

โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออล

Organocatalytic Visible Light Mediated Synthesis of Disulfide

ชื่อนิสิต นายธีรนนท์ แทนคำ 5433162223

นางสาวกมลรัตน์ ภูจำปา 5433052923

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2557



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออล

Organocatalytic Visible Light Mediated Synthesis of Disulfide



โดย

นายธีรนนท์ แทนคำ

นางสาวกมลรัตน์ ภูจำปา

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์ไคซัลไฟด์จากโพลีเอทิลีน

โดย นายธีรนนท์ แทนคำ

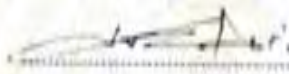
นางสาวกมลรัตน์ กุญจำปา

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


คณะกรรมการสอบโครงการ

 ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. มงคล สุววัฒนาสินธิ์)


 อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วีชรสินธุ์)

 กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. สอนง เอกสิทธิ์)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วัน 22 เดือน ๗.๓. พ.ศ. 2558

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ ก ารใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไธออล

ชื่อนิสิตในโครงการ นายธีรนนท์ แทนคำ เลขประจำตัว 5433162223

นางสาวกมลรัตน์ ภูจำปา เลขประจำตัว 5433052923

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

ในปัจจุบัน ตัวเร่งเชิงแสง มีบทบาทสำคัญในการสังเคราะห์สารอินทรีย์เนื่องจากเป็นวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและใช้ได้ที่ยั่งยืน เราจึงใช้โรสเบงกอลและสังเคราะห์ โบดิพี 4 ชนิดคือ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไธออล โดยตรวจสอบโครงสร้างโบดิพีทั้ง 4 ชนิดด้วยเทคนิค NMR สเปกโตรสโกปี และศึกษาสมบัติเชิงแสงโดยใช้ UV-visible สเปกโตรสโกปี และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี เราสามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาได้คือ ใช้โรสเบงกอล 5 % โมลเป็นตัวเร่งเชิงแสง ตัวทำละลายคือ 2-โพรพานอล ให้แสงด้วย LED แสงขาว และใช้เวลา 6 - 15 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องในการเปลี่ยน 4-คลอโรโทโอฟินอลให้เป็นไดซัลไฟด์ได้สมบูรณ์ แล้วสามารถใช้สภาวะนี้สังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไธออลต่างๆ ที่มีหมู่อะลิฟาติก อะโรมาติก หรือเฮเทอโรไซคลิก ให้ร้อยละผลได้ดี 75 - 94 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งข้อดีของการใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งคือ ไม่ใช้โลหะหนักที่เป็นพิษ ใช้สภาวะไม่รุนแรง และแยกผลิตภัณฑ์ออกจากปฏิกิริยาได้โดยการสกัดอย่างง่าย

คำสำคัญ: ตัวเร่งเชิงแสง, ไมโครโหนด , ไดซัลไฟด์

Title Organocatalytic Visible Light Mediated Synthesis of Disulfide

Student name Mr. Theeranon Tankam ID 5433162223

Miss Kamolrut Poochampa ID 5433052923

Advisor Assistant Professor Dr. Sumrit Wacharasindhu

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

Abstract

Photocatalytic reaction is important tool for organic synthesis as green and sustainable transformation. In this work, we use Rose Bengal and prepare 4 new BODIPYs such as I-GB, I-RB, 3I-GB and Di-GB as visible light photoredox catalyst to oxidize thiol into disulfide. All BODIPY derivatives are fully characterized by NMR spectroscopy and investigated their photo physical properties using UV-visible and fluorescent spectroscopy. The optimization study reveals that the use of 5 % mol of Rose Bengal, white LED and 2-propanol as solvent for 6 – 15 hour in room temperature can convert 4-chlorothiophenol into the corresponding disulfide in quantitative yield. Under this optimized condition, we are able to use Rose Bengal to convert variety of thiols containing aliphatic, aromatic and heterocyclic substituent in excellent yields (75 – 94 %). The advantages of this reaction include metal-free, open flask and easy separation by simple extraction.

Keywords: photocatalyst, metal-free, disulfide

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัย ารใช้สารอินทรีย์เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไรเออล สำเร็จลุล่วงเป็น อย่างดีด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยที่ได้กรุณาให้ ความรู้ คำแนะนำตั้งแต่การเริ่มต้นค้นคว้าหาข้อมูล ทำการทดลอง ตลอดจนวิธีการแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. มงคล สุขวัฒนาสินีทิพย์ และรองศาสตราจารย์ ดร. สอนง เอกสิทธิ์ ที่ให้ความกรุณาสละเวลาอันมีค่าและให้เกียรติมาเป็นประธาน และคณะกรรมการการสอบ โครงานวิจัย รวมถึงการให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงแก้ไขข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้น

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ใน MAPS group ผู้ซึ่งให้ความรู้และคำแนะนำใน การทำงานวิจัยในด้านสาร กลุ่มฟลูออเรสเซนต์ รวมไปถึงแนะนำแนวทางการปรับปรุงและพัฒนางานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ นิสิตบัณฑิตศึกษาใน MAPS group และนิสิตบัณฑิตศึกษาที่ทำงานวิจัยในห้องปฏิบัติการ 1406 ชั้น 14 อาคารมหามกุฏ ที่ช่วยเหลือในทุกๆด้าน ในการทำงานวิจัยชิ้นนี้เป็นอย่างดี

สุดท้าย ยานี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณภ าควิชาเคมี คณะวิทย์ าศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหา วิทยาลัย ที่ได้ให้ ความรู้ต่างๆ อันมีประโยชน์เป็นอย่ างยิ่งต่อผู้ทำวิจัย รวมทั้งให้ การสนับสนุนในด้านต่างๆ ในการทำงานวิจัยนี้ ให้ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญรูปประกอบ	ฉ
สารบัญแผนภาพประกอบ	ญ
สารบัญตารางประกอบ	ฎ
คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	1
1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	1
1.2.2 สีย้อมโรส เบงกอล	3
1.2.3 โบดิพี	3
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากไรออล	4
1.3.2 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	5
1.3.3 การใช้โรส เบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	6
1.3.4 การใช้โบดิพีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	7
1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	8
บทที่ 2 การทดลอง	

2.1 เครื่องมือ, อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	10
2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	10
2.1.2 สารเคมี	11
2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์	12
2.2.1 การสังเคราะห์อะซิโทฟีโนนออกซิม (1)	12
2.2.2 การสังเคราะห์ 2-ฟีนิลไพโรล (2b)	13
2.2.3 การสังเคราะห์โบดิฟี I-GB และ I-RB	14
2.2.4 การสังเคราะห์โบดิฟี I-RB	14
2.2.5 การสังเคราะห์โบดิฟี 3I-GB	15
2.3 สมบัติเชิงแสงของ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB	16
2.3.1 การหาค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด	16
2.3.2 การหาค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงสุด	16
2.4 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออล โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง	16
2.4.1 ศึกษาการใช้ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB เป็นตัวเร่งเชิงแสง เปรียบเทียบกับโรสเบงกอล	16
2.4.2 ศึกษา ผลของชนิดสีของแสง ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol	17
2.4.3 ศึกษา ผลของตัวทำละลาย ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol	17
2.4.4 ศึกษา ผลของเวลา ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol	18
2.4.5 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออลชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง	18

