

การสังเคราะห์โบรอน ไดไพร์มีทีนสำหรับการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง

Synthesis of boron dipyrromethene for optoelectronic applications



โดย

นางสาวดวงจันทร์ ตันเจริญภักดีกุล รหัสนิสิต 5333075223

นางสาวทรงศนีย์ วงษ์หมื่น รหัสนิสิต 5333079823

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

เรื่อง การสังเคราะห์โพรอนไดไฟร์โรมีทีนสำหรับการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง

โดย นางสาวดวงจันทร์ ตันเจริญภักดีกุล

นางสาวทรงศนีย์ วงษ์หมื่น

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการการสอบโครงการ



..... ประธานกรรมการ

ผศ.ดร. โรจน์ฤทธิ์ โรจนธเนศ

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ

..... กรรมการ

อ.ดร. ปาริฉัตร วณลาภพัฒนา

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(.....)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วัน.....เดือน.....พ.ศ.

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์โบรอนไดไพร์โรมีทีนสำหรับการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง

ชื่อนิสิตในโครงการ 1. นางสาวดวงจันทร์ ตันเจริญภักดีกุล เลขประจำตัว 5333075223

2. นางสาวทรงศนีย์ วงษ์หมื่น เลขประจำตัว 5333079823

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.พัชณิศา ธรรมมงคลกิจ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เกี่ยวกับการสังเคราะห์ *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl) dipyrin ซึ่งทำปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน โดยเริ่มต้นด้วยปฏิกิริยารีดักชันจาก terephthalaldehyde ให้เป็น 4-(hydroxymethyl)benzaldehyde จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation กับ pyrrole และปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ hydroxylmethyl ของโบรอนไดไพร์โรมีทีน (BODIPY) ที่ได้เพื่อให้ได้เป็น BODIPY เป้าหมายโดยมีร้อยละผลได้โดยรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 6 จากการศึกษาคณสมบัติทางแสงเบื้องต้นพบว่า สารประกอบ BODIPY เป้าหมายมีค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนและคายแสงมากกว่าอนุพันธ์ BODIPY ที่มีหมู่แทนที่เป็น phenyl เล็กน้อย สารประกอบ BODIPY เป้าหมายนี้มีหมู่ formyl ซึ่งมีความว่องไว สามารถนำไปต่อกับโครโมฟอร์อื่นๆ ได้หลากหลายชนิดเพื่อเตรียมสารประกอบสำหรับการประยุกต์ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงต่อไปในอนาคต

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Title Synthesis of boron dipyrromethene for optoelectronic applications

Student name 1. Duangchan Tuncharoenpakdeekhun ID 5333075223

2. Tudsanee Vongmuen ID 5333079823

Advisor Asst. Professor Dr. Patchanita Thamyongkit

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2014

Abstract

This project focuses on three-step synthesis of *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl) dipyrin, including reduction of terephthalaldehyde to 4-(hydroxymethyl)benzaldehyde, acid-catalyzed condensation of the latter with pyrrole, and oxidation of the hydroxymethyl group of the resulting boron dipyrromethene (BODIPY) to obtain the target BODIPY in 6 % overall yield. According to the preliminary investigation for photophysical properties, the target BODIPY exhibited slight red-shift of its absorption and emission maxima compared with the benchmark *meso*-phenyl-substituted one. Due to its reactive formyl group, the target BODIPY should be able to link to various chromophores in order to prepare several compounds for optoelectronic applications in the future.

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้เกิดขึ้นจากความช่วยเหลือจากหลายๆ ฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาในโครงการนี้ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา ตลอดจนความช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โรจน์ฤทธิ์ โรจนธเนศ และอาจารย์ ดร. ปาริฉัตร วณลาภพัฒนาซึ่งเป็นกรรมการที่กรุณาสละเวลาในการตรวจทานแก้ไขรายงานในครั้งนี้

ขอขอบคุณ พี่นิตปริญาโทและปริญาเอก ภาควิชาเคมี สำหรับความช่วยเหลือและให้คำแนะนำเกี่ยวกับเทคนิคในการทดลองต่างๆ

นอกจากนี้ขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2556 รวมทั้งภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องสถานที่เครื่องมือและเครื่องใช้รวมทั้งอุปกรณ์ต่างๆ



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญแผนภาพ	ช
สารบัญรูปภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	3
1.2.1 กฎการดูดกลืนแสง	3
1.2.2 Jablonski diagram	4
1.2.3 การสังเคราะห์ BODIPY จากฟิโรล	5
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	8
1.5 ขอบเขตของการวิจัย	8
1.6 ประโยชน์ที่จะได้จากงานวิจัย	9
บทที่ 2 วิธีการทดลองและผลการทดลอง	
2.1 เครื่องมือ, อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	10
2.1.1 เครื่องมือ	10
2.1.2 อุปกรณ์	10



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 สารเคมี	11
2.3 วิธีการทดลอง	12
2.3.1 ปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation ของสาร 17	12
2.3.2 ปฏิกิริยารีดักชัน	13
2.3.3 ปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation ของ BODIPY 1	13
2.3.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน	14
2.3.5 การสังเคราะห์ <i>N,N'</i> -difluoroboryl-5-phenyl dipyrin	15
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์สารประกอบ dipyrromethane	17
3.2 การสังเคราะห์ <i>N,N'</i> -difluoroboryl-5-(4-formylphenyl) dipyrin	18
3.3 การสังเคราะห์ <i>N,N'</i> -difluoroboryl-5-phenyl dipyrin	19
3.4 การวิเคราะห์ผลทางสเปกโตรสโกปี	20
3.5 สมบัติทางกายภาพเชิงแสง	23
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	27
เอกสารอ้างอิง	28
ภาคผนวก	31
ประวัติผู้วิจัย	39

สารบัญแผนภาพ

	หน้า
แผนภาพที่ 1.1 วิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ BODIPY	5
แผนภาพที่ 1.2 การสังเคราะห์ BODIPY 6	6
แผนภาพที่ 1.3 การสังเคราะห์ BODIPY 1	6
แผนภาพที่ 1.4 การสังเคราะห์ BODIPY 14	7
แผนภาพที่ 1.5 การสังเคราะห์สารประกอบ dipyrromethane 17	8
แผนภาพที่ 1.6 การสังเคราะห์ BODIPY 5	8
แผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์ BODIPY 2	17
แผนภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์ BODIPY 1	18
แผนภาพที่ 3.3 การสังเคราะห์ BODIPY 2	19

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์	2
รูปที่ 1.2 โครงสร้างของ BODIPY 1	2
รูปที่ 1.3 ความเข้มแสงเมื่อผ่านสารตัวกลาง	2
รูปที่ 1.4 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต	3
รูปที่ 1.5 Jablonski diagram	5
รูปที่ 3.1 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของสาร 18	20
รูปที่ 3.2 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของสาร BODIPY 21	21
รูปที่ 3.3 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของสาร 1	22
รูปที่ 3.4 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของ BODIPY 2	23
รูปที่ 3.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสง- ของสาร BODIPY ทั้ง 3 ชนิด	24
รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มขึ้นและค่าการดูดกลืนแสงของ BODIPY 1	24
รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มขึ้นและค่าการดูดกลืนแสงของ BODIPY 2	25
รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าความเข้มของการคายแสง- ของ BODIPY ทั้ง 3 ชนิด	25
รูปที่ A-1 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร BODIPY 2	32

รูปที่ A-2 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 18	33
รูปที่ A-3 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร BODIPY 21	34
รูปที่ A-4 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสาร BODIPY 21	35
รูปที่ A-5 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร BODIPY 1	36
รูปที่ A-6 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสาร BODIPY 1	37
รูปที่ A-7 Mass spectrum ของ BODIPY 1	38



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

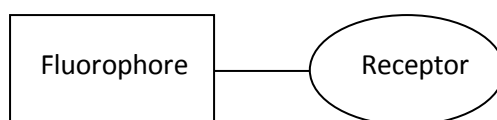
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

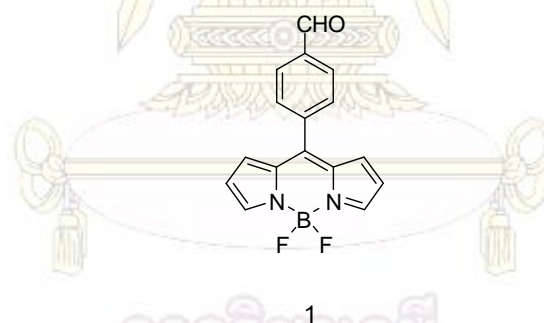
ในปัจจุบันมนุษย์มีโอกาสดำรับสารเคมีและโลหะหนักตกค้างจากในอาหาร แหล่งน้ำ และอากาศ ซึ่งสารเคมีและโลหะหนักเหล่านี้หากได้รับเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่มากเกินไปอาจทำให้เป็นอันตรายต่อสุขภาพ เช่น ไชยาไนต์ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบโลหะ หากได้รับในปริมาณมากจะทำให้เกิดอาการหัวใจเต้นเร็วผิดปกติ ขาดสติ และอาจเสียชีวิต¹ นอกจากนี้พบว่าตะกั่วเป็นสารที่นำมาใช้ในกิจการอุตสาหกรรมทำสี ทำแบตเตอรี่ หมึกพิมพ์ และยาฆ่าแมลง การได้รับเข้าสู่ร่างกายในปริมาณมากเกินไปจะทำให้มีโอกาสมีความผิดปกติทางร่างกาย เช่น เป็นอัมพาต ไตวายและมะเร็ง เป็นต้น² ดังนั้นหากสามารถตรวจสอบได้ว่าอาหาร น้ำ และอากาศที่ได้รับมีสารเคมีและโลหะหนักปนเปื้อนในปริมาณที่เป็นอันตราย จะสามารถลดความเสี่ยงที่จะเกิดโรคและอันตรายจากสารเคมีและโลหะหนักเหล่านั้นได้ โดยวิธีการที่ใช้ในการตรวจสอบสารปนเปื้อนต่าง ๆ นั้นมีอยู่หลากหลายวิธี เช่น การไทเทรตซึ่งเป็นวิธีที่มีขีดจำกัดในการตรวจวัดไม่ต่ำมากพอที่จะใช้ในการตรวจวัดหาสารปริมาณน้อยๆ ได้ หรือการใช้เครื่องมืออย่าง atomic absorption spectrophotometer ก็เป็นวิธีที่จำเป็นต้องใช้ผู้ที่มีความรู้ในการใช้เครื่องมือเป็นอย่างดี อีกทั้งยังไม่สามารถนำไปใช้ปฏิบัติการนอกสถานที่ได้จากข้อบกพร่องของวิธีที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันจึงมีความต้องการที่จะคิดค้นวิธีใหม่ๆ ขึ้นมาทดแทน³

ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เป็นเทคนิคตรวจวัดใหม่ที่ได้รับการนิยมนำขึ้นเพื่อทดแทนวิธีการตรวจวัดเดิมๆ เนื่องจากฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เป็นวิธีการที่มีความจำเพาะและความไวต่อการตรวจวัดสูง อีกทั้งเป็นวิธีการที่มีขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำซึ่งทำให้สามารถใช้ตรวจวัดสารที่มีปริมาณน้อยๆได้ และยังสามารถนำไปใช้ตรวจหาปริมาณสารในเซลล์สิ่งมีชีวิตได้โดยไม่สร้างความเสียหายกับเซลล์ ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์จะประกอบขึ้นจาก 2 ส่วนได้แก่ ส่วนที่ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์และส่วนที่จับกับสารที่ต้องการตรวจวัด ซึ่งสารที่สามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์นั้นก็มีอยู่หลายชนิดดังแสดงในรูปที่ 1.1⁴



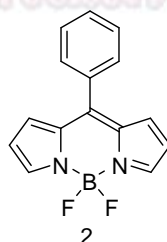
รูปที่ 1.1 แสดงส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์

โบรอน-ไดไพร์โรมีทีน (Boron-dipyrromethene, BODIPY) และอนุพันธ์ เป็นกลุ่มสารประกอบที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง สามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนต์ได้ เนื่องจากมีความคงทนทางกายภาพ และมีสมบัติเชิงแสงและเชิงเคมีไฟฟ้าที่ดี โดยอนุพันธ์ BODIPY ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นและนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เช่น สีย้อมฟลูออเรสเซนต์,³ คีโมเซนเซอร์,^{5,6} ระบบเก็บเกี่ยวแสง (light harvesting system)⁷ และโฟโตไดนามิกเทอราปี (photodynamic therapy, PDT)⁸ เป็นต้น การปรับเปลี่ยนโครงสร้างของ BODIPY โดยส่วนมากมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาในเรื่องของการขยาย/ปรับช่วงการดูดกลืนแสงและค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงการเพิ่มประสิทธิภาพในการคายแสง โดยจะมีการปรับเปลี่ยนหมู่แทนที่บนวงไพร์โรล ที่ตำแหน่งมีโซและตำแหน่งบนโบรอนอะตอม^{9,10} ซึ่งจะเห็นได้ว่าโครงสร้างของ BODIPY สามารถปรับเปลี่ยนได้ตามลักษณะการใช้งาน มีโครงสร้างได้หลายรูปแบบ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์ *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl)dipyrrin (1) ซึ่งหมู่ formyl มีความว่องไวสามารถไปต่อกับโครโมฟอร์ (chromophore) อื่นๆ ได้หลากหลายและมีความเหมาะสมที่จะนำไปศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงต่อไป โครงสร้างของ BODIPY 1 แสดงดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 โครงสร้างของ BODIPY 1

