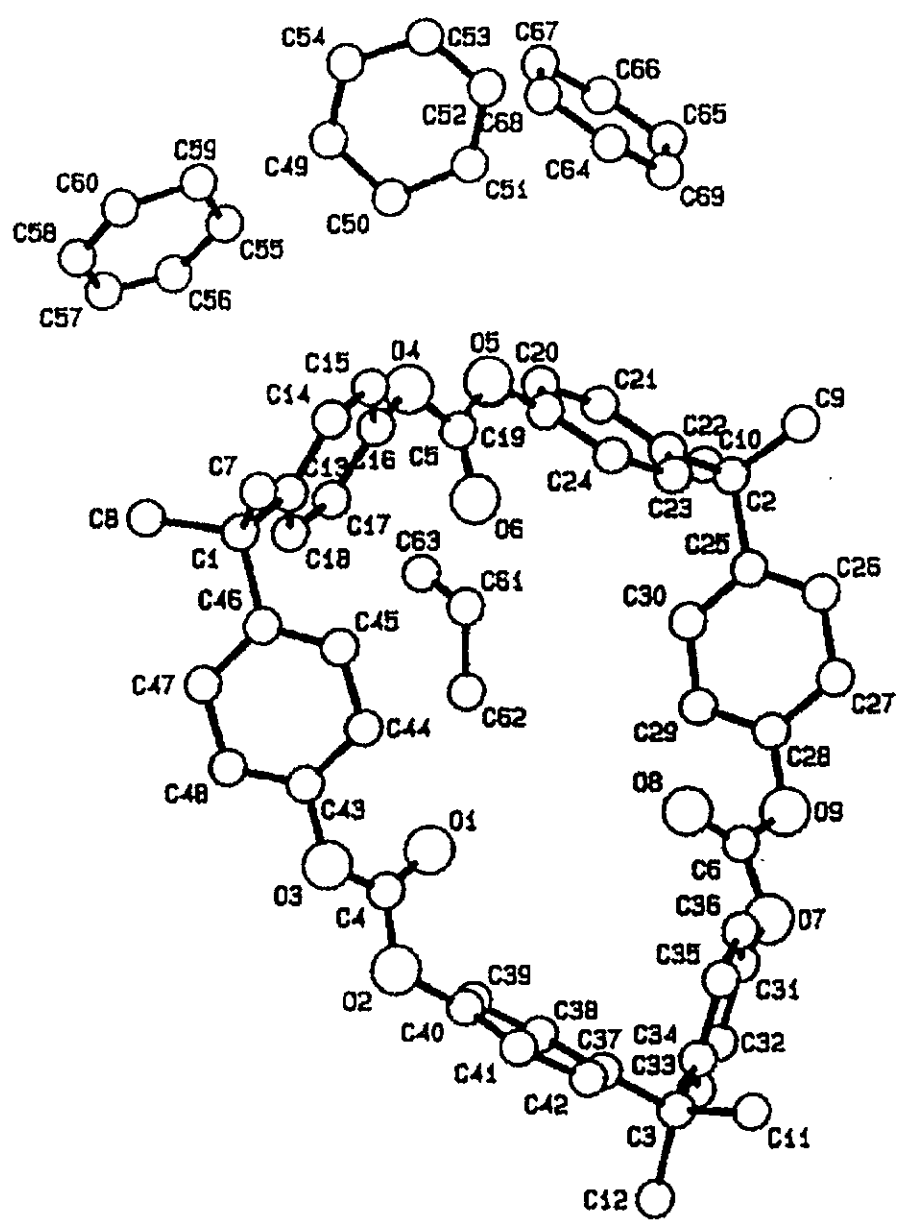
เช่นเดียวกับวงแหวนขนาด 2 สำหรับวงแหวนขนาดเท่ากับ 3 เมื่อเราพิจารณามุมของหมู่วงแหวนพีนิล ที่กระทำกับพันธะที่เกาะอยู่ (Torsion Angles, ϕ) และ มุมที่วงแหวนพีนิลทั้ง 2 ข้างกระทำซึ่งกันและกัน (Interplanar Dihedral Angles, θ) ที่สรุปในตารางที่ 3.3 และ ทำการเปรียบเทียบมุมเหล่านี้ กับมุมของโมเลกุลคล้ายกัน แต่ไม่มีความเครียดภายในโมเลกุล จะพบว่า มุมเหล่านี้ของวงแหวนไครเมอร์ มีขนาดแตกต่างจากมุมปกติ อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งความแตกต่างที่พบนี้ เป็นหลักฐานหนึ่ง que แสดงว่าโมเลกุลของวงแหวนขนาด 3 นี้ มีความเครียดภายในโมเลกุล