บทที่ 3 วิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ โบดิฟี I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB	21
3.1.1 การสังเคราะห์ โบดิฟี I-GB	21
3.1.2 การสังเคราะห์ โบดิฟี I-RB	22
3.1.3 การสังเคราะห์โบดิฟี 3I-GB	24
3.1.4 การสังเคราะห์โบดิฟี Di-GB	25
3.2 สมบัติเชิงแสงของ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB	27
3.3 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง	29
3.3.1 การใช้ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB เป็นตัวเร่งเชิงแสง เปรียบเทียบกับ โรสเบงกอล	29
3.3.2 ผลของชนิดสีของแสงในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol	30
3.3.3 ผลของตัวทำละลาย ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol	31
3.3.4 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol	32
3.4 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออลชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง	33
3.5 กลไกการเกิดไดซัลไฟด์จากไฮออล โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง	37

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง	39
เอกสารอ้างอิง	40
ภาคผนวก	43
ประวัติผู้วิจัย	67

สารบัญรูปประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	2
รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของโรส เบงกอล	3
รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของโบริดีพี	4
รูปที่ 1.4 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์ของโบริดีพีที่เป็นสารผลิตภัณฑ์	8
รูปที่ 1.5 แสดงโครงสร้างของสารประกอบไดซัลไฟด์ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์	9
รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ I-GB	22
รูปที่ 3.2 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ อะซิโตฟีโนนออกซิม (1), 2-ฟีนิลพิโรล (2b) และ I-RB	24
รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 3I-GB	25
รูปที่ 3.4 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ Di-GB	26
รูปที่ 3.5 แสดงแมสสเปกตรัม ของ Di-GB	26
รูปที่ 3.6 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของไดซัลไฟด์ 3	31
รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของไดซัลไฟด์ 4	35
รูปที่ 3.8 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของไดซัลไฟด์ 7	36
รูปที่ 3.9 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของไดซัลไฟด์ 9	37

สารบัญแผนภาพประกอบ

	หน้า
แผนภาพที่ 1.1 แสดงหลักการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	3
แผนภาพที่ 1.2 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี ไดคลอโรไดออกโซโมลิบดีนัม(VI)เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	4
แผนภาพที่ 1.3 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี บิส(4-เมทอกซีฟีนิล)เทลลูไรด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	4
แผนภาพที่ 1.4 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี เอนไซม์แลคเคส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	5
แผนภาพที่ 1.5 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี ไดอะซีทอกซีไอโอดobenซีน(DIB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	5
แผนภาพที่ 1.6 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ ทริส-(2,2'-ไบฟิรีดีน) รูทีเนียมคลอไรด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	6
แผนภาพที่ 1.7 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ โรส เบงกอล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	6
แผนภาพที่ 1.8 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ อนุพันธ์ของโบดิพี เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	7
แผนภาพที่ 1.9 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ อนุพันธ์ของโบดิพีที่มีลักษณะมีแกนโบดิพี 2 แกนใน 1 โมเลกุล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	7
แผนภาพที่ 1.10 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้เป็นการทดสอบทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ของโบดิพีและโรส เบงกอล และทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สาร ประกอบไดซัลไฟด์	8
แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1	12
แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2b	13
แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์ I-GB และ I-RB	14

แผนภาพที่ 2.4	แสดงการสังเคราะห์ 3I-GB	15
แผนภาพที่ 2.5	แสดงการสังเคราะห์ Di-GB	15
แผนภาพที่ 2.6	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวเร่งเชิงแสงต่างๆ	16
แผนภาพที่ 2.7	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้แสงสีต่างๆ	17
แผนภาพที่ 2.8	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวทำละลายต่างๆ	17
แผนภาพที่ 2.9	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol ที่เวลาต่างๆ	18
แผนภาพที่ 2.10	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 4	18
แผนภาพที่ 2.11	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 5	18
แผนภาพที่ 2.12	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 6	19
แผนภาพที่ 2.13	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 7	19
แผนภาพที่ 2.14	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 8	19
แผนภาพที่ 2.15	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 9	20
แผนภาพที่ 2.16	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 10	20
แผนภาพที่ 2.17	แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 11	20
แผนภาพที่ 3.1	แสดงการสังเคราะห์โบดิพี I-GB	21
แผนภาพที่ 3.2	แสดงการสังเคราะห์โบดิพี I-RB	23
แผนภาพที่ 3.3	แสดงการสังเคราะห์โบดิพี 3I-GB	24
แผนภาพที่ 3.4	แสดงการสังเคราะห์โบดิพี Di-GB	25
แผนภาพที่ 3.5	แสดงกลไกการเกิดไดซัลไฟด์จากไรออล โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง	37
แผนภาพที่ 3.6	ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไรออลและ ออกซิเจน singlet	38

สารบัญตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงสมบัติเชิงแสงของ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB	28
ตารางที่ 3.2 แสดงสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวเร่งเชิงแสงต่างๆ	29
ตารางที่ 3.3 แสดงสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวเร่งเชิงแสงต่างๆ	30
ตารางที่ 3.4 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวทำละลายต่างๆ	31
ตารางที่ 3.5 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol ที่เวลาต่างๆ	32
ตารางที่ 3.6 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออลชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง	33



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์

$^1\text{H-NMR}$ Proton Nuclear Magnetic Resonance

d doublet

M^{n+} metal ion

m multiplet

q quartet

s singlet

t triplet



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

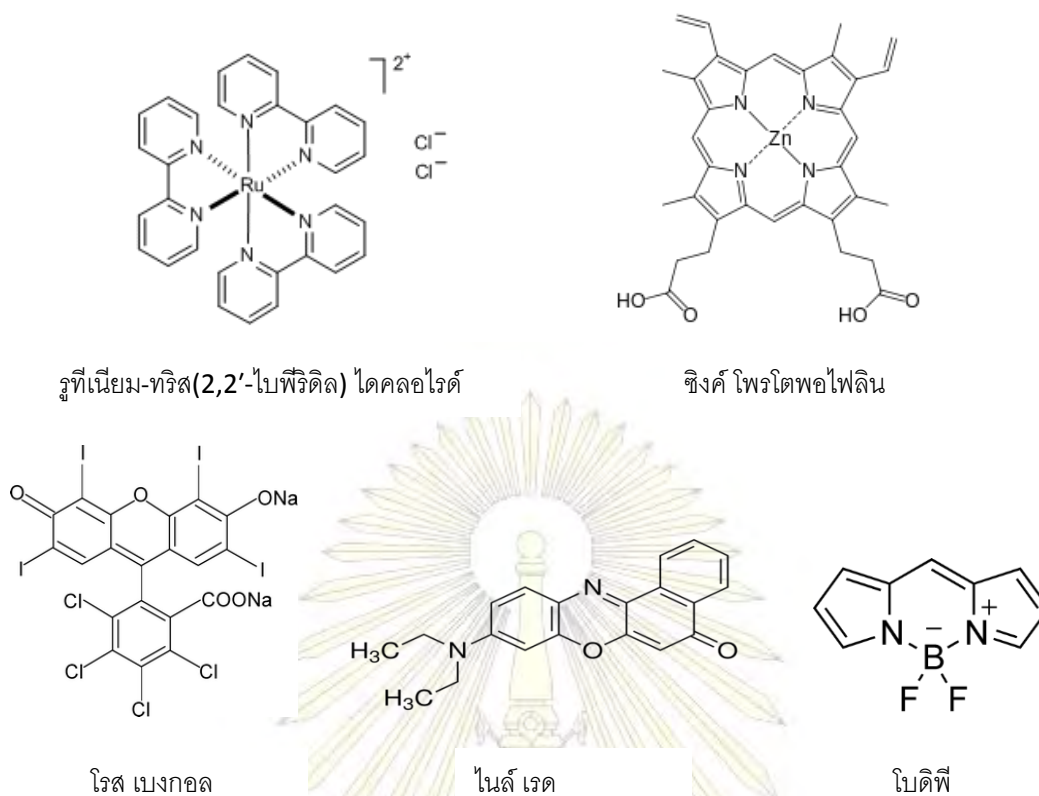
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารประกอบไดซัลไฟด์ซึ่งมีพันธะระหว่างอะตอมของซัลเฟอร์สองอะตอมนั้น มีความสำคัญในด้านเสถียรภาพของโปรตีนบางชนิด¹และการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันซึ่งเป็นการเพิ่มคุณภาพของยางในด้านอุตสาหกรรม² และวิธีการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์วิธีหนึ่งคือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบประเภทไฮออลสองโมเลกุลต่อการเกิดพันธะไดซัลไฟด์หนึ่งพันธะ³ ในปัจจุบันได้ใช้สารประเภทต่างๆเพื่อเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ เช่น 1.) สารกลุ่มที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอะตอมของโลหะเป็นอะตอมกลาง ซึ่งมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม 2.) สารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง ซึ่งทำให้ควบคุมการทำปฏิกิริยาได้ยากและต้องใช้ในปริมาณใกล้เคียงกับสารตั้งต้น 3.) สารกลุ่มเอนไซม์ ซึ่งมีขีดจำกัดในด้านประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามในปีที่ผ่านมาได้มีการใช้สารประเภทตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่โลหะเป็นองค์ประกอบมาเร่งปฏิกิริยานี้ ซึ่งใช้ปริมาณเล็กน้อย และให้สถานะที่ไม่รุนแรง⁴ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ เราอยากจะทำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมาใช้สร้างพันธะไดซัลไฟด์