นอกจากนี้งานวิจัยยังได้สังเคราะห์ *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-phenylphenyl)dipyrrin (2) เพื่อใช้เปรียบเทียบสมบัติเชิงแสง โครงสร้างของ BODIPY 2 แสดงดังรูปที่ 1.3

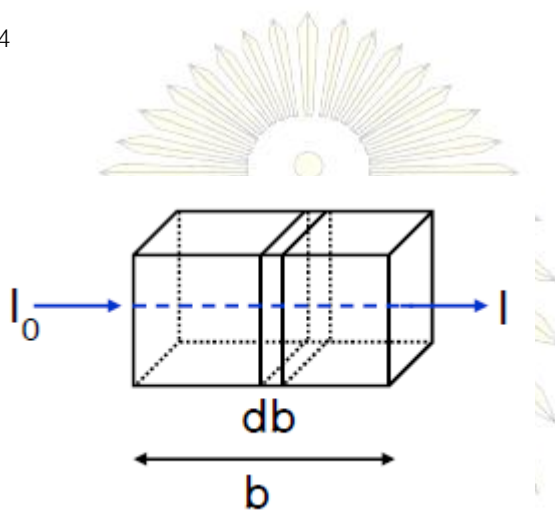


รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ BODIPY 2

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 กฎการดูดกลืนแสง¹¹

กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law): “แสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มแสง แต่จะขึ้นอยู่กับความหนาของตัวกลาง” ดังนั้นตัวกลางชนิดเดียวกันที่มีความหนาเท่ากัน จะดูดกลืนพลังงานแสงได้เท่ากัน รูปความเข้มเมื่อแสงผ่านตัวกลาง แสดงดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต

I_0 คือ ความเข้มแสงเมื่อเริ่มตกกระทบสาร ($b=0$)

I คือ ความเข้มแสงหลังผ่านสารตัวกลาง

b คือ ความหนาของตัวกลาง

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของตัวกลางและการดูดกลืนแสงเป็นดังสมการ

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2.303} b$$

เมื่อ k คือ ค่าคงตัวปฏิกิริยา (proportional constant)

กฎของเบียร์ (Beer's law) กล่าวไว้ว่า “อัตราการลดลงของความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย” ในขณะที่กฎของเบียร์-แลมเบิร์ตกล่าวในลักษณะที่ความเข้มข้นของแสงที่ถูกดูดกลืน ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความหนาของสารละลายตัวกลาง

เมื่อเราวัดการดูดกลืนแสงของสารละลาย ปริมาณความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มของสารละลายและความหนาของสารละลายที่ลำแสงต้องผ่าน จึงจำเป็นต้องรวมกฎของเบียร์และกฎของแลมเบิร์ต เรียกว่า กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

ค่าการส่องผ่านของแสง (transmittance, T): $T = \frac{I_0}{I}$

$$\text{จะได้ } A = -\log \frac{I_0}{I} = -\log T$$

$$T = \frac{I_0}{I}, \%T = \frac{I_0}{I} \times 100$$

$$\text{จะได้ } A = -\log \frac{I_0}{I} = -\log T$$

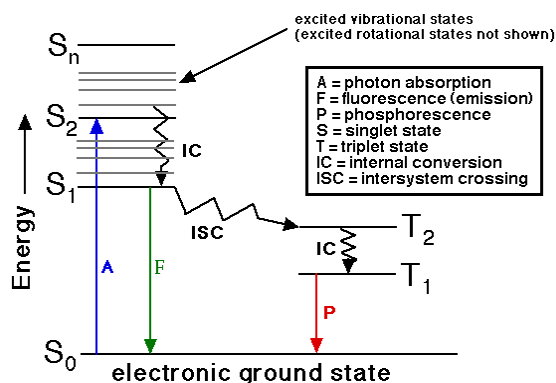
A คือ ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance)

ϵ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (molar absorptivity) หน่วย $\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$

C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ หรือ mol L^{-1} หรือ molar

1.2.2 Jablonski diagram¹²

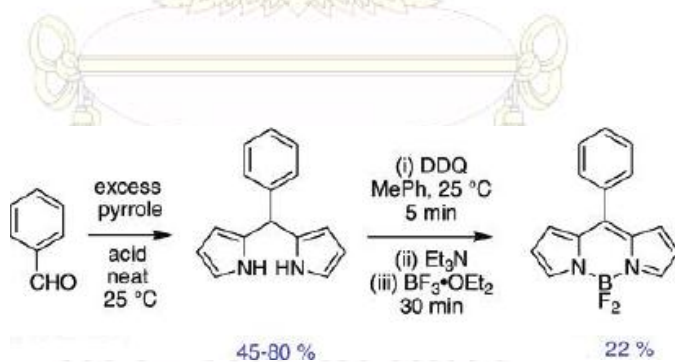
เมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงฉายแสง อิเล็กตรอนจากสถานะพื้น (S_0) จะถูกกระตุ้นไปยังชั้น excited state (S_1, S_2) ซึ่งมีพลังงานสูงขึ้น การที่อิเล็กตรอนจะขึ้นไปในชั้น S_1 หรือ S_2 นั้น ขึ้นอยู่กับค่าการดูดกลืนพลังงานของโมเลกุล กระบวนการนี้เกิดขึ้นเร็วมาก ขณะที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น จะเกิดการ vibrational relaxation (VR) คือ อิเล็กตรอนจะมีพลังงานในรูปแบบของพลังงานจลน์ จากนั้นอิเล็กตรอนจะกลับมาที่สถานะพื้นและคายแสงออกมาเรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ต่อมา เกิดการ forbidden transition เกิดขึ้นเมื่อความแตกต่างของระดับพลังงานของ singlet และ triplet มีค่าใกล้เคียงกัน อิเล็กตรอนเกิดการแปลง spin multiplicity จาก excited singlet state (S_1) ไปเป็น excited triplet state (T_1) จากนั้นอิเล็กตรอนจากชั้น T_1 จะตกกลับมาที่ชั้น singlet ground state (S_0) เรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่า ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) ซึ่งกระบวนการนี้จะมีช่วงชีวิตที่ค่อนข้างยาวนานประมาณ 10^{-4} วินาทีถึง 1 นาที



รูปที่ 1.5 Jablonski diagram

1.2.3 การสังเคราะห์ boron-dipyrrolemethene จากพิริโรล¹³

boron-dipyrrolemethene หรือ BODIPY มีชื่อทาง IUPAC คือ 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene สังเคราะห์ได้โดยทำปฏิกิริยา acid catalyzed condensation ระหว่าง aromatic aldehydes กับ pyrrole ที่อุณหภูมิห้องจะได้ dipyrrolemethanes intermediate จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยา oxidation ทำปฏิกิริยากับ DDQ (2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) หรือ *p*-chloranil เพื่อให้ได้เป็น dipyrin จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับ boron trifluoride etherate เพื่อให้เกิด borondifluoride complex หรือ BODIPY ดังแสดงแผนภาพที่ 1.1

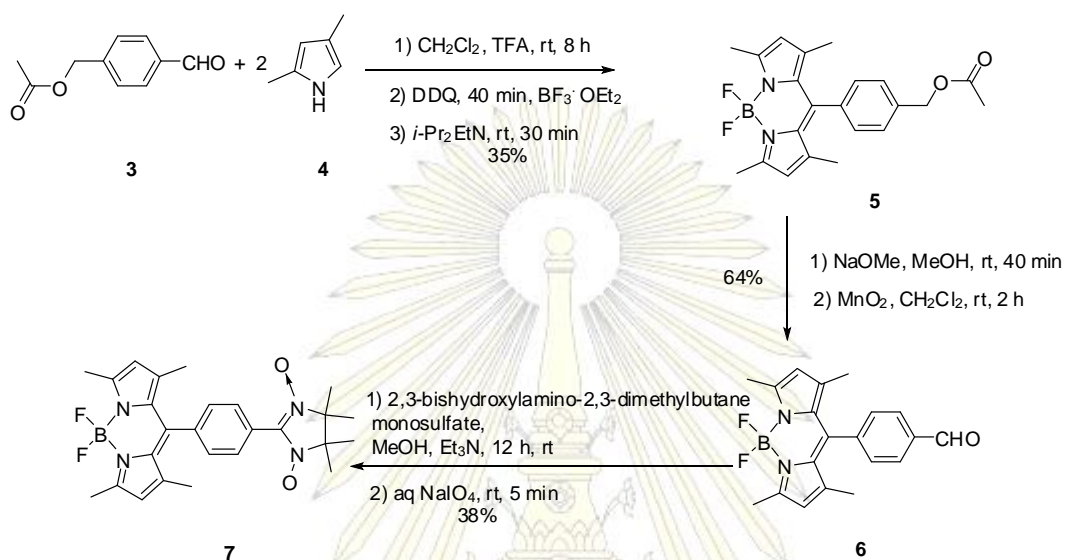


แผนภาพที่ 1.1 วิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ BODIPY 2

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

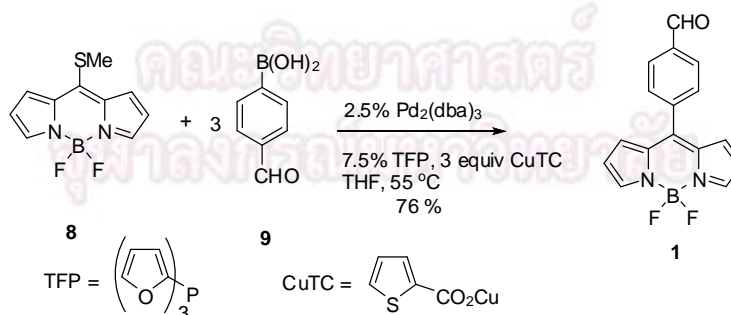
ในปี 2006 Kálai และคณะ¹⁴ ได้ทำปฏิกิริยาระหว่าง 4-acetoxy-methyl benzaldehyde 2 ที่มีกรปกป้องกัน formyl ด้วยหมู่ acetoxy methyl และ pyrrole 4 โดยมี Trifluoroethanoic acid (TFA) เป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยา หลังจากนั้น deprotect aldehyde โดยใช้ MnO_2 ได้เป็นสาร BODIPY 6 ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อกับ nitronylnitroxide ได้ BODIPY 7 ที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 500 นาโนเมตร สามารถนำไปใช้เป็นสารรีดอกซ์เซนเซอร์ (redox sensor reagent) ได้ดังแสดงแผนภาพที่ 1.2



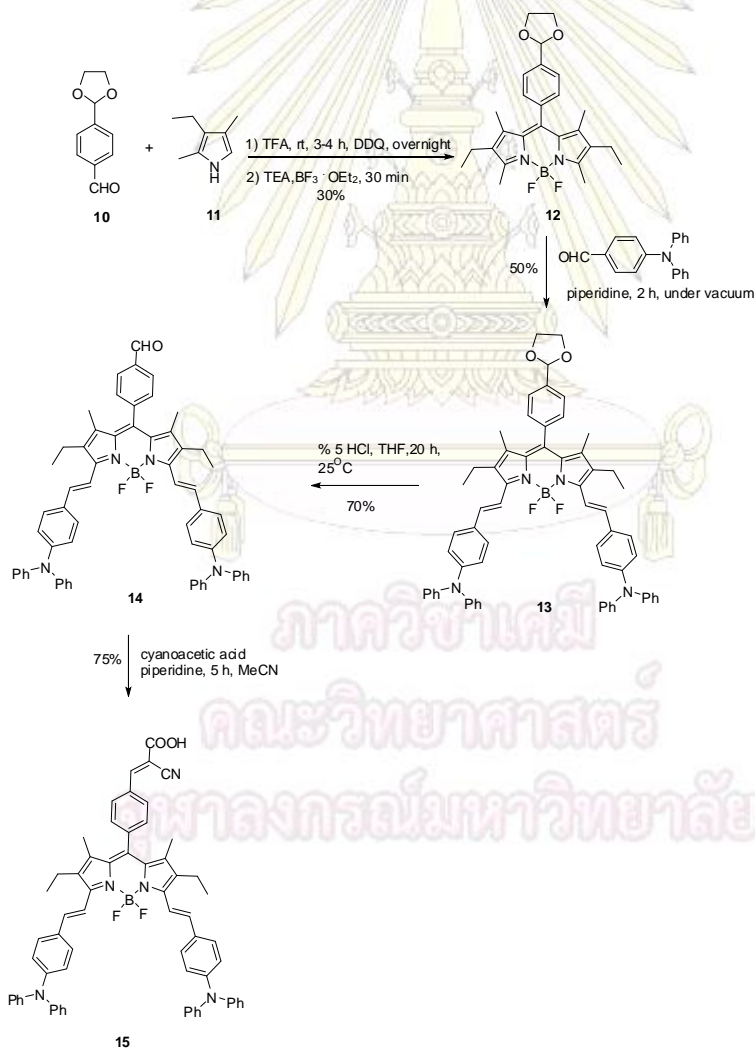
แผนภาพที่ 1.2 การสังเคราะห์ BODIPY 6 โดยวิธีของ Kálai และคณะ

ในปี 2007 Cabrera และคณะ¹⁵ ได้สังเคราะห์ BODIPY 1 โดยเริ่มจาก 8-thiomethylbodipy (8) และ 4-formylphenylboronic acid (9) เป็นสารตั้งต้น ผ่านปฏิกิริยา Liebeskind-Srögl cross-coupling ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ภายใต้สภาวะที่เป็นกลาง พบว่าได้ร้อยละผลได้เท่ากับ 76 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงแผนภาพที่ 1.3