ตารางที่ 3.4 แสดงค่ามุมพันธะ และ ขนาดความยาวพันธะ ของวงแหวนไครเมอร์ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray จากผลการวิเคราะห์ แสดงให้เห็นว่า ขนาดความยาวพันธะของหมู่คาร์บอนเนต และ หมู่คาร์บอนที่ต่อเชื่อมวงแหวนพีนิลเข้าด้วยกัน (Isopropylidene Center) มีขนาดใกล้เคียงกับ ความยาวพันธะของสารประกอบวงแหวนเอสเทอร์ และ สารประกอบวงแหวนคาร์บอนเนตทั่วไป ที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 และ เท่ากับความยาวพันธะของ วงแหวนไครเมอร์ด้วย เช่นเดียวกับกับมุมระหว่างพันธะของ C_r-O-C , $O-C-O$ และ $O-C-O$ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงค่ามุมของ สารประกอบวงแหวนเอสเทอร์ และ สารประกอบวงแหวนคาร์บอนเนต โดยทั่วไป อีกเช่นเดียว มุมระหว่างพันธะของ C_r-O-C ก็ไม่ได้ผิดปกติไปจากมุมพันธะโดยทั่ว เหมือนที่สังเกตพบใน โมเลกุลของวงแหวนไครเมอร์ ที่ผ่านมา

จากผลที่ได้ ทำให้เราสามารถสรุปได้ว่า สำหรับโมเลกุลวงแหวนขนาด 3 หรือ วงแหวนไครเมอร์นี้ ไม่มีความเครียดภายในโมเลกุลอันเนื่องมาจากโครงรูปของโมเลกุล ไม่มีความเครียดจากมุมพันธะ และ ความยาวพันธะภายใน โมเลกุล ความเครียดของโมเลกุลเป็นผลอันเนื่องมาจากมุมการบิดของวงแหวนพีนิล เพียงอย่างเดียวเท่านั้น



รูปที่ 3.3 ภาพ "Stereoscopic" ของวงแหวน โอลิโกคาร์บอนขนาดเท่ากับ 3



รูปที่ 3.4 ภาพโครงสร้างแบบ trans, trans ของวงแหวนไตรเมอร์ จากเทคนิค X-ray

ตารางที่ 3.4 สรุปค่ามุมพันธะ และ ความยาวพันธะ ของสารประกอบวงแหวนโอลิโกคาร์บอนด์
ขนาด เท่ากับ 3 วิเคราะห์จากเทคนิค X-ray

ชนิดของพันธะ	มุมพันธะ	ความยาวพันธะ(Å)
Oxygen Ester:		
C ₄ -O ₂ -C ₄₀	116.9	1.337, 1.416
C ₄ -O ₃ -C ₄₃	117.3	1.315, 1.423
C ₅ -O ₄ -C ₁₆	119.3	1.319, 1.419
C ₅ -O ₅ -C ₁₉	120.5	1.332, 1.398
C ₆ -O ₉ -C ₂₈	119.3	1.319, 1.419
C ₆ -O ₇ -C ₃₁	119.1	1.340, 1.427
Carbon Carbonyl:		
O ₄ -C ₅ -O ₅	108.1	1.319, 1.332
O ₃ -C ₄ -O ₂	108.3	1.315, 1.337
O ₉ -C ₆ -O ₇	106.6	1.334, 1.340
Carbonyl:		
C ₆ -C ₅ -O ₄	127.2	1.198, 1.332
O ₆ -C ₅ -O ₅	124.7	_, 1.332
O ₈ -C ₆ -O ₉	126.9	1.181, 1.334
O ₈ -C ₆ -O ₇	126.6	_, 1.340
O ₁ -C ₄ -O ₃	126.0	1.178, 1.315
O ₁ -C ₄ -O ₂	125.7	_, 1.337
Tertiary Carbon:		
C ₄₆ -C ₁ -C ₁₃	108.4	1.534, 1.535
C ₂₂ -C ₂₀ -C ₂₅	107.4	1.529, 1.557
C ₃₄ -C ₃ -C ₃₇	108.6	1.523, 1.517