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

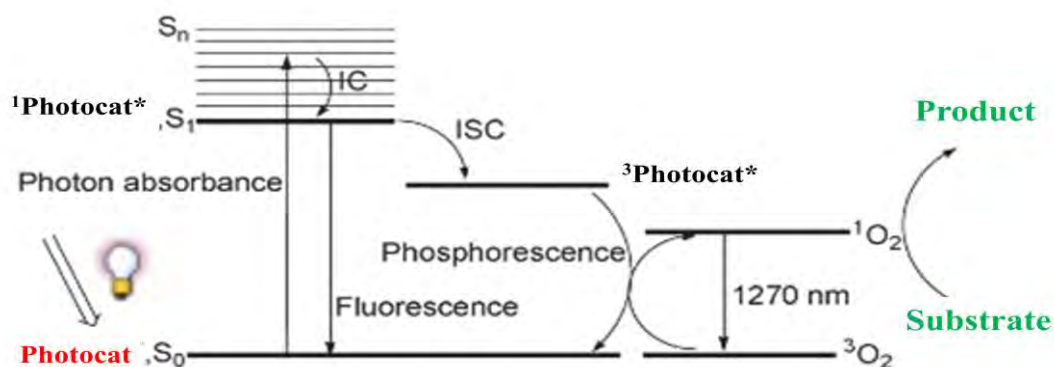
1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง(photocatalyst) หรือตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์เชิงแสง(photoredox catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทหนึ่งซึ่งใช้พลังงานของแสงที่สามารถมองเห็นในการควบคุมการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีที่ผ่านการถ่ายโอนอิเล็กตรอน⁵ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะสามารถเป็นตัวกลางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารตั้งต้นในปฏิกิริยาต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบ่งออกเป็นสองกลุ่มคือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน(transition-metal complexes)เช่น รูทีเนียม-ทริส(2,2'-ไบไพริดีล)ไดคลอไรด์ (Ruthenium-tris(2,2'-bipyridyl) dichloride), ซิงค์ โพรโตพอร์ไฟลิน (zinc protoporphyrin) และ สารกลุ่มสีย้อม(organic dyes) เช่น โรส เบงกอล (Rose Bengal), ไนล์ เรด (Nile Red), โบดีพี (BODIPY)



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

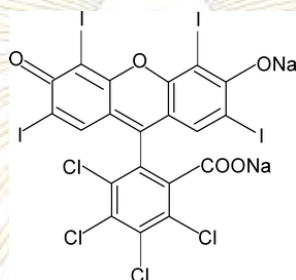
หลักการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงคือ เมื่อกระตุ้นโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในสถานะพื้นซึ่งสถานะอิเล็กตรอนเป็นแบบ singlet ด้วยแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับพลังงานที่สถานะกระตุ้นและเมื่ออิเล็กตรอนอยู่ในสถานะ singlet แบบสถานะกระตุ้นจะเกิด internal conversion อยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำกว่า แล้วสามารถคายพลังงานในรูปแสงฟลูออเรสเซนซ์กลับมาที่สถานะพื้น หรือสามารถเคลื่อนที่ไประดับพลังงานที่สถานะกระตุ้นแบบสถานะ triplet ผ่านกระบวนการ intersystem crossing แล้วคายพลังงานในรูปแสงฟอสฟอเรสเซนซ์กลับมาที่สถานะพื้น แสงฟอสฟอเรสเซนซ์นี้จะนำมาใช้เปลี่ยนโมเลกุลออกซิเจนที่สถานะ triplet เป็นสถานะ singlet เพื่อเป็นตัวออกซิไดซ์สารตั้งต้นในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังแผนภาพที่ 1.1



แผนภาพที่ 1.1 แสดงหลักการการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง⁶

1.2.2 สีย้อมโรส เบงกอล

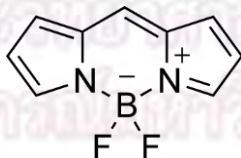
โรส เบงกอล(Rose Bengal) หรือ 4,5,6,7-เตตระคลอโร-2',4',5',7'-เตตระไอโอดิฟลูออเรสซีน ไดโซเดียมซอลต์ ถูกสังเคราะห์โดย Gnehm ในช่วงปี ค.ศ.1880-1884⁷ เป็นสีย้อมที่ให้สีโตนแดงประเภทหนึ่ง เป็นสีย้อมที่ค่อนข้างนิยมในทางด้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากเป็นสารที่ทำให้โมเลกุลของออกซิเจนในสถานะ triplet เปลี่ยนเป็นสถานะ singlet⁸ และสามารถละลายได้ในตัวทำละลายที่หลากหลาย⁹ จึงนำโรส เบงกอลมาใช้เพียงตัวเดียวและใช้ร่วมกับกับสารที่เป็นตัวรองรับชนิดพอลิเมอร์(polymer supports)¹⁰ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของโรส เบงกอล

1.2.3 โบดิพี

โบดิพี(BODIPY) หรือ โบรอน ไดไพโรมีธีน(Boron dipyrromethene) ถูกสังเคราะห์โดย Treibs และ Kreuzer ในปี ค.ศ.1968¹¹ เป็นสีย้อมที่มีคุณสมบัติที่ไวต่อค่าบ่งบอกความเป็นกรด-เบส(pH) สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หลากหลายชนิด¹² มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนโฟตอนให้เป็นอิเล็กตรอนที่สูง และให้รูปแบบค่าการคายแสงที่มีจุดสูงสุดชัดเจน ในเร็ว ๆ นี้มีการนำโบดิพีมาสังเคราะห์อนุพันธ์โดยเติมหมู่แทนที่ต่างๆ เพื่อให้มีคุณสมบัติเชิงแสงที่แตกต่างแล้วใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง¹³ ซึ่งสามารถทำให้ออกซิเจนในสถานะ triplet เปลี่ยนเป็นสถานะ singlet ได้