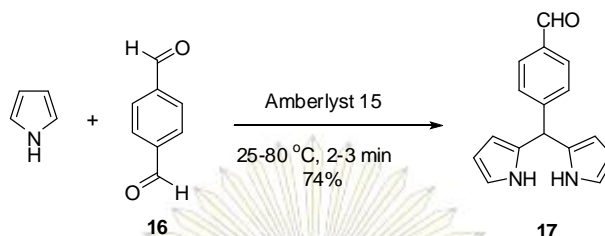
แผนภาพที่ 1.3 การสังเคราะห์ BODIPY 1 โดยวิธีของ Cabrera และคณะ

ในปี 2008 Erten-Ela และคณะ¹⁶ ได้สังเคราะห์ BODIPY 12 โดยใช้ 4-dioxolanylbenzaldehyde (10) ที่มีการปกป้องหมู่ formyl 1 ตำแหน่งด้วย ethyleneglycol และ 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole (11) เป็นสารตั้งต้นโดยใช้กรด TFA ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและนำสาร BODIPY 12 ไปทำปฏิกิริยาต่อกับ *N,N*-diphenylaminobenzaldehyde หลังจากนั้นเปลี่ยนหมู่ ketal เป็นหมู่ formyl ด้วย 5% HCl และ THF นำ BODIPY 13 ที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับ cyanoacetic acid ได้เป็น BODIPY 15 ที่ให้ broad adsorption peak ที่ประมาณ 700 นาโนเมตร และค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับ $69500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ โดยเมื่อนำมาเตรียมเป็นเซลล์สุริยะชนิดสีย้อมไวแสงพบว่า เซลล์ดังกล่าวให้ประสิทธิภาพสูงถึง 22 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงแผนภาพที่ 1.4



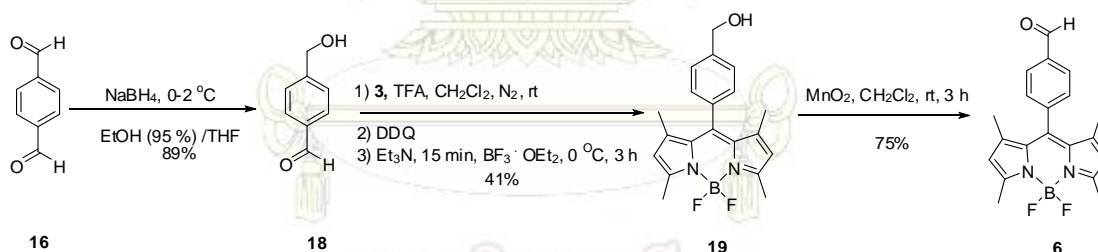
แผนภาพที่ 1.4 การสังเคราะห์ BODIPY 14 โดยวิธีของ Erten-Ela และคณะ

ในปี 2011 Singh K. และคณะ¹⁷ ได้ใช้ปฏิกิริยาระหว่าง pyrrole และ terephthalaldehyde (16) เพื่อสังเคราะห์ 4-formylphenyl-di(1H-pyrrol-2yl)methane (17) โดยใช้ Amberlyst 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าได้ร้อยละผลได้เท่ากับ 74 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงแผนภาพที่ 1.5



แผนภาพที่ 1.5 การสังเคราะห์สารประกอบ dipyrromethane 17 โดยวิธีของ Singh K. และคณะ

ในปี 2011 Yue Y. และคณะ¹⁸ ได้ทำการสังเคราะห์ BODIPY 6 โดยเริ่มจาก terephthalaldehyde (16) ที่มีการเปลี่ยนหมู่ formyl เป็น hydroxymethyl โดยปฏิกิริยารีดักชันด้วย NaBH_4 และทำปฏิกิริยากับ pyrrole (3) โดยใช้ TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นเปลี่ยนหมู่ hydroxymethyl กลับเป็นหมู่ aldehyde ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ MnO_2 เพื่อนำไปใช้ในการตรวจจับ homocysteine (Hey) และ cysteine (Cys) เมื่อทดสอบสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของ BODIPY 6 จะให้ค่าการคายแสงในช่วง 513 nm ขึ้นไปดังแสดงแผนภาพที่ 1.6



แผนภาพที่ 1.6 การสังเคราะห์ BODIPY 6 โดยวิธีของ Yue Y. และคณะ

1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อสังเคราะห์ *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl)dipyrrin (1) และ *N,N'*-difluoroboryl-5-phenyl dipyrin (2) พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ได้และศึกษาสมบัติทางแสงเบื้องต้นเพื่อนำไปศึกษาความเป็นไปได้ในการต่อกับโครโมฟอร์ชนิดอื่น

1.5 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ BODIPY 1 และ 2 โดยใช้ปฏิกิริยา acid-catalysed condensation สำหรับ BODIPY 1 การสังเคราะห์ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน คือ รีดักชันจาก terephthalaldehyde ให้เป็น

4-(hydroxymethyl)benzaldehyde, acid-catalysed condensation โดยวิธีการสังเคราะห์จากงานวิจัยของ Yue Y. และคณะ¹⁷ ตามด้วยออกซิเดชันด้วย PCC โดยวิธีการสังเคราะห์จากงานวิจัยของ Matsumoto T.¹⁹ การพิสูจน์เอกลักษณ์ทำด้วยเทคนิค Proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) , Carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR), และ mass spectrometry รวมทั้งศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงด้วยเทคนิค UV-Vis และ fluorescence spectrophotometry

1.6 ประโยชน์ที่จะได้จากงานวิจัย

ได้สารประกอบ BODIPY1 สำหรับการนำไปต่อกับ chromophore ชนิดต่างๆ ต่อไป



บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ, อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องมือ

สารเคมีซื้อและใช้โดยไม่ได้ทำให้บริสุทธิ์ สารประกอบที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาวัดด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม (CHCl_3) ที่ 400 เมกะเฮิร์ตซ์ และ 100 เมกะเฮิร์ตซ์ ตามลำดับ (Varian Company, USA) ค่า chemical shift (δ) รายงานเป็น parts per million (ppm) โดยมีค่า CHCl_3 ขึ้นที่ 7.26 ppm และ 77.0 ppm สำหรับ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ตามลำดับ ค่า Coupling constant (J) รายงานในหน่วย Hertz (Hz) mass spectra ได้มาจาก high resolution electron spray ionization mass spectrometry (HR-ESI-MS) และ matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) mass spectrometry โดยใช้ dithranol เป็น matrix UV-visible Spectrophotometry วัดในโทลูอีนด้วยเครื่อง Hewlett-Packard 8453 spectrophotometer ค่า molar absorptivity (ϵ) รายงานในหน่วย $\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ Emission spectrophotometry วัดในโทลูอีนด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS45 luminescence spectrometer

2.1.2 อุปกรณ์

2.1.2.1 Magnetic bar

2.1.2.2 Clamp และขาตั้ง

2.1.2.3 คอลัมน์

2.1.2.4 หลอดทดลอง

2.1.2.5 เทอร์โมมิเตอร์

2.1.2.6 กรวยแก้ว

2.1.2.7 หลอดหยดสาร

2.1.2.8 Spatula

2.1.2.9 กระจกนาฬิกา

2.1.2.10 Forcep

2.1.2.11 ไมโครปิเปต ขนาด 1000 ไมโครลิตร

2.1.2.12 ปีกเกอร์ขนาด 50,100 และ 600 มิลลิลิตร

2.1.2.13 กระบอกตวงขนาด 10 และ 500 มิลลิลิตร

2.1.2.13 ขวดรูปชมพู่ขนาด 50, 125, 500 มิลลิลิตร

2.1.2.14 แผ่น Thin Layer Chromatography (TLC)

2.1.2.15 ขวดก้นกลมขนาด 100, 250 และ 500 มิลลิลิตร

2.2 สารเคมี

2.2.1 Boron trifluoride diethyl etherate ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Merck Schuchardt OHG, Germany)

2.2.2 Concentrated Hydrochloric acid (HCl, บริษัท Merck KGaA, Germany)

2.2.3 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, AR grade , บริษัท sigma- aldrich, USA)

2.2.4 Dichloromethane (CH_2Cl_2 , commercial grade)

2.2.5 Deuterated chloroform (CDCl_3)

2.2.6 Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, บริษัท Merck KGaA, Germany)

2.2.7 Ethyl Acetate (EtOAc, commercial grade)

2.2.8 Hexanes (C_6H_{14} , commercial grade)

2.2.9 Magnesium sulfate (MgSO_4 , บริษัท Panreac Quimica S.L.U, E.U.)

2.2.10 Pyridiniumchlorochromate (PCC)

2.2.11 Pyrrole (AR grade, บริษัท sigma-aldrich, USA)

2.2.12 Silica gel (บริษัท Merck KGaA, Germany)

2.2.13 Sodiumborohydride (NaBH_4)

2.2.14 Sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3 , AR grade, บริษัท sigma-aldrich, USA)

2.2.15 Terephthalaldehyde (AR grade, บริษัท sigma-aldrich, USA)

2.2.16 Tetrahydrofuran (THF, บริษัท RCI.Labscan limited)

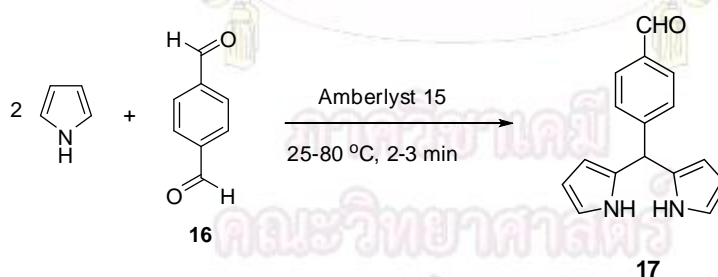
2.2.17 Trifluoroacetic acid (CF_3COOH , AR grade, บริษัท sigma-aldrich, USA)

2.2.18 Triethylamine (TEA, AR grade, บริษัท sigma-aldrich, USA)

2.2.19 Toluene (C_7H_8 , AR grade, บริษัท CARLO ERBA reagents)

2.2.20 Deionized water

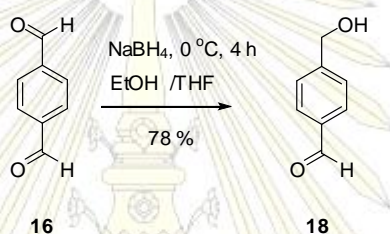
2.3 วิธีการทดลอง



2.3.1 ปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation ระหว่าง pyrrole และ benzaldehyde (16)

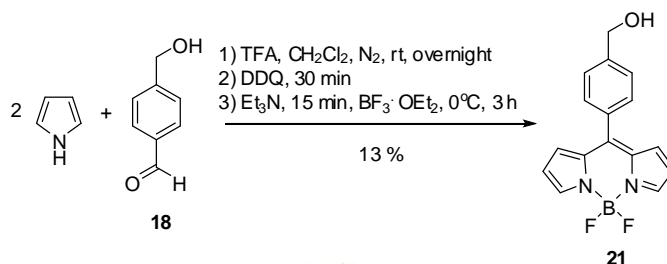
ตามการสังเคราะห์โดยวิธีการที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้¹² นำ pyrrole (0.890 g, 6.54 mmol) และ สาร 16 (0.910 mL, 13.1 mmol) มาละลายใน Deoxygenated CH_2Cl_2 (196 mL) จากนั้นเติม Amberlyst 15 (0.0654 mL, 0.854 mmol) ภายใต้ภาวะไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 25-80 °C และคน 2-3 นาที จากการทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสคงที่และใช้ Hexanes : Ethyl acetate (1:2) เป็นเฟสเคลื่อนที่ได้ พบว่านอกจากปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์รวมมากมายหลายชนิดแล้วยังไม่พบผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในส่วนที่แยกได้ในปริมาณที่มีนัยสำคัญ จึงเปลี่ยนวิธีสังเคราะห์ตามแนวคิดของวิธีสังเคราะห์ตามแนวคิดของ Yue Y. และคณะ¹⁷ ต่อไป

2.3.2 ปฏิกิริยารีดักชันจาก terephthalaldehyde (16) ให้เป็น 4-(hydroxymethyl)benzaldehyde (18)



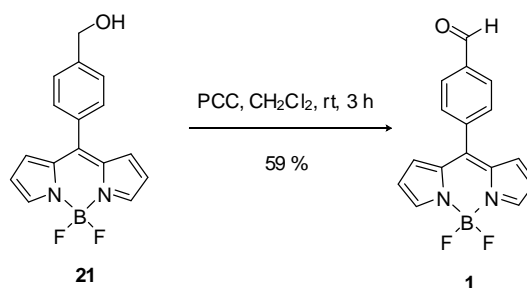
ตามการสังเคราะห์โดยวิธีการที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้¹² นำสาร terephthalaldehyde (5.01g, 37.3 mmol) มาละลายในตัวทำละลาย EtOH (70 mL) และ THF (100 mL) หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปภายใต้ อุณหภูมิ -5 องศาเซลเซียส จนเกิดตะกอนสีเหลือง ต่อมาค่อยๆ เติม NaBH_4 (0.35 g, 9.25 mmol) ลงใน สารละลายดังกล่าวเป็นเวลา 30 นาทีและคนต่อที่อุณหภูมิต้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เติม NaBH_4 เพิ่มอีก (0.171 g, 4.63 mmol) ต่อที่อุณหภูมิต้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เช็ค TLC ให้จุดสารตั้งต้นหายไป จากนั้นนำสารละลายเป็นสี เขียวซีม้ำที่ได้ มาทำให้เป็นกลางด้วย 2 M HCl จนได้ pH 5 หลังจากการกำจัดตัวทำละลาย นำสารที่ได้มาเติมน้ำ (100 mL) และสกัดด้วย EtOAc จากนั้นนำสารละลายอินทรีย์ให้แห้งโดยเติม MgSO_4 แล้วกรอง MgSO_4 ออก จากนั้นระเหยตัวทำละลาย จนได้สารมีลักษณะคล้ายน้ำมันสีเหลือง จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี โดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสคงที่และใช้ Hexanes : Ethylacetate (4:1) เป็นเฟสเคลื่อนที่ ปฏิกิริยานี้ ได้สาร 18 มีลักษณะเป็นสารคล้ายน้ำมันสีเหลือง (3.94 g, 78%) ; $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} 9.87 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 3.70 (br, 1H) (รูปที่ A-2) ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยวิธีทางสเปกโตรสโกปี สอดคล้องกับผลที่ได้รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง