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

(CONCLUSION)

วงแหวนโอลิโกคาร์บอนที่มีขนาดวงแหวน 2, 3 และ 4 สามารถเตรียม และ แยกบริสุทธิ์ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ โดยการตกตะกอน ได้ จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเดี่ยวของโมเลกุลวงแหวน 2 ขนาดคือวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 หรือ ไดเมอร์ และ วงแหวนขนาดเท่ากับ 3 หรือ วงแหวนไตรเมอร์ ด้วยเทคนิค X-ray Driffractometer พบว่า ความเครียดของโมเลกุล ซึ่งเป็นสาเหตุ ที่ทำให้โมเลกุลดังกล่าว เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน แล้วได้ผลิตภัณฑ์ เป็นโซ่ตรงของพอลิเมอร์ได้ โดยที่ความเครียดภายในโมเลกุลเป็นผลมาจากการบิดมุมของหมู่วงแหวนฟีนิล และ สำหรับวงแหวนขนาดเท่ากับ 2 ความเครียดภายในโมเลกุลยังเป็นผลอันเนื่องมาจากมุมพันธะ และ ความยาวพันธะของหมู่คาร์บอน ที่เชื่อมระหว่าง วงแหวนฟีนิล ทั้งสองภายในโมเลกุลอีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

(References)

1. Brown, C.J. (1954). *Acta. Cryst.* 7. 92.
2. Schnell, H. and Bottenbruch, L. (1962). *Makromol. Chem.* 57. 1.
3. Dreyfuss, M.P. and Dreyfuss, P. (1966). *J. Polym. Sci. A-1.* 4. 2179.
4. Williams, A.D. and Flory, P.J. (1968). *J. Polym. Sci. A-2.* 54. 664.
5. Adams, J.M. and Morsi, S.E. (1976) *Acta. Cryst.* B32. 1345.
6. Dulmage, W.J., Light, W.A., Mario, S.J., Salberg, C.D., Smith, D. L. and Staudenmayer, W.J. (1978). *J. Appl. Phys.* 49(11). 5543.
7. Nakanishi, H., Ueno, K. and Sasada, Y. (1978). *Acta. Cryst.* B34. 2036.
8. Ueno, K., Nakanishi, H. and Hasegawa, K. (1978). *Acta. Cryst.* B34. 2034
9. Erma, B., Marvin, D.C., Irvin, P.A. and Flory, P.J. (1982). *Macromolecules.* 15. 664.
10. Eckert, H. and Forster, B. (1987). *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26(9). 894.
11. Bicerana, J. and Clark, H.A. (1988). *Macromolecules.* 21. 585.
12. Daly, W.H. and Poche', D. (1988). *Tetrahedron. Lett.* 29. 5859.
13. Boden, E.P., Brunelle, D.E. and Shannon, T.G. (1989). *Polym. Prep.* 30(2). 571.
14. Brunelle, D.E., Evans, T.L., Shannon, T.G., Boden, E.P., Stewart, K.R., Fontana, L.P. and Bonauto, D.K. (1989). *Polym. Prep.* 30(2). 569.
15. Coghlan, M.J. and Caley, B.A. (1989). *Tetrahedron. Lett.* 30(1). 2033.
16. Brunelle, D.J., T.G., Boden, E.P. and Shannon, T.G. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* 112. 2399.