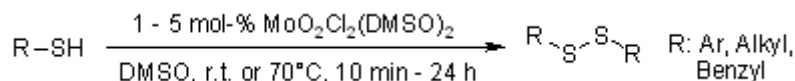


รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของโบดิพี

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

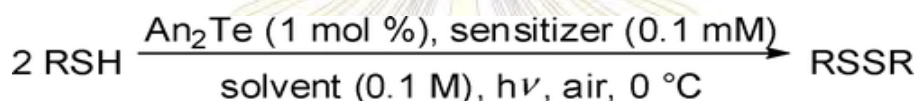
1.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากไรออล

ในปีค.ศ.2002 Sanz และคณะ¹⁴ สังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากสารประกอบไฮออลโดยมี ไดคลอโรไดออกโซโมลิบดีนัม(VI) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแผนภาพที่ 1.2 ซึ่งสารประกอบประเภทโลหะมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม



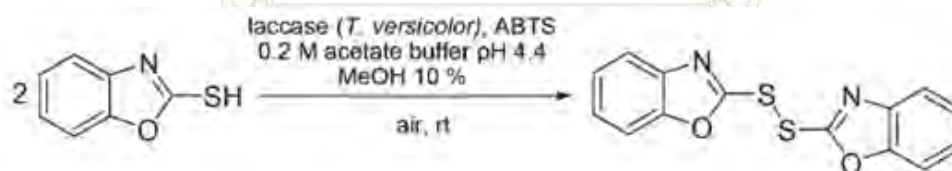
แผนภาพที่ 1.2 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี ไดคลอโรไดออกโซโมลิบดีนัม(VI)เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปีค.ศ.2011 Makoto และคณะ¹⁵ สังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากสารประกอบไฮออลโดยใช้ บิส(4-เมทอกซีฟีนิล)เทลลูไรด์ ซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแผนภาพที่ 1.3 ซึ่งทำให้ควบคุมปฏิกิริยาได้ยาก



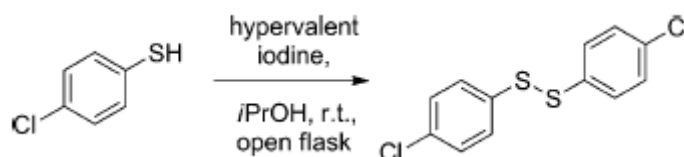
แผนภาพที่ 1.3 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี บิส(4-เมทอกซีฟีนิล)เทลลูไรด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปีค.ศ.2013 Heba และคณะ¹⁶ สังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากสารประกอบไฮออลโดยใช้ เอนไซม์แลคเคสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแผนภาพที่ 1.4 แต่มีข้อจำกัดซึ่งใช้ได้กับสารประกอบไฮออลประเภท heterocyclic



แผนภาพที่ 1.4 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี เอนไซม์แลคเคส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

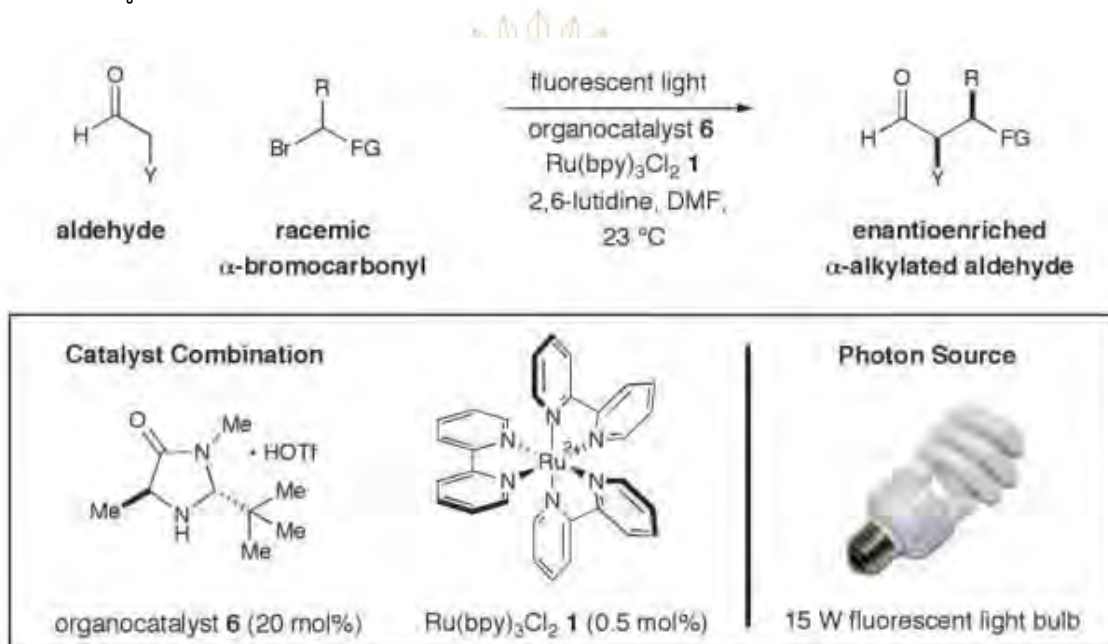
ในปีค.ศ.2014 Eakkaphon และคณะ¹⁷ สังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากสารประกอบไฮออลโดยใช้ไดอะซิทอกซีไอโอดobenซีน(DIB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่จำเป็นต้องใช้ปริมาณเทียบเท่ากับสารตั้งต้น ดังแผนภาพที่ 1.5



แผนภาพที่ 1.5 แสดงปฏิกิริยาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ โดยมี ไดอะซีทอกซีไอโอดobenซีน(DIB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

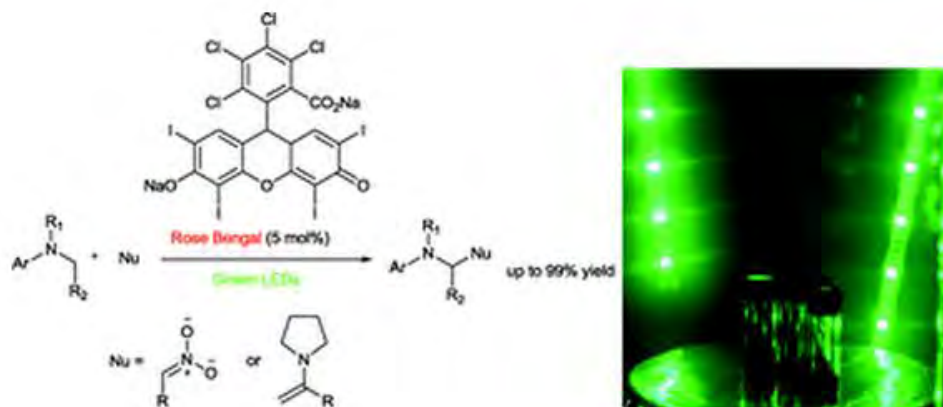
ในปีค.ศ.2008 Macmillan และคณะ¹⁸ ได้ใช้ ทริส-(2,2'-ไบไพรีดีน) รูทีเนียมคลอไรด์ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอลฟา-อัลคิลเลท แอลดีไฮด์ โดยใช้หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ที่มีกำลังไฟ 15 วัตต์เป็นแหล่งให้พลังงาน ดังแผนภาพที่ 1.6