2.3.3 ปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation ระหว่าง pyrrole และ 4-hydroxybenzaldehyde (18)



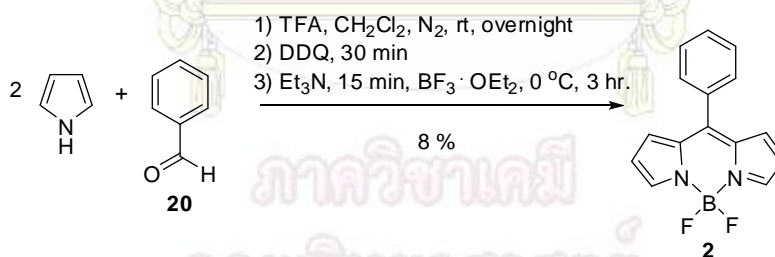
ตามการสังเคราะห์โดยวิธีการที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้¹² นำ 4-hydroxybenzaldehyde (0.890 g, 6.54 mmol) และ pyrrole (0.910 mL, 13.1 mmol) มาละลายใน Deoxygenated CH₂Cl₂ (196 mL) จากนั้นเติม TFA (0.0654 mL, 0.854 mmol) ภายใต้ภาวะไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้องและคนต่อข้ามคืน ต่อมาเติม DDQ (1.48 g, 6.54 mmol) ลงในสารละลายผสมและคนต่อเป็นเวลา 30 นาที ตามด้วยการเติม Et₃N (20.1 mL) และคนต่อเป็นเวลา 15 นาที ต่อมาเติม BF₃·Et₂O (20.0 mL, 144 mmol) ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสที่อุณหภูมิห้องและคนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาสกัดด้วย NaHCO₃ อิ่มตัว จะได้สารสีเขียวเข้มทำให้แห้งซึ่งหลังจากการทำให้แห้งด้วย MgSO₄ การระเหยตัวทำละลายและการทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสคงที่และใช้ Hexanes : EtOAc (1:2) เป็นเฟสเคลื่อนที่ได้สารผสมที่มี 21 มีลักษณะเป็นของแข็งสีส้ม (253 mg, 13%, ความบริสุทธิ์เมื่อวิเคราะห์จาก ¹H-NMR สเปกตรัมคือ 87%) ; ¹H-NMR: δ_H 7.94 (s, 2H), 7.56 (q, J = 8.0 Hz, 4H), 6.94 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 6.56 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 4.84 (s, 2H) (รูปที่ A-3); ¹³C-NMR δ_C 144.1, 143.7, 133.0, 132.3, 131.5, 130.7, 127.0, 126.7, 118.5, 64.6 (รูปที่ A-4); λ_{abs}(ε) 356 และ 503 (2 × 10³) nm; λ_{em} (λ_{ex} = 503 nm) 525 nm เนื่องจากไม่สามารถทำสารให้บริสุทธิ์ได้จึงไม่ได้วัด HR-ESI-MS

2.3.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-hydroxymethylphenyl)dipyrin (21) ไปเป็น *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl) dipyrin (1)



ตามการสังเคราะห์โดยวิธีการที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้¹³ นำสาร 21 (253 mg, 0.849 mmol) มาละลายใน CH_2Cl_2 (127 mL) และเติม PCC (366 mg, 1.70 mmol) ตามด้วย MgSO_4 (304 mg) จากนั้นคนสารละลายที่ได้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรองเพื่อกำจัด MgSO_4 ออกและระเหยตัวทำละลายแล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี โดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสคงที่และใช้ Hexanes : Dichloromethane (1:4) เป็นเฟสเคลื่อนที่ ปฏิกริยานี้ได้สาร 1 มีลักษณะเป็นของแข็งสีส้มเข้ม (149 mg, 59%); $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} 10.15 (s, 1H), 8.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 6.57 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H) (รูปที่ A-5); $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} 191.2, 145.2, 145.1, 139.4, 137.6, 134.6, 131.3, 130.9, 129.5, 119.0) (รูปที่ A-6); HR-ESI-MS obsd 319.0844 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), calcd 319.0830 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 296.0932 ($[\text{M}]^+$, $\text{M} = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$) (รูปที่ A-7); λ_{abs} (ε) 337 และ 509 (5×10^4) nm; λ_{em} ($\lambda_{\text{ex}} = 509$ nm) 543 nm

2.3.5 ปฏิกริยา acid-catalyzed condensation ระหว่าง pyrrole และ benzaldehyde (20)



ตามการสังเคราะห์โดยวิธีการที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้¹² นำ pyrrole (0.890 g, 6.54 mmol) และ สาร 20 (0.910 mL, 13.1 mmol) มาละลายใน Deoxygenated CH_2Cl_2 (196 mL) จากนั้นเติม TFA (0.0654 mL, 0.854 mmol) ภายใต้ภาวะไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้องและคนต่อข้ามคืนแล้วเติม DDQ (1.48 g, 6.54 mmol) ลงในสารละลายผสมและคนต่อเป็นเวลา 30 นาที ตามด้วยการเติม Et_3N (20.1 mL) และคนต่อเป็นเวลา 15 นาที ต่อมาเติม $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (20.0 mL, 144 mmol) ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส และคนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาสกัดด้วย NaHCO_3 อิมตัว จะได้สารสีเขียวย้ำซึ่งหลังจากการทำให้แห้งด้วย MgSO_4 การ

ระเหยตัวทำละลายและการทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสคงที่และใช้ Hexanes : Ethyl acetate (1:2) เป็นเฟสเคลื่อนที่ได้สารผสมที่มีสาร BODIPY 2 มีลักษณะเป็นของแข็งสีส้ม (65 mg, 8% yield) $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} 7.88 (s, 2H), 7.46-7.50 (m, 5H), 6.87 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 6.49 (d, $J = 4.0$, 2H) (รูปที่ A-1), λ_{abs} (ε) 337 และ 503 (5×10^4) nm; λ_{em} ($\lambda_{\text{ex}} = 503$ nm) 523 nm ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยวิธีทางสเปกโตรสโกปี สอดคล้องกับผลที่ได้รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง

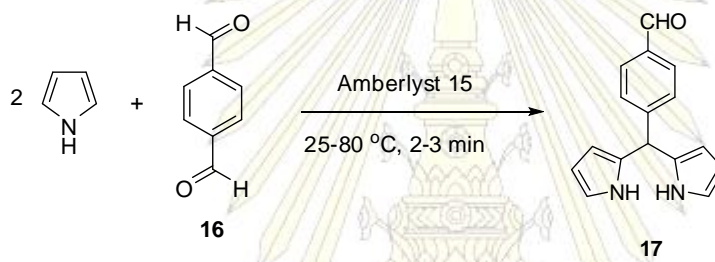


ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

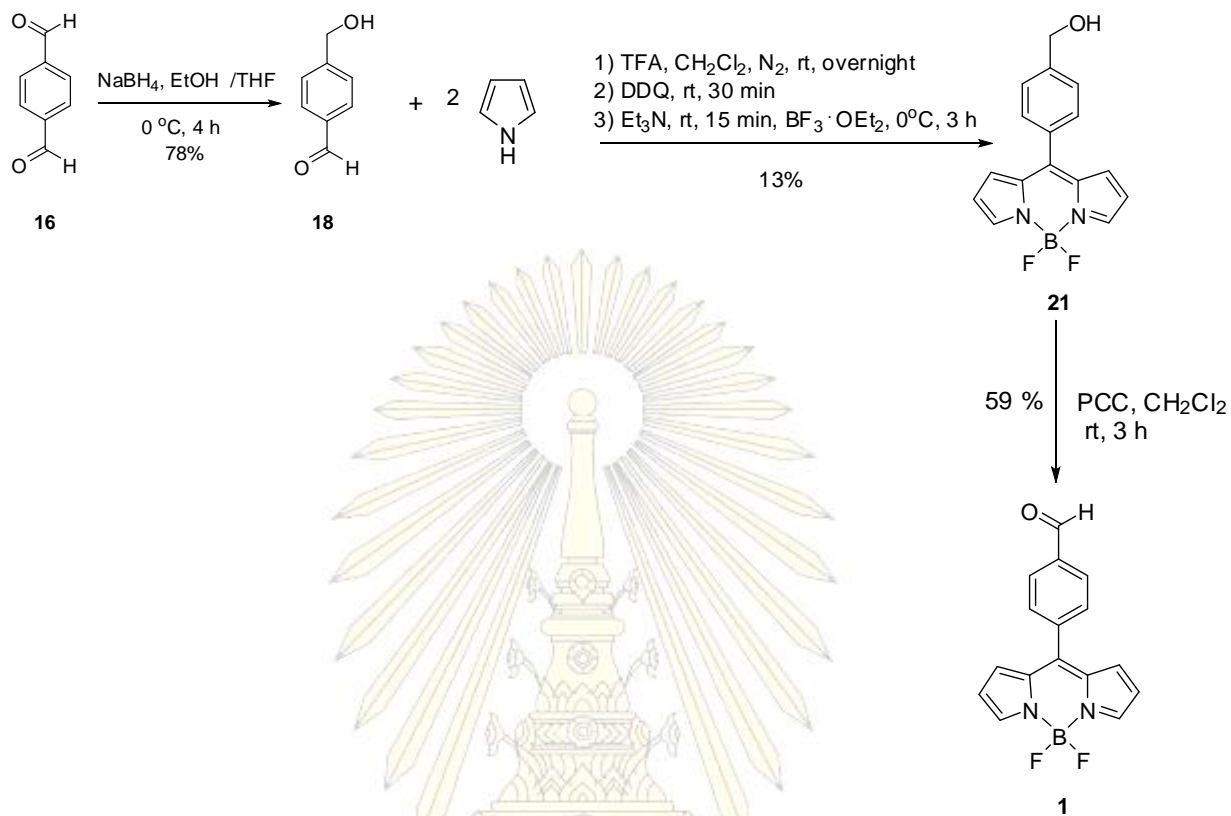
3.1 การสังเคราะห์สารประกอบ dipyrromethane 17 สรุปได้ดังแผนภาพที่ 3.1



แผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์สารประกอบ dipyrromethane 17

ผู้ทดลองใช้ปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation ระหว่าง pyrrole และ benzaldehyde โดยใช้ Amberlyst 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เป็นที่น่าแปลกใจว่าผู้ทดลองไม่สามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ได้ตามต้องการ และพบว่านอกจากปฏิกิริยาจะให้ผลิตภัณฑ์ร่วมมากมายหลายชนิดแล้ว ยังมีในส่วนที่แยกได้ในปริมาณที่มีนัยสำคัญ จึงเปลี่ยนวิธีสังเคราะห์ตามแนวคิดของวิธีสังเคราะห์ตามแนวคิดของ Yue Y. และคณะ¹⁷ ต่อไป

3.2 การสังเคราะห์ *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl) dipyrin (1) สรุปได้ดังแผนภาพที่ 3.2



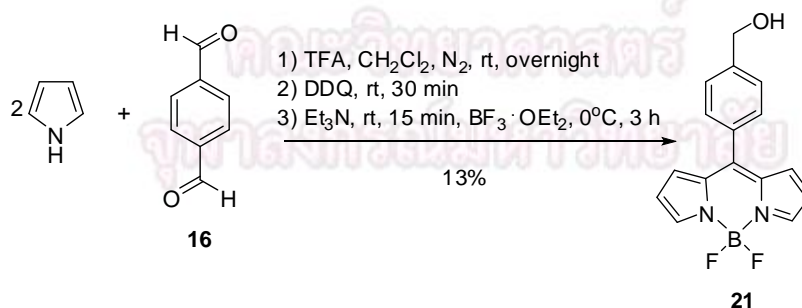
แผนภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์ BODIPY 1

ขั้นแรกคือปฏิกิริยารีดักชันจาก terephthalaldehyde(16) ให้เป็น 4-(hydroxymethyl)benzaldehyde (18) โดยเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ผลได้ของปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้กับงานวิจัยของ Yue Y. และคณะ¹⁷ ที่ได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของปฏิกิริยาเท่ากับ 89 แต่การสังเคราะห์ครั้งนี้ พบว่าได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของปฏิกิริยา 78 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 6 ชั่วโมง จากการตรวจสอบด้วย TLC ยังพบจุดของสารตั้งต้น ผู้วิจัยจึงเติม NaBH₄ เพิ่มลงไปอีก 4.6 mmol หรือ 0.33 เท่าของปริมาณตามวิธีข้างอิง และให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอีก 1 ชั่วโมงเพื่อให้สารตั้งต้นทั้งหมดทำปฏิกิริยาไป ซึ่งจากการเติม NaBH₄ อาจทำให้มีโอกาสเกิดสาร 18 ได้มากขึ้นแต่ในขณะเดียวกันจะเกิด by product คือ 1,4-dihydroxymethyl phenyl จึงส่งผลให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของปฏิกิริยาโดยรวมน้อยลง