ประวัติผู้วิจัย

BIODATA:

Date of Birth	March 24, 1967
Age	36
Place of Birth	Phare
Marriage Status	Single
Personal Profile	180 cm, 66 kg

EDUCATION:

B.Sc (Hon.), Chemistry, 1990

Department of Chemistry, Chaingmai University, Chaingmai,

Thailand(Under scholarship of *The Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST)*)

PhD., Chemistry and Chemical Technology, 1994

Dept. of Chemical Engineering, University of Bradford, UK(Under

scholarship of *The Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST)*)

EXPERIENCES:

2000	Research Fellowship, Department of Plastic Engineering, University of Leoben, Austria (<i>Granted by Thai-Austria Scholarship</i>)
1999 – present	Head of School of Polymer Engineering(<i>Acting</i>), Suranaree University of Technology
1999 – present	Company Consultant at Cobra International Co. Ltd.
1996 - present	Assistant Professor in Polymer Engineering, School of Polymer Engineering, Suranaree University of Technology

- 1994 – 1996 Lecturer in Polymer Engineering, School of Polymer Engineering, Suranaree University of Technology
- 1999 Training of the Trainer Program in *The Competency-based Economies through Formation of Enterprise*(CEFE) for Small and Medium Enterprises(SMEs)
- 1996 Visiting Scientist, Department of Chemical Technology, Technical University of Graz, **Austria**(*Granted by Thai-Austria Scholarship*)
- Study the Conductivity of the Ozone Treated Carbon Fiber
- 1995 Visiting Researcher, School of Polymer Engineering, Luleå University, **Sweden**(*Granted by The Swedish Institute*)

Research Topics Involved:

- Preliminary Study to Construct Racing Bicycle from Composite Polymers (*Financial support from National Metal and Materials Technology Center, MTEC*)
- Study of Conformation of Cyclic Carbonates Using X-ray Diffraction(*Financial support from Thai Research Council*)
- Environmental Aspect of Polystyrene Degradation(*Master Thesis for Environmental Engineering Graduate Program*)
- The Use of Polymeric Coagulant in Water Treatment(*Master Thesis for Environmental Engineering Graduate Program*)
- Feasibility Study of Using Starch as Filler for Producing the Biodegradable Injection Molded Products(*Financial support from Thai Research Council, co-researcher*)
- Preliminary Study of Using Carbonized Rice Hull as Engineering Plastics Filler(*Financial support from Thai Research Council, co-researcher*)

- Compounding of Engineering Polymer(*Financial support from Thai Research Council*)
- Resin Formulation For Windsurf and Surfboard Manufacturing(*Financial Support from Thailand Research Fund(TRF) and Cobra International Co. Ltd.*)
- Optimal Design for Manufacturing Fiber Reinforced Propeller Fans Used in Cooling Tower(*Financial Support from Thailand Research Fund(TRF) and BKK Cooling Co. Ltd.*)

PUPBLICATIONS AND AWARDS:

PhD. Thesis Title: Ring Opening Polymerisation of Cyclic Oligocarbonates

Scientific Papers:

- Solid-State Polymerisation of Cyclic Oligocarbonates, 2nd *International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*(APME'97), Orlando, Florida, 1997.(*Oral Presentation*)
- Synthesis of Bischoformate of Bisphenol A Using Solid Triphosgene, *The First Thailand Materials Science and Technology Conference*, Bangkok, 2000.(*Poster Presentation*)
- Environmental Aspect of Polystyrene Foam Degradation, *The First Thailand Materials Science and Technology Conference*, Bangkok, 2000.(*Poster Presentation*)
- Environmental Aspect of Polystyrene Foam Degradation, *The 10th Chemical Engineering and Applied Chemistry of Thailand Conference*, Bangkok, 2000.(*Oral Presentation*)
- Environmental Engineering Approach on Polystyrene Foam Degradation, *IUPAC International Conference on Green Chemistry*, Delhi, India, 2001(*Oral Presentation*)

- Comparative Study of Polystyrene Degradation in the Open-air and Artificial Weathering Exposure, *ANTEC 2002*, San Francisco, U.S.A, 2002(Oral Presentation)
- Comparative Study of Polystyrene Degradation in the Open-air and Artificial Weathering Exposure, *The Arab. J. for Sci. & Eng.*, 27, 25, (2002)
- Effect of Photo Accelerators on the Degradation of Polystyrene Foam, *Polym. Degrad. Stab.*, submitted(2003)