แผนภาพที่ 1.6 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ ทริส-(2,2'-ไบไพรีดีน) รูทีเนียมคลอไรด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

1.3.3 การใช้โรส เบงกอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

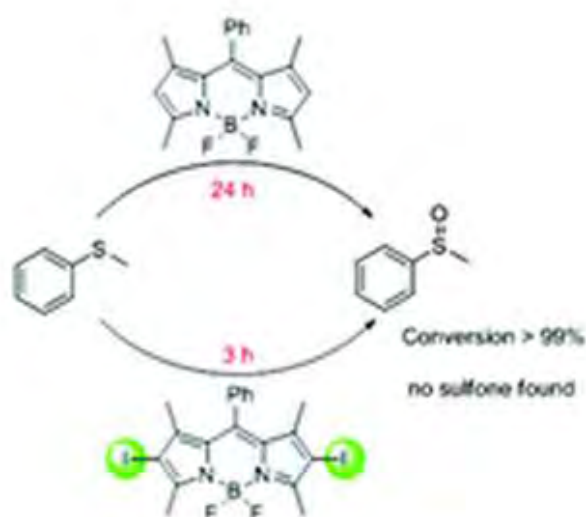
ในปีค.ศ.2011 Yuanhang และคณะ¹⁹ นำโรส เบงกอลซึ่งเป็นสีย้อม มาใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสงในปฏิกิริยา dehydrogenative coupling เพื่อสังเคราะห์ α -Functionalised tertiary amines โดยใช้หลอดไดโอดเปล่งแสงสีเขียว(green LED) เป็นแหล่งให้พลังงาน ดังแผนภาพที่ 1.7



แผนภาพที่ 1.7 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ โรส เบงกอล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

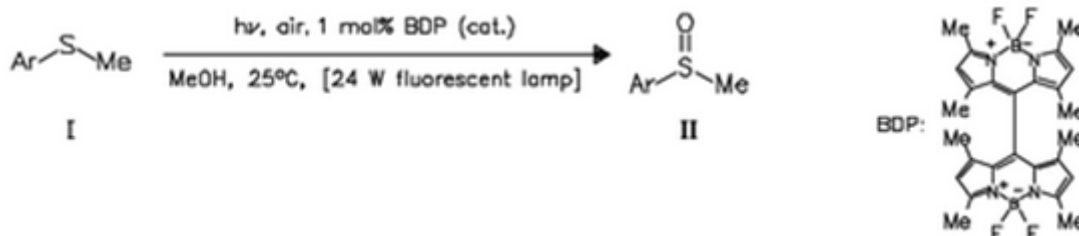
1.3.4 การใช้โบดิฟิเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ในปีค.ศ.2013 Wenliang และคณะ²⁰ นำอนุพันธ์ของโบดิฟิมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโออะนิโซลให้เป็นเมทิลฟีนิลซัลฟอกไซด์ โดยใช้หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ที่มีกำลังไฟ 24 วัตต์เป็นแหล่งให้พลังงาน ดังแผนภาพที่ 1.8 พบว่าอนุพันธ์โบดิฟิที่มีหมู่ไอโอดีนเป็นหมู่แทนที่นั้นให้ประสิทธิภาพดีกว่า



แผนภาพที่ 1.8 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ อนุพันธ์ของโบดิฟิ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

และในปีค.ศ.2014 Liang และคณะ²¹ นำอนุพันธ์ของโบดิปีที่มีลักษณะมีแกนโบดิปี 2 แกนใน 1 โมเลกุล (dimeric bodipy) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในปฏิกิริยาออกซิเดชันสารประกอบประเภทซัลไฟด์โดยใช้หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ที่มีกำลังไฟ 24 วัตต์เป็นแหล่งให้พลังงาน ดังแผนภาพที่ 1.9

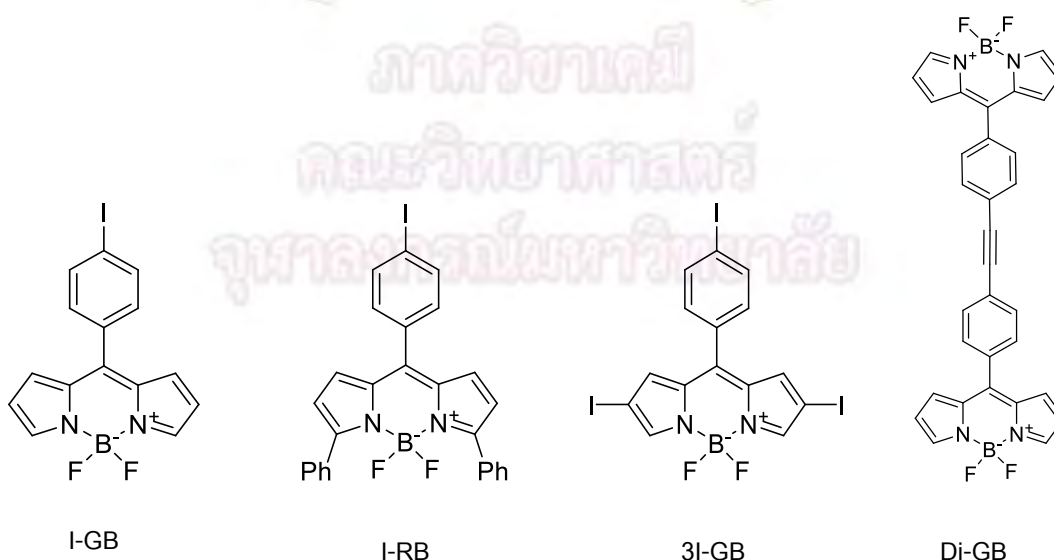


แผนภาพที่ 1.9 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้ อนุพันธ์ของโบดิปีที่มีลักษณะมีแกนโบดิปี 2 แกนใน 1 โมเลกุล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

โดยสรุปจากงานวิจัยต่างๆที่ศึกษามา ทำให้ทราบว่าโรส เบงกอล และโบดิปีมีคุณสมบัติที่ดีในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง แต่ยังไม่เคยมีงานวิจัยใดที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากสารประกอบไธออล ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกที่จะนำโรส เบงกอลมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว และสังเคราะห์อนุพันธ์ของโบดิปีใหม่เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในปฏิกิริยานี้ด้วย

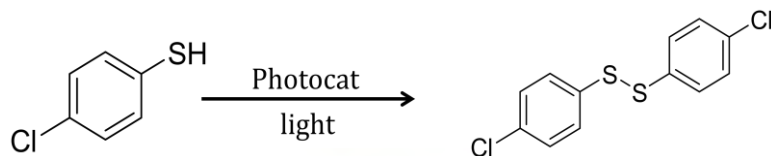
1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.) สังเคราะห์อนุพันธ์โบดิปี(I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-RB ตามลำดับ) และพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของโบดิปีทั้ง 4 ชนิด