ต่อมาเป็นปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation ระหว่าง pyrrole และสาร 18 โดยเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ผลได้ของปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้กับงานวิจัยของ Yue Y. และคณะ¹⁷ ที่ได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของปฏิกิริยาเท่ากับ 41 แต่การสังเคราะห์ครั้งนี้ พบว่าได้เปอร์เซ็นต์ ผลได้ของปฏิกิริยา เพียง 13 เปอร์เซ็นต์ สาเหตุอาจเนื่องมาจากงานวิจัยของ Yue Y. ได้ใช้ 1,3-dimethylpyrrole เป็นสารตั้งต้น ที่มีหมู่ methyl ที่ตำแหน่ง α ของวง pyrrole ซึ่งป้องกันการเกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของ pyrrole แต่การสังเคราะห์ครั้งนี้ได้ใช้ pyrrole ที่ไม่มีหมู่ methyl จึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ 21 ได้น้อยกว่า และจากผลของ $^1\text{H-NMR}$ มีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์เท่ากับ 87 และพบว่าสารเจือปนที่เป็นไปได้คือ 1,4-dihydroxymethylbenzene ซึ่งมีค่า Rf ใกล้เคียงกับสารผลิตภัณฑ์ ทำให้สารแยกออกจากกันได้ยาก โดยสารนี้ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากไม่มีหมู่แอลดีไฮด์ที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาเพื่อเกิดเป็นสารประกอบ dipyrromethane

ขั้นสุดท้ายปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-hydroxymethylphenyl)dipyrin (21) ไปเป็น *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl) dipyrin (1) เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ ผลได้ของปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้กับงานวิจัยของ Matsumoto T. และคณะ¹⁹ ที่ได้เปอร์เซ็นต์ ผลได้ของปฏิกิริยาเท่ากับ 68 และการสังเคราะห์ครั้งนี้ พบว่าได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของปฏิกิริยา 59 เปอร์เซ็นต์ไม่แตกต่างกับค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิงมากนัก¹⁹

3.3 การสังเคราะห์ *N,N'*-difluoroboryl-5-phenyl dipyrin (2) โดยใช้ TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสรุปได้ดังแผนภาพที่ 3.3



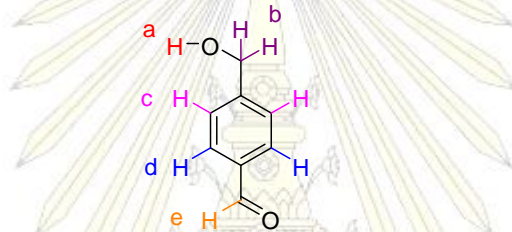
แผนภาพที่ 3.3 การสังเคราะห์ BODIPY 2

ผู้ทดลองใช้ปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation ระหว่าง pyrrole และ benzaldehyde โดยใช้ TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีร้อยละผลได้เท่ากับ 8% ซึ่งจากเอกสารอ้างอิงของ Yue Y. และคณะ¹⁷ ไม่ได้สังเคราะห์สารตัวนี้ จึงไม่สามารถเปรียบเทียบร้อยละผลได้ แต่ผู้ทดลองสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้เปรียบเทียบการดูดกลืนและการคายแสงต่อไป

3.4 การวิเคราะห์ผลทางสเปกโทรสโกปี

3.4.1 4-(hydroxymethyl)benzaldehyde (18)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (รูปที่ A-2) พบว่าสาร 18 มีโปรตอนอยู่ 5 กลุ่มที่ตำแหน่ง a-e ดังแสดงในรูปที่ 3.2



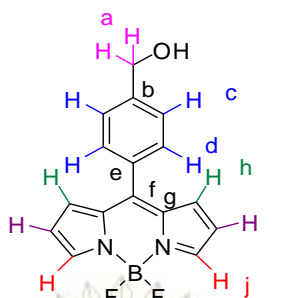
รูปที่ 3.1 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของสาร 18

จากโครงสร้างพบว่าพีก singlet ที่ chemical shift 9.87 ppm ซึ่งมีสัดส่วนของโปรตอนเป็น 1 บ่งชี้ถึงโปรตอนของแอลดีไฮด์ (ตำแหน่ง e) ในขณะที่พีก singlet ที่มีฐานกว้างซึ่งพบที่ 3.70 ppm บ่งชี้ถึงการมีอยู่ของหมู่ไฮดรอกซิล (ตำแหน่ง a) พีก doublet ที่ chemical shift 7.74 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเท่ากับ 2 (ตำแหน่ง d) และพีก doublet ที่ chemical shift 7.40 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเท่ากับ 2 (ตำแหน่ง c) เนื่องจากหมู่แอลดีไฮด์เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ทำให้โปรตอนที่ตำแหน่ง d มีค่า chemical shift มากกว่าโปรตอนที่ตำแหน่ง c ซึ่งทั้งสองพีกปรากฏพีกแบบ doublet มีค่า J coupling เท่ากันคือ $J = 8.0 \text{ Hz}$ ซึ่งแสดงว่าทั้งสองตำแหน่งอยู่ใกล้กันบนวงเบนซีน พีก singlet ที่ chemical shift 4.68 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเท่ากับ 2 บ่งชี้ถึง $-\text{CH}_2-$ ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล (ตำแหน่ง b) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิงข้างต้น จึงนำมาสังเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป

3.4.2 *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-hydroxymethylphenyl)dipyrrin (BODIPY 21)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (รูปที่ A-3) พบว่าสาร 21 มีโปรตอนอยู่ 5 กลุ่มที่ตำแหน่ง a-j

ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของสาร 21

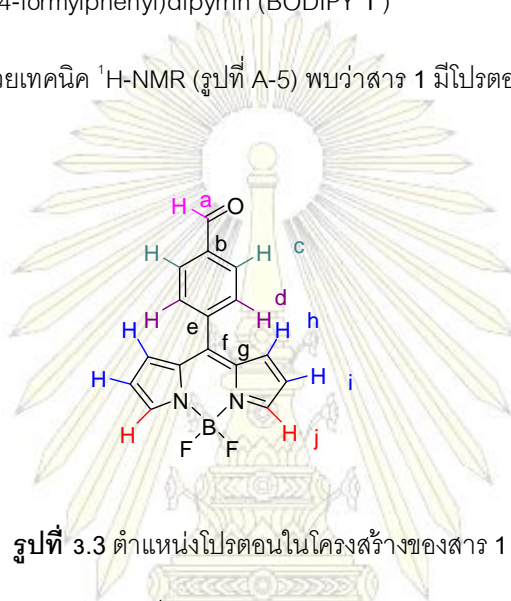
จากโครงสร้างพบว่าพีก singlet ที่ chemical shift 4.84 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 1 บ่งชี้ถึงโปรตอนของ $-\text{CH}_2-$ ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล (ตำแหน่ง a) เนื่องจากแอลกอฮอล์เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน ทำให้โปรตอนที่ตำแหน่ง a upfield พีก singlet ที่ chemical shift 7.94 ppm ซึ่งมีสัดส่วนโปรตอนเท่ากับ 2 (ตำแหน่ง j) เนื่องจากติด N ซึ่งมีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูง ทำให้โปรตอนที่ตำแหน่ง j downfield พีก quartet ที่ chemical shift 7.56 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 4 (ตำแหน่ง c และ d) มีค่า $J = 8.0$ Hz พีก doublet ที่ chemical shift 6.94 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 2 (ตำแหน่ง h) และพีก doublet ที่ chemical shift 6.56 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 2 (ตำแหน่ง i) ที่ตำแหน่ง h เนื่องจากได้รับอิทธิพลของวงเพนินทำให้มีค่า chemical shift ที่สูงกว่าโปรตอนที่ตำแหน่ง i นอกจากนี้ยังพบว่าพีกที่ตำแหน่ง h และ i มีค่า $J = 4.0$ Hz แสดงว่าทั้งสองตำแหน่งอยู่ใกล้กัน ซึ่งจะสังเกตได้ว่าพีกโปรตอนของแอลดีไฮด์หายไป จากสเปกตรัมยังพบพีกที่ไม่ใช่สารผลิตภัณฑ์ แต่จากการวิเคราะห์พบว่าพีกที่น่าจะเป็นไปได้คือ 1,4-dihydroxymethylbenzene เพราะเมื่อเทียบกับพีกสารตั้งต้นไม่พบพีกของแอลดีไฮด์แต่พบพีกขึ้นบริเวณ chemical shift ที่ 4.68 ppm ซึ่งตรงกับโปรตอนของ $-\text{CH}_2-$ ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล นอกจากนี้ยังพบพีกขึ้นบริเวณ chemical shift ที่ 7.74 ppm ซึ่งตรงกับโปรตอนของเพนิน โดยสารที่ได้นี้มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 87%

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัม (รูปที่ A-4) มีคาร์บอน 10 กลุ่ม ดังนี้ พีกที่ตำแหน่ง a ปรากฏสัญญาณที่ 64.6 ppm ซึ่งบ่งชี้ถึงคาร์บอนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลพีกที่ตำแหน่ง b ปรากฏสัญญาณที่ 144.1 ppm พีกที่ตำแหน่ง c ปรากฏสัญญาณที่ 130.7 ppm พีกที่ตำแหน่ง d ปรากฏสัญญาณที่ 132.3 ppm พีกที่ตำแหน่ง e ปรากฏสัญญาณที่ 143.7 ppm ซึ่งพีกที่ตำแหน่ง b, c, d และ e บ่งชี้ถึงคาร์บอนบนวงอะโร

มาติก พิกที่ตำแหน่ง f ปรากฏสัญญาณที่ 131.4 ppm บ่งชี้ถึงคาร์บอนที่อยู่ระหว่าง pyrrole ทั้งสองข้าง พิกที่ตำแหน่ง g ปรากฏสัญญาณที่ 126.9 ppm พิกที่ตำแหน่ง h ปรากฏสัญญาณที่ 126.7 ppm พิกที่ตำแหน่ง i ปรากฏสัญญาณที่ 118.5 ppm พิกที่ตำแหน่ง j ปรากฏสัญญาณที่ 132.9 ppm ซึ่งพิกที่ตำแหน่ง g, h, i และ j บ่งชี้ถึงคาร์บอนบนวง pyrrole

3.4.3 *N,N'*-difluoroboryl-5-(4-formylphenyl)dipyrrin (BODIPY 1)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (รูปที่ A-5) พบว่าสาร 1 มีโปรตอนอยู่ 5 กลุ่มที่ตำแหน่ง a-j ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของสาร 1

จากโครงสร้างพบว่าพิก singlet ที่ chemical shift 10.15 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 1 บ่งชี้ถึงโปรตอนของแอลดีไฮด์ (ตำแหน่ง a) พิก doublet ที่ chemical shift 8.05 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 2 (ตำแหน่ง c) พิก singlet ที่ chemical shift 7.98 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 2 (ตำแหน่ง j) เนื่องจากหมู่แอลดีไฮด์ เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนแบบ resonance effect ซึ่งมีผลมากกว่า inductive effect ของไนโตรเจน ส่งผลให้พิกที่ตำแหน่ง c downfield พิก doublet ที่ chemical shift 7.74 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 2 (ตำแหน่ง d) และพบว่าพิกที่ตำแหน่ง c และ d มีค่า $J = 8.0$ Hz เท่ากัน พิก doublet ที่ chemical shift 6.88 ppm มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 2 (ตำแหน่ง h) พิก doublet ที่ chemical shift 6.57 มีสัดส่วนโปรตอนเป็น 2 (ตำแหน่ง i) และพบว่าพิกที่ตำแหน่ง h และ i มีค่า $J = 4.0$ Hz แสดงว่าทั้งสองตำแหน่งอยู่ใกล้กัน

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัม (รูปที่ A-6) มีคาร์บอน 10 กลุ่ม ดังนี้ พิกที่ตำแหน่ง a ปรากฏสัญญาณที่ 191.2 ppm ซึ่งบ่งชี้ถึงคาร์บอนของแอลดีไฮด์ พิกที่ตำแหน่ง b ปรากฏสัญญาณที่ 137.6 ppm พิกที่ตำแหน่ง c และ d ปรากฏสัญญาณที่ 131.3 ppm พิกที่ตำแหน่ง e ปรากฏสัญญาณที่ 145.2 ppm

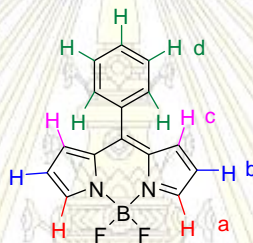
ซึ่งพิกที่ตำแหน่ง b, c, d และ e บ่งชี้ถึงคาร์บอนบนวงอะโรมาติกพิกที่ตำแหน่ง f ปรากฏสัญญาณที่ 134.6 ppm บ่งชี้ถึงคาร์บอนที่อยู่ระหว่าง pyrrole ทั้งสองข้างพิกที่ตำแหน่ง g ปรากฏสัญญาณที่ 130.9 ppm พิกที่ตำแหน่ง h ปรากฏสัญญาณที่ 129.5 ppm พิกที่ตำแหน่ง i ปรากฏสัญญาณที่ 119.04 ppm พิกที่ตำแหน่ง j ปรากฏสัญญาณที่ 139.37 ppm ซึ่งพิกที่ตำแหน่ง g, h, i และ j บ่งชี้ถึงคาร์บอนบนวง pyrrole

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HR-ESI-MS (รูปที่ A-7) พบว่าได้ค่า m/z เท่ากับ 319.0844 ($[M + Na]^+$)

ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้เท่ากับ 319.0830 ($[M + Na]^+$) แสดงว่าเป็นสาร BODIPY 1 จริง

3.4.1 *N,N'*-difluoroboryl-5-dipyrin (BODIPY 2)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (รูปที่ A-1) พบว่ามีโปรตอนอยู่ 4 กลุ่มที่ตำแหน่ง a-d ดังแสดงในรูปที่ 3.1