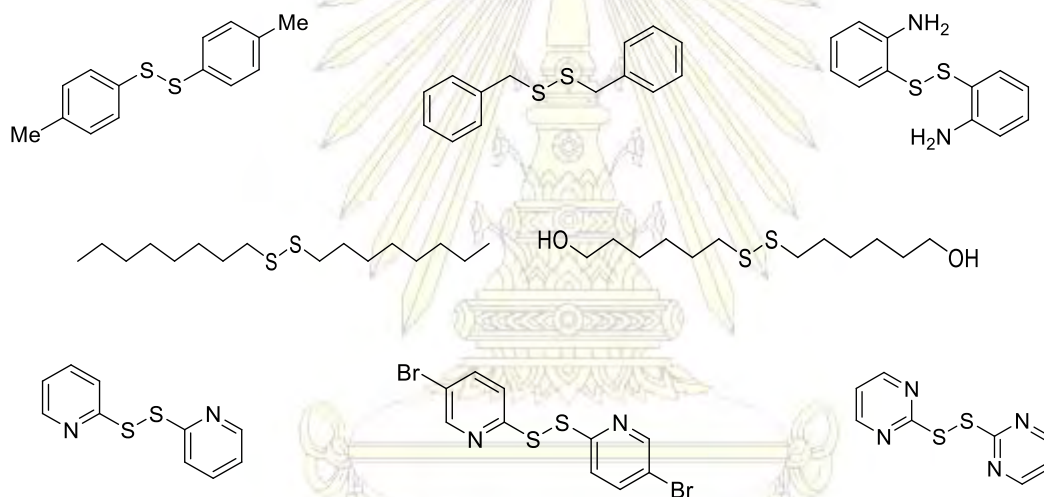
รูปที่ 1.4 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์ของโบดิปีที่เป็นสารผลิตภัณฑ์

2.) ทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของโบดิพีและโรส เบงกอลในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 4-คลอโรโรไฮโอฟินอล เป็นไดซัลไฟด์ และทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสม (optimization condition) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์จากสารประกอบไฮออลชนิดต่างๆ



แผนภาพที่ 1.10 แสดงปฏิกิริยาที่ใช้เป็นการทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของโบดิพีและโรส เบงกอล และทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์

3.) นำสภาวะเหมาะสมที่ได้ มาสังเคราะห์สารประกอบไดซัลไฟด์ชนิดต่างๆ



รูปที่ 1.5 แสดงโครงสร้างของสารประกอบไดซัลไฟด์ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ, อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer), Varian Mercury 400 MHz
2. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (Rotary evaporator) รุ่น N-1000, Tokyo RikkakikaiCO., LTD
3. เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), Varian Cary Eclipse spectrofluorometer
4. เครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ (Ultraviolet-visible spectrometer), Varian Cary 50 UV-Vis spectrofluorometer
5. เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer)
6. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Hotplate and Stirrer), JENWAY 1000
7. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง AB204-S, Mettler Toledo
8. แผ่น TLC Silica gel aluminum sheet, MERCK & Co., Inc.
9. LED 1.5 W สีขาว, ฟ้า, เขียว และแดง

2.1.2 สารเคมี

2.1.2.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา

1. 4-ไอโอดobenซาลดีไฮด์, Sigma-Aldrich

2. พีโรล, Fluka
3. ไตรฟลูออโรอะซิติกเอซิด, Sigma-Aldrich
4. 2,3-ไดคลอโร-5,6-ไดไฮยาโนเบนโซควิโนน, Sigma-Aldrich
5. โบรอนไตรฟลูออไรด์เอทิลอีเทอร์ (BF_3OEt_2)
6. ไอโอดีนโมโนคลอไรด์ (ICl)
7. แคลเซียมคาร์ไบด์ (CaC_2)
8. ไตรฟีนิลฟอสฟีน (PPh_3), Fluka
9. คอปเปอร์ (I) ไอโอดาต์ (CuI), Sigma-Aldrich
10. พัลลาเดียม (II) อะซิเตต ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), Fluka
11. โรสเบงกอล, Fluka
12. 4-คลอโรโรโอฟินอล

2.1.2.2 ตัวทำละลาย

1. ไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2), Commercial Reagent grade
2. เมทานอล (CH_3OH), Commercial Reagent grade
3. ไตรเอทิลลามีน (TEA), 99.5%, Fluka
4. พีรีดีน, Sigma-Aldrich
5. ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)
6. โทลูอีน, Commercial Reagent grade
7. อะซิโตไนไทรล์ (CH_3CN)
8. 2-โพรพานอล (2-propanol)

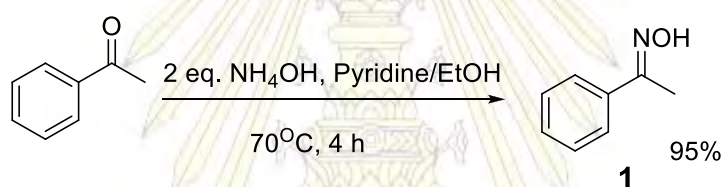
2.1.2.3 สารอื่นๆ

1. เฮกเซน (C_6H_{14}), Commercial Reagent grade
2. ซิลิกาเจล 60 (0.063 – 0.200 mm), Merck

3. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Na_2SO_4), Merk
4. คลอโรฟอร์ม-ดี, 99.8 atom%, Sigma-Aldrich
5. อะซิโตน ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Merck
7. แอมโมเนียมคลอไรด์
8. น้ำปราศจากไอออน
9. โซเดียมไฮโอซัลเฟต

2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์

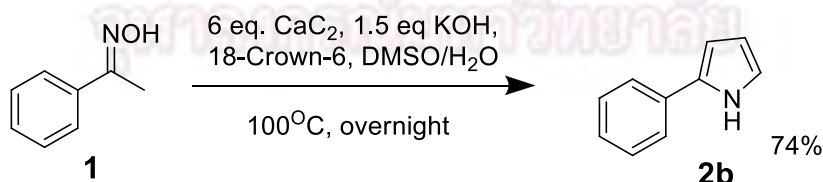
2.2.1 การสังเคราะห์อะซิโทฟีโนนออกซิม (1)



แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1

ซึ่ง เบนโซควิโนน (5.00 g, 41.61 mmol) และ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (5.84 g, 83.23 mmol) ใส่ใน seal tube เต็ม ปริดีน 5 mL และ เอทานอล 50 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 70°C 4 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา สามารถตรวจสอบได้จากเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบบาง จากนั้น หยดปฏิกิริยา ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำและน้ำแข็ง นำตะกอนขาวที่ได้มากรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำเย็น ได้ผลึกสีขาวบนกระดาษกรอง (5.40 g, 95%) $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 7.68 (d, 2H), 7.49 (m, 3H), 2.32 (s, 3H)

2.2.2 การสังเคราะห์ 2-ฟีนิลพิโรล (2b)

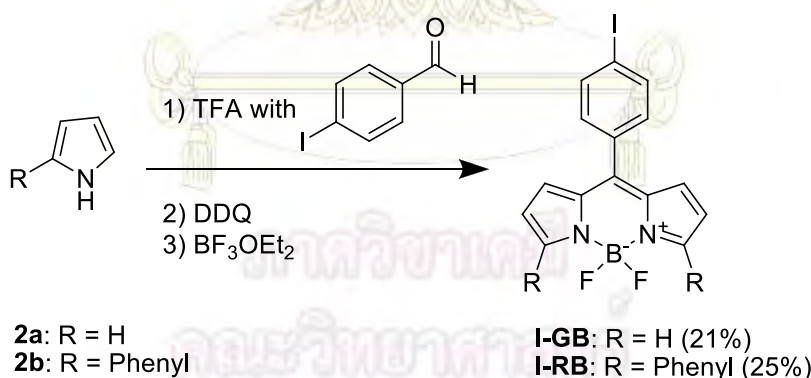


แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2b

ซึ่งสาร 1 (2.00 g, 14.79 mmol), แคลเซียมคาร์ไบด์ (5.69 g, 88.74 mmol) และ 18-crown-6 1 เกล็ด ใส่ใน seal tube เต็ม ไดเมทิลซัลฟอกไซด์/น้ำ (50:1) 20 mL และ เอทานอล 50 mL กวนด้วยแท่ง

แม่เหล็กที่อุณหภูมิ 100°C 18 ชั่วโมง จากนั้น สกัดปฏิกิริยาด้วย แอมโมเนียมคลอไรด์และไดคลอโรมีเทนใน กรวยแยก 3 ครั้ง โดยเก็บชั้นสารอินทรีย์จากนั้นทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำ ชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ต่อมานำมาทำเทคนิคโคร มาโทกราฟีแบบคอลัมน์ โดยใช้วัฏภาคหนึ่งเป็นซิลิกาเจล ก่อนที่จะผ่านวัฏภาคเคลื่อนที่คือ เฮกเซนและเอทิลอะ ซีเตตในอัตราส่วน 6 ต่อ 1 ลงไป จากนั้นทดสอบหาสาร **2b** จากเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง เก็บใส่ขวด ก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร และนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายที่เป็นวัฏ ภาคเคลื่อนที่ออก ได้ผลึกสีดำ (1.58 g , 74%) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.46 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.19 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.29 (d, J = 3.0 Hz, 1H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง²²

2.2.3 การสังเคราะห์โบดิฟิ I-GB และ I-RB



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์ I-GB และ I-RB

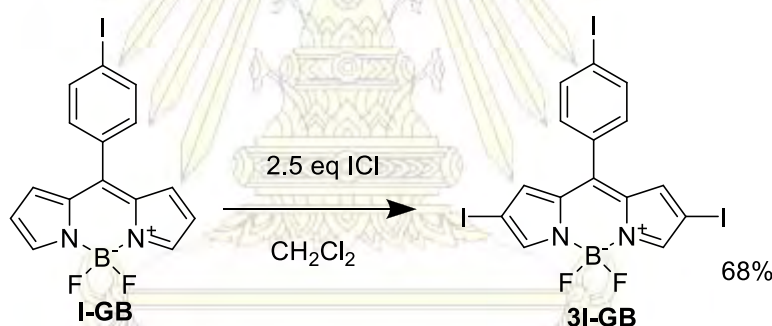
ชั่ง 4-ไอโอดobenซาลดีไฮด์ (100 mg, 0.43 mmol), พิวโรล **2a** (57.8 mg, 0.86 mmol) ใส่ขวดก้น กลมขนาด 250 mL ละลายด้วยไดคลอโรมีเทน 40 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง หยด ไตรฟลูออ โรอะซิติกเอซิด, TFA 2-3 หยดคนต่ออีก 10 นาที จากนั้นระเหยตัวทำละลาย แยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโคร มาโทกราฟีแบบคอลัมน์ ได้ผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (39.5 mg, 0.11 mmol) จากนั้นเติม 2,3-ไดคลอโร- 5,6-ไดไฮยโนเบนโซควิโนน, DDQ (25.8 mg, 0.11 mmol) ละลายด้วยไดคลอโรมีเทน 30 ml ในขวดก้น กลมขนาด 250 มิลลิลิตร กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที แล้วจึงนำปฏิกิริยามา กวนต่อที่ 0°C

เพื่อเติม N,N-ไดไอโซโพรพิลเอทิลามีน (10.3 mg, 0.8 mmol) และ โบรอนไตรฟลูออโรไดเอทิลอีเทอร์ (162.1 mg, 1.1 mmol) แล้วกวนต่ออีก 30 นาที จากนั้นระเหยตัวทำละลายเพื่อนำมาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (50% CH₂Cl₂/Hexane) ได้ของแข็งสีส้ม (31.5 mg , 21%) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.93 (s, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.54 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง²³

2.2.4 การสังเคราะห์โบดิพี I-RB

โมเลกุลนี้สังเคราะห์ได้จากสาร **2b** ด้วยวิธีการเดียวกันกับการสังเคราะห์ **I-GB** ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีแดง (26.8 mg , 25%) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.93 – 7.79 (m, 1H), 7.47 - 7.35 (m, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง²³

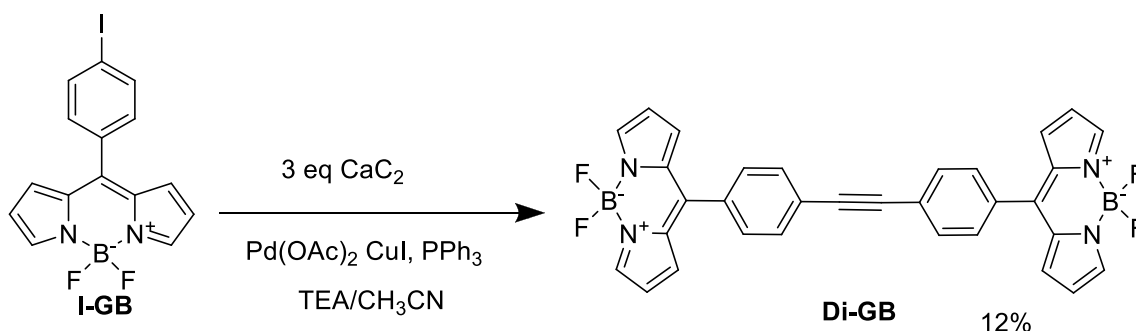
2.2.5 การสังเคราะห์โบดิพี 3I-GB



แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์ 3I-GB

ซึ่ง **I-GB** (100 mg, 0.15 mmol) และ ไอโอดีนโมโนคลอไรด์, ICl (63.2 mg, 0.39 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 mL เติมไดคลอโรมีเทน 20 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 10 นาที จากนั้นสกัดด้วย Na₂S₂O₃/CH₂Cl₂ ใช้ เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (50% CH₂Cl₂/Hexane) แยกสารให้บริสุทธิ์ ได้ของแข็งสีม่วง (96.7 mg , 68%) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.93 – 7.79 (m, 1H), 7.32 - 7.28 (m, 1H), 7.04 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H)

2.2.6 การสังเคราะห์โบดิพี Di-GB



แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์ Di-GB

ซึ่ง I-GB (100 mg, 0.15 mmol), แคมเซียมคาร์ไบด์ (82.5 g, 0.45 mmol) ไตรฟีนิลฟอสฟีน, PPh₃ (12.0 mg, 0.043 mmol), คอปเปอร์(I)ไอโอดัด, CuI (8.2 mg, 0.043 mmol) และ พัลลาเดียม (II) อะซิเตต, Pd(OAc)₂ (5.0 mg, 0.021 mmol) ในขวดก้นกลมขนาด 100 mL เติม ไตรเอทิลลามีน, TEA 1.5 mL และ อะซิโตนไนไตรล์ 20 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 18 ชั่วโมง สกัดปฏิกิริยาด้วย แอมโมเนียมคลอไรด์และไดคลอโรมีเทนในกรวยแยก 3 ครั้ง โดยเก็บชั้นสารอินทรีย์จากนั้นทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ต่อมานำมาทำเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ โดยใช้วัฏภาคหนึ่งเป็นซิลิกาเจล ก่อนที่จะผ่านวัฏภาคเคลื่อนที่คือ เฮกเซนและเอทิลอะซิเตตในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ลงไป จากนั้นทดสอบหาสาร Di-GB จากเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง เก็บใส่ขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร และนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ออก ได้ของแข็งสีส้ม (16.8 mg, 12%) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.93 (s, 1H), 7.62 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 6.89 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 6.54 (d, J = 2.3 Hz, 1H)