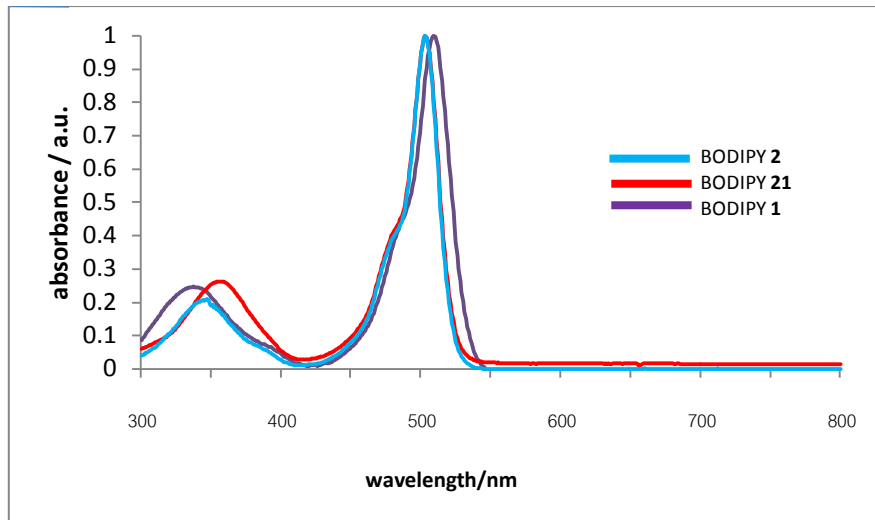


รูปที่ 3.4 ตำแหน่งโปรตอนในโครงสร้างของ BODIPY 2

จากโครงสร้างพบว่าพิก singlet ที่ chemical shift 7.88 ppm ซึ่งมีสัดส่วนของโปรตอนเป็น 2 บ่งชี้ถึงโปรตอนบนวง pyrrole (ตำแหน่ง a) มีค่า chemical shift สูง เนื่องจากอิทธิพลของไนโตรเจนและฟลูออรีนที่มีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูงดึงอิเล็กตรอนบริเวณนี้ พิก doublet ที่ chemical shift 6.49 ppm ซึ่งมีสัดส่วนของโปรตอนเป็น 2 บ่งชี้ถึงโปรตอนบนวง pyrrole (ตำแหน่ง b) พิก doublet ที่ chemical shift 6.87 ppm ซึ่งมีสัดส่วนของโปรตอนเป็น 2 บ่งชี้ถึงโปรตอนบนวง pyrrole (ตำแหน่ง c) เนื่องจากได้รับอิทธิพลของวงฟีนิลทำให้มีค่า chemical shift ที่สูงกว่าโปรตอน b พิก multiplet ที่ chemical shift 7.46-7.50 ppm ซึ่งมีสัดส่วนของโปรตอนเป็น 5 บ่งชี้ถึงโปรตอนบนวง aromatic (ตำแหน่ง d)

3.5 สมบัติทางกายภาพเชิงแสง

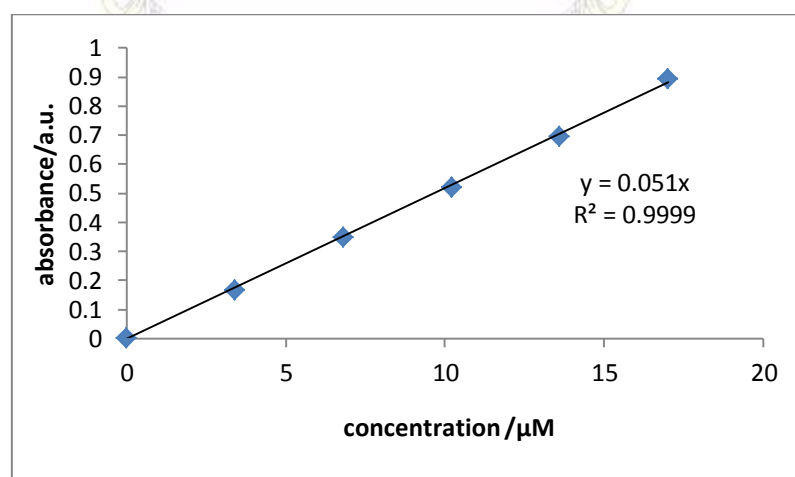
นำอนุพันธ์ของ BODIPY ทั้งสามชนิดมาวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย ปรากฏสเปกตรัมดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าการดูดกลืนแสงของสาร BODIPY ทั้ง 3 ชนิด

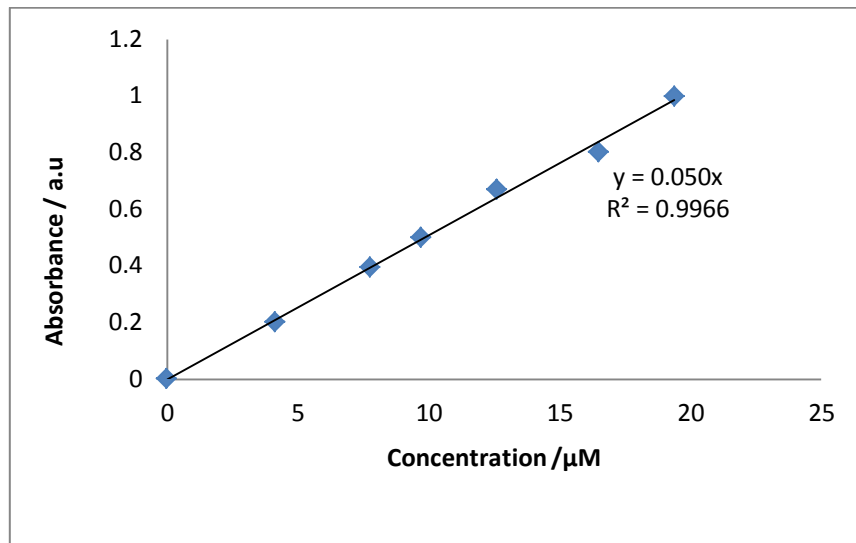
จากสเปกตรัมพบว่า อนุพันธ์ของ BODIPY ทั้ง 3 ชนิดให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุดที่ใกล้เคียงกันเท่ากับ 503, 503 และ 509 nm ตามลำดับ โดยสาร BODIPY 21 ถูกนำมาวัดในรูปของสารผสมที่มีความบริสุทธิ์ 87 % เพื่อให้เห็นแนวโน้มของการดูดกลืนแสงของสาร โดยการดูดกลืนแสงที่แท้จริงจะได้มาถ้าสารที่นำมาวัดมีความบริสุทธิ์

ความเข้มข้นของ BODIPY 1 และ 2 ถูกนำมาพิจารณาในรูปของความสัมพันธ์เชิงเส้นกับค่าการดูดกลืนแสงเพื่อหาค่า molar absorptivity ดังรูปที่ 3.6 และ รูปที่ 3.7 ตามลำดับ



รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของ BODIPY 1

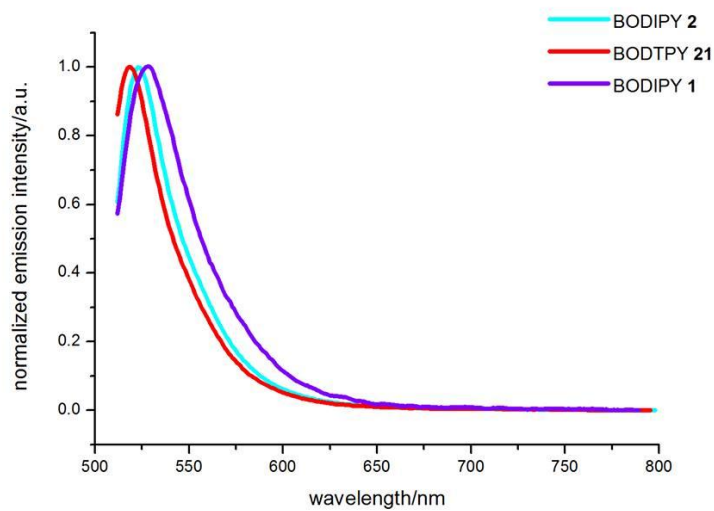
จากกราฟพบว่า BODIPY 1 ให้ค่า molar absorptivity = $5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของ BODIPY 2

จากกราฟพบว่า BODIPY 2 ให้ค่า molar absorptivity = $5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

สเปกตรัมการคายแสงของ BODIPY ทั้ง 3 ชนิดโดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและค่าความเข้มของการคายแสงของ BODIPY ทั้ง 3 ชนิด

จากกราฟที่วัดที่ความเข้มข้น $10.1 \mu\text{M}$ โดยกระตุ้นที่ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ได้แก่ 509, 503 และ 503 สำหรับสาร BODIPY 1, 2 และ 21 ตามลำดับ พบว่าสาร BODIPY 1 มีค่าการคายแสงสูงสุด 527 nm ส่วนสาร BODIPY 2 มีค่าการคายแสงสูงสุดที่ 523 nm และสาร BODIPY 21 มีค่าการคายแสงสูงสุด 518 nm โดยสาร BODIPY 1 มีค่าการคายแสงสูงสุดเนื่องจากอิทธิพลของหมู่ formyl ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์อนุพันธ์ dipyrromethene โดยเริ่มต้นด้วยปฏิกิริยารีดักชันจาก terephthalaldehyde ให้เป็น 4-(hydroxymethyl)benzaldehyde มีร้อยละผลได้เท่ากับ 78% หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยา acid-catalyzed condensation กับ pyrrole นำไปออกซิไดซ์ด้วย DDQ เกิดผลิตภัณฑ์เป็นอนุพันธ์ BODIPY ที่มีหมู่แทนที่เป็น hydroxymethylphenyl มีร้อยละผลได้เท่ากับ 13% มีความบริสุทธิ์ 87% ต่อมานำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาออกซิไดซ์ด้วย PCC ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุพันธ์ BODIPY ตามต้องการ มีร้อยละผลได้เท่ากับ 59% ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้มีร้อยละผลได้โดยรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 6 แล้วนำอนุพันธ์ BODIPY ทั้ง 3 ชนิดไปศึกษาคุณสมบัติทางแสงพบว่า อนุพันธ์ BODIPY 1 เรืองแสงฟลูออเรสเซนส์สีเขียว ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 509 nm มีค่าการคายแสงที่ 527 nm ให้ค่า molar absorptivity เท่ากับ $5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ส่วนอนุพันธ์ BODIPY 2 เรืองแสงฟลูออเรสเซนส์สีเขียว ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 503 nm และมีค่าการคายพลังงานที่ 523 nm ให้ค่า molar absorptivity เท่ากับ $5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ และอนุพันธ์ BODIPY 21 เรืองแสงฟลูออเรสเซนส์สีเขียว ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 503 nm และมีค่าการคายพลังงานที่ 518 nm

เอกสารอ้างอิง

1. http://www.dss.go.th/dssweb/st-article/files/lpd_2_2548_cyanide.pdf (สืบค้นวันที่ 1 มี.ค. 57)
2. <http://www.ra.mahidol.ac.th/poisocenter/pois-cov/Lead.html>(สืบค้นวันที่ 1 มี.ค. 57)
3. <http://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/266009/1/Manuscript+27+april.pdf>
(วันที่ค้นข้อมูล 3 มี.ค. 2557)
4. <http://www.mobiotec.com/probes/docs/sections/0104.pdf> (วันที่ค้นข้อมูล 4 มี.ค. 2557)
5. Umezawa, K.; Nakamura, Y.; Makino, H.; Citterio, D. Bright, color-tunable fluorescent dyes in the visible-near-infrared region. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1550–1551.
6. Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Resch-Genger, U. Selective and sensitive fluoroionophore for HgII, AgI, CuII with virtually decoupled fluorophore and receptor unit. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968–969.
7. Gabe Y.; Urano Y.; Kikuchi K. Highly sensitive fluorescence probes for nitric oxide based on boron dipyrromethene chromophore rational design of potentially useful bioimaging fluorescence probe. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3357–3367.
8. Li, F.; Yang, S.; Ciringh, Y. Z. Design synthesis, and photodynamics of light-harvesting arrays comprised of a porphyrin and one, two, or, or eight boron-dipyrin accessory pigments. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001–10017.
9. Gorman, A.; Killoran, J.; O'Shea, C. In vitro demonstration of the heavy-atom effect for photodynamic therapy. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619–10631.
10. Descalzo, A. B.; Xu, H.-J.; Xue, Z.-L. Phenanthrene-fused boron-dipyrromethenes as bright long-wavelength fluorophores. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1581–1584.

11. Burghart, A.; Kim, H.; Welch, B. M. Energy transfer cassettes based on BODIPY (R) dyes. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813–7819.
12. http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/s_muangpil/%E0%B8%84%E0%B8%A1%20260%20Spectroscopy_1-56.pdf (สืบค้นวันที่ 1 มี.ค. 2557)
13. http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram (สืบค้นวันที่ 1 มี.ค. 2557)
14. Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
15. Kalai, T.; Haged, K. Haged Synthesis of new, BODIPY-based sensors and labels. *Tetrahedron.* **2006**, *62*, 10352–10360.
16. Cabrera, E. P; Aguilar, A. A.; Dominguez, G. M.; Lager, E.; Vazquez, R. Z.; Vargas, J. G.; Garcia, F.V. Simple, General, and Efficient Synthesis of Meso-Substituted borondipyrrromethenes from a Single Platform. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3985–3988.
17. Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Lcli, B.; Dede, Y.; Lcli, S.; Akkaya, E. U. A Panchromatic Boradiazaindacene (BODIPY) Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cell. *Org. Lett.* **2008**, *15*, 3299–3302.
18. Singh, K.; Sharma, S.; Sharma, A. Unique versatility of Amberlyst 15. An acid and solvent-free paradigm towards synthesis of bis (heterocycl) methane derivatives. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *347*, 34–37.

19. Yue, Y.; Guo, Y.; Xu, J.; Shao, S. A Bodipy-based derivative for selective fluorescence sensing of homocysteine and cysteine. *New J. Chem.* 2011, 35, 61–65.

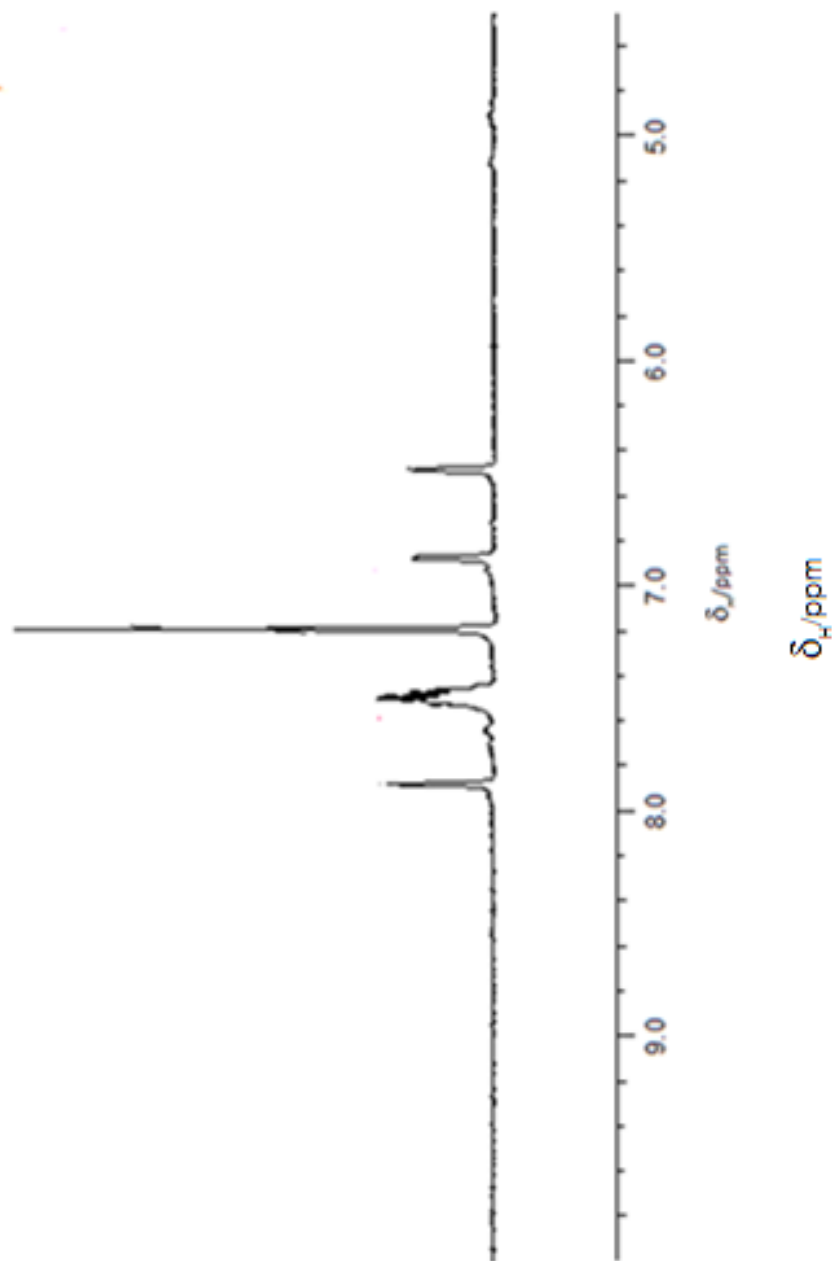


ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

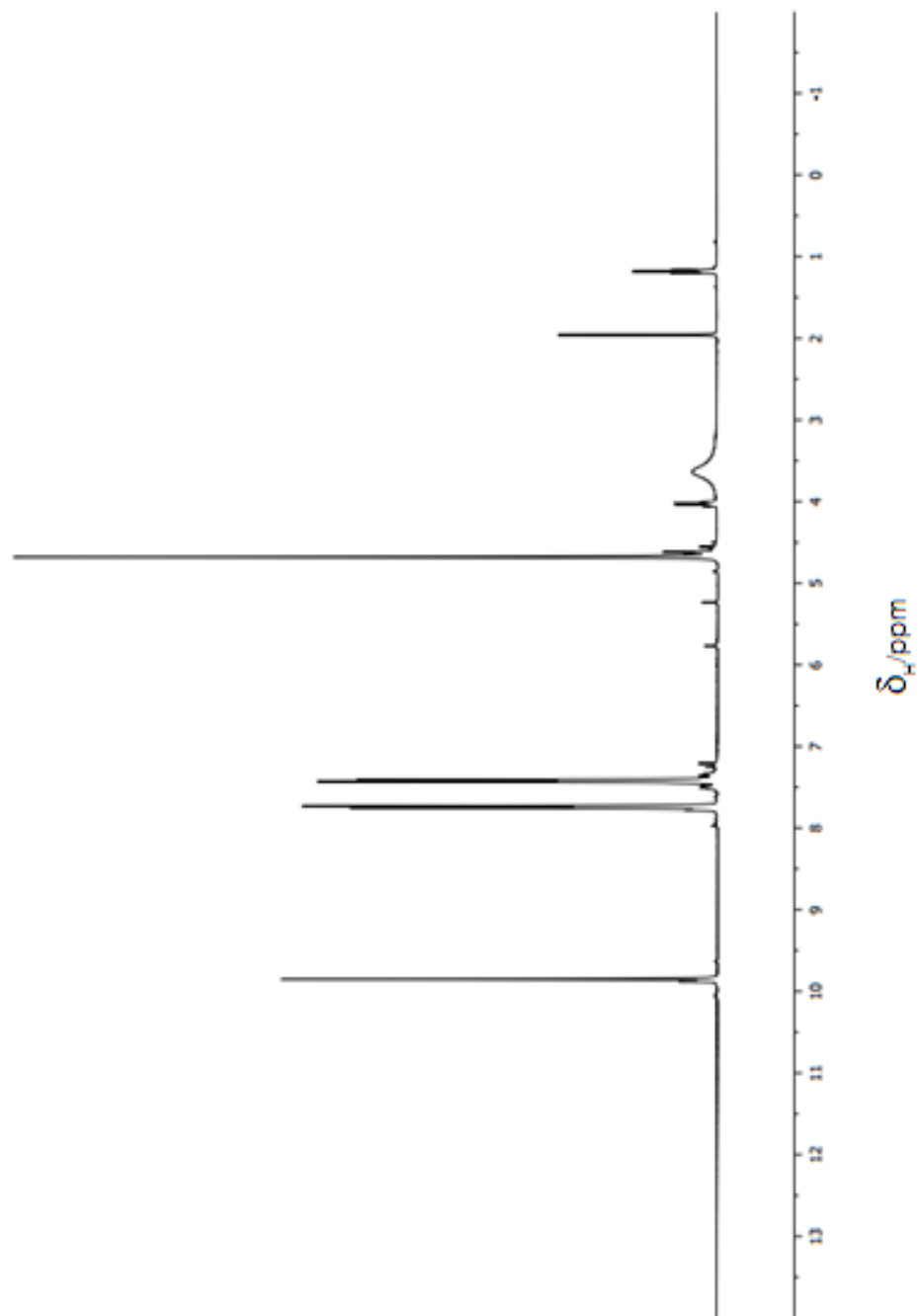


ภาคผนวก

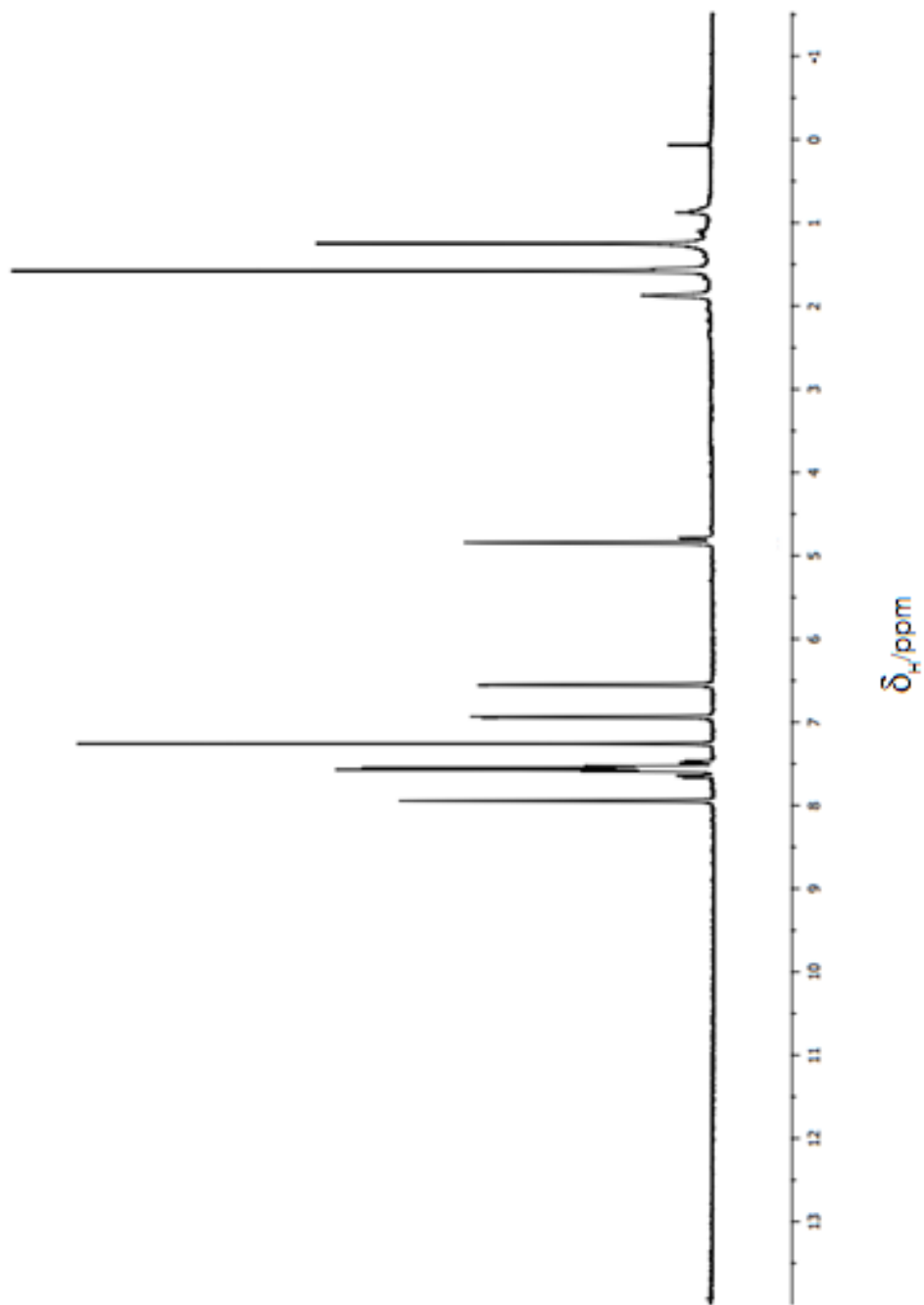
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



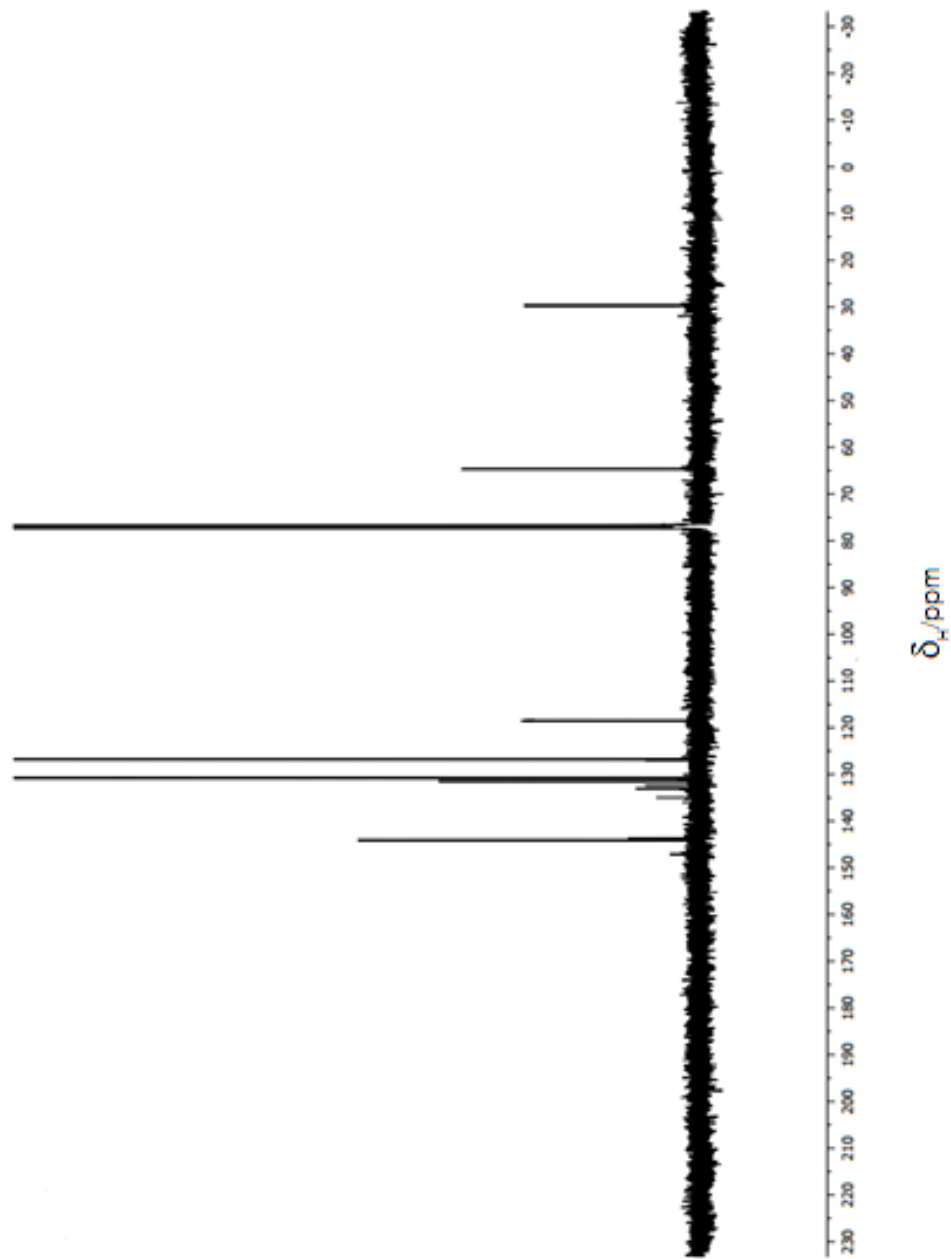
รูปที่ A-1 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร BODIPY 2