2.3 สมบัติเชิงแสงของ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB

2.3.1 การหาค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด

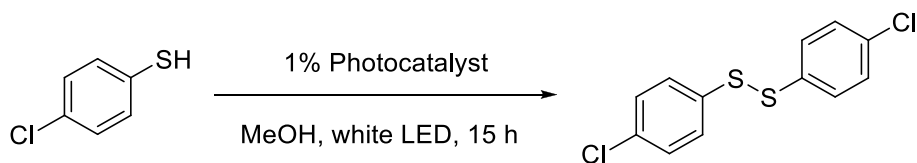
สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB วัดที่ 450 nm ถึง 700 nm ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่อง อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์

2.3.2 การหาค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงสุด

สเปกตรัมการคายแสงของ I-GB และ Di-GB วัดที่ 500 nm ถึง 700 nm 3I-GB และ I-RB วัดที่ 550 nm ถึง 700 nm ที่อุณหภูมิห้อง ใช้ excitation wavelength สำหรับ I-GB, Di-GB, 3I-GB และ I-RB ที่ 503, 504, 548 และ 550 nm ตามลำดับ วัดด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์

2.4 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไธออล โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง

2.4.1 ศึกษาการใช้ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB เป็นตัวเร่งเชิงแสง เปรียบเทียบกับโรสเบงกอล

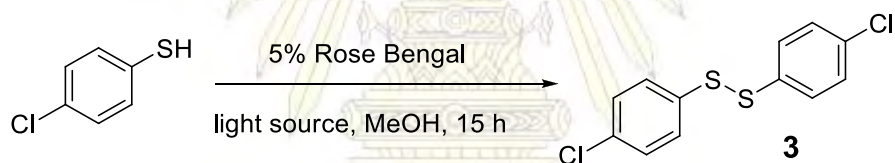


แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวเร่งเชิงแสงต่างๆ

ซึ่ง 4-คลอโรไธโอฟินอล (50 mg, 0.35 mmol) และ Photocatalyst (0.0035 mmol, 1% mol) ใส่ใน vial เต็มเมทานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 15 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นระเหยตัวทำละลาย เพื่อนำไปหา %conversion ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) ดังสมการ

%conversion = สัญญาณโปรตรอนของไดซัลไฟด์หารด้วยสองเท่าของสัญญาณโปรตรอนไธออล

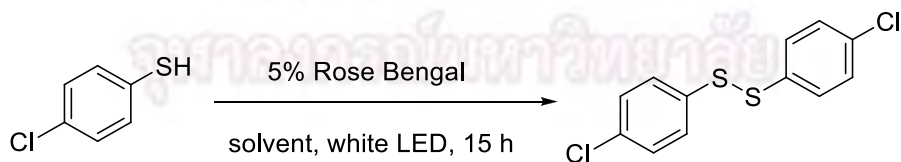
2.4.2 ศึกษา ผลของเจดสีของแสง ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol



แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้แสงสีต่างๆ

ซึ่ง 4-คลอโรไธโอฟินอล (50 mg, 0.35 mmol) และ โรสเบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ใส่ใน vial เต็มเมทานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 15 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED สีต่างๆ ได้แก่ LED สีขาว, ฟ้า, เขียว และแดง จากนั้นระเหยตัวทำละลาย แยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (100% hexane) ได้ Bis(4-chlorophenyl) disulfide, สาร 3 เป็นของแข็งสีเหลือง

2.4.3 ศึกษา ผลของตัวทำละลาย ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol



แผนภาพที่ 2.8 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวทำละลายต่างๆ

ซึ่ง 4-คลอโรไธโอฟินอล (50 mg, 0.35 mmol) และ โรสเบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ใส่ใน vial เต็ม ตัวทำละลายชนิดต่างๆ เช่น 2-โพรพานอล, ไดเมทิลฟอร์มาไมด์, อะซิโตไนไทรล์ หรือ โทลูอีน 10 mL

กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 15 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นระเหยตัวทำละลาย เพื่อนำไปหา %conversion ด้วยเทคนิค ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz)

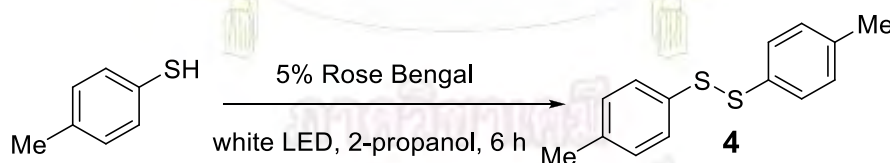
2.4.4 ศึกษา ผลของเวลา ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol



แผนภาพที่ 2.9 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol ที่เวลาต่างๆ

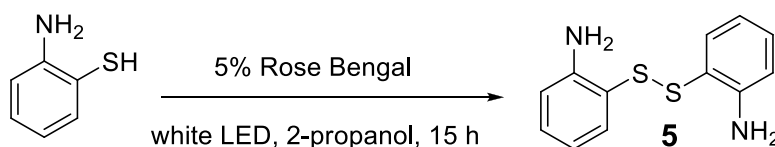
ซึ่ง 4-คลอโรไทโอเฟนอล (50 mg, 0.35 mmol) และ โรสเบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ใส่ใน vial เต็ม 2-โพรพานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง ให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว พร้อมกัน 5 ชุด เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที 30 นาที 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง และ 6 ชั่วโมง นำการทดลอง แต่ละชุดมา ระเหยตัวทำละลาย เพื่อนำไปหา %conversion ด้วยเทคนิค ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz)

2.4.5 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากโรฮอลชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง



แผนภาพที่ 2.10 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 4

ซึ่ง 4-เมทิลไทโอเฟนอล (50 mg, 0.40 mmol) และ โรสเบงกอล (23 mg, 0.02 mmol) ใส่ใน vial เต็ม 2-โพรพานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 6 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. $\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ได้ 1,2-Di-p-tolyldisulfane สาร **4** เป็นของแข็งสีเหลือง (42.7 mg, 86%) ตามลำดับ ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.03 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 2.24 (s, 6H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹⁷



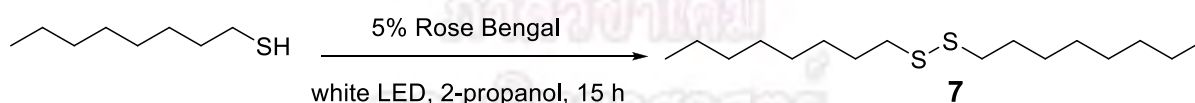
แผนภาพที่ 2.11 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 5

ซึ่ง 4-อะมิโนโธโอพีนอล (50 mg, 0.40 mmol) และ โรสเบงกอล (23 mg, 0.02 mmol) ใส่ใน vial เต็ม 2-โพรพานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 15 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ แยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบ คอลัมน์ (20% ethylacetate/hexane) ได้ 2,2'-Disulfanediyldianiline สาร 5 เป็นของเหลวสีเหลือง (37.5 mg, 75%) ตามลำดับ ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.18 (t, *J* = 11.0 Hz, 4H), 6.74 (m, 2H), 6.62 (m, 2H), 4.18 (s, 4H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹⁷