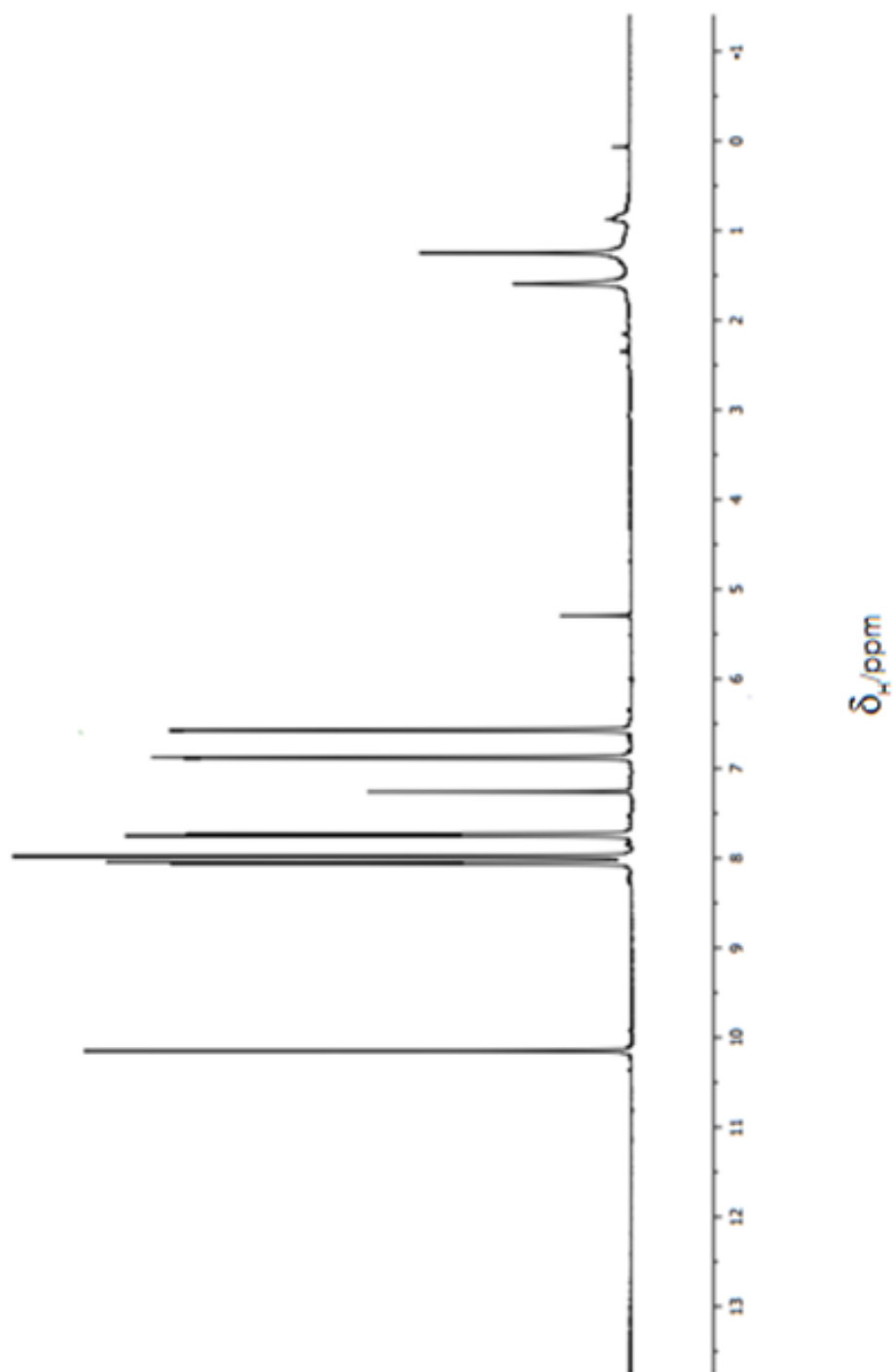
รูปที่ A-2 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 18



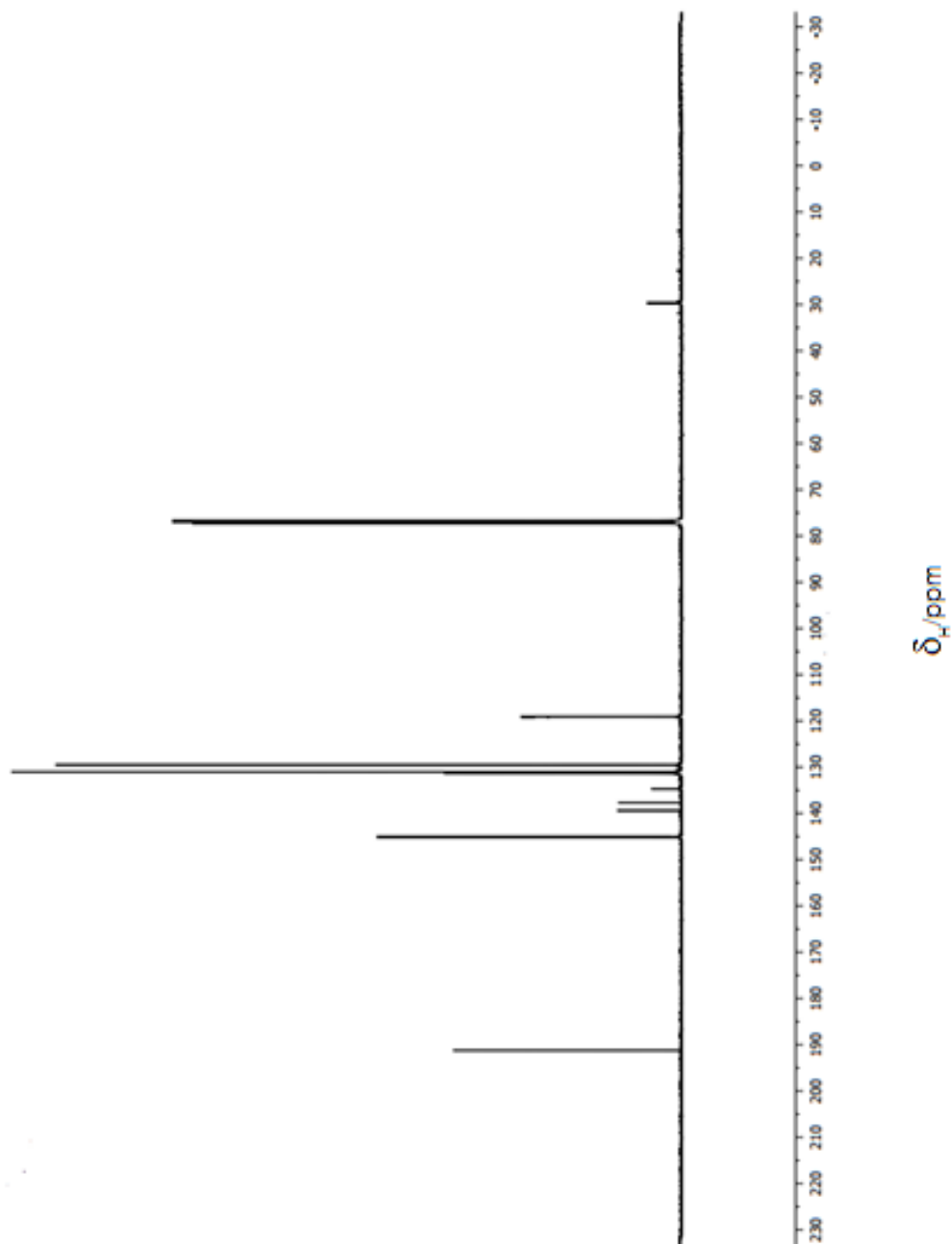
รูปที่ A-3 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร BODIPY 21



รูปที่ A-4 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของสาร BODIPY 21



รูปที่ A-5 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร BODIPY 1



รูปที่ A-6 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสาร BODIPY 1

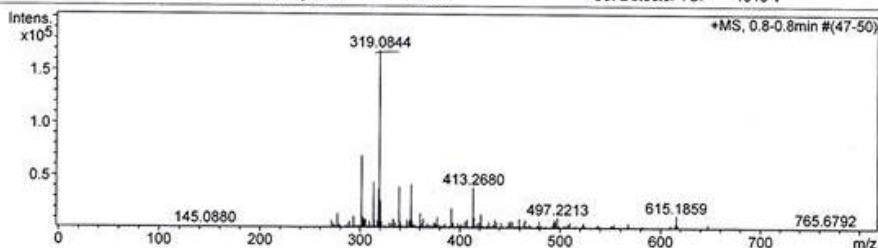
Mass Spectrum List Report

Analysis Info

Analysis Name	OSCUDK5611270012.d	Acquisition Date	11/27/2013 11:01:09 AM
Method	MKE_tune_wide_20130204.m	Operator	Administrator
Sample Name	BODIPY-CHO	Instrument	micrOTOF 72
	BODIPY-CHO		

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Corrector Fill	75 V
Scan Range	n/a	Capillary Exit	120.0 V	Set Pulsar Pull	398 V
Scan Begin	50 m/z	Hexapole RF	300.0 V	Set Pulsar Push	380 V
Scan End	3000 m/z	Skimmer 1	45.0 V	Set Reflector	1300 V
		Hexapole 1	25.0 V	Set Flight Tube	9000 V
				Set Detector TOF	1910 V



#	m/z	I	I %	S/N	FWHM	Res.
1	277.1516	14288	8.5	42.7	0.0566	4985
2	293.2403	11927	7.1	34.7	0.0493	5950
3	301.1408	69231	41.0	200.5	0.0511	5889
4	302.1448	11481	6.8	32.9	0.0514	5878
5	303.1593	9660	5.7	27.6	0.0725	4179
6	305.1672	9343	5.5	26.6	0.0633	4819
7	313.1773	44304	26.3	125.9	0.0522	6004
8	314.1813	8431	5.0	23.6	0.0537	5853
9	318.0880	37714	22.4	106.3	0.0526	6047
10	319.0844	168658	100.0	476.2	0.0541	5902
11	320.0874	26766	15.9	75.1	0.0544	5888
12	333.1798	9391	5.6	25.6	0.0773	4311
13	339.1806	39850	23.6	109.0	0.0582	5827
14	347.1926	8677	5.1	23.5	0.0711	4886
15	350.1166	9399	5.6	25.5	0.0587	5963
16	351.1121	41911	24.8	115.6	0.0582	6038
17	360.3256	14782	8.8	40.9	0.0573	6291
18	363.2007	9773	5.8	26.9	0.0649	5601
19	377.2136	11424	6.8	32.0	0.0639	5906
20	391.3515	19433	11.5	55.7	0.0661	5921
21	407.2305	9142	5.4	26.3	0.0765	5322
22	413.2680	39382	23.4	116.2	0.0661	6254
23	414.2716	10949	6.5	31.9	0.0664	6237
24	421.2416	14360	8.5	42.4	0.0703	5993
25	435.2529	9358	5.5	27.8	0.0852	5108
26	459.3150	9900	5.9	30.3	0.0832	5523
27	465.2698	8669	5.1	26.6	0.0841	5531
28	494.2586	9403	5.6	30.0	0.0809	6108
29	497.2213	10993	6.5	35.3	0.0763	6519
30	615.1859	13135	7.8	51.0	0.0991	6207

รูปที่ A-7 mass spectrum ของ BODIPY 1

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวดวงจันทร์ ตันเจริญภักดีกุล เกิดเมื่อวันที่ 21 มิถุนายน พ.ศ.2534 ที่จังหวัดจันทบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนก วิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนเบญจมราชูทิศ จังหวัดจันทบุรี เมื่อปีการศึกษา 2552 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 85/10 ซอยธรรมเจริญ ถนนท่าแฉลบ ตำบลตลาด อำเภอเมือง จังหวัดจันทบุรี

นางสาวพรรณนีย์ วงษ์หมื่น เกิดเมื่อวันที่ 9 มีนาคม พ.ศ.2534 ที่จังหวัดสระบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนก วิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนแก่งคอย จังหวัดสระบุรี เมื่อปีการศึกษา 2552 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 34 หมู่ 1 ตำบลตลิ่งชัน อำเภอเมือง จังหวัดสระบุรี



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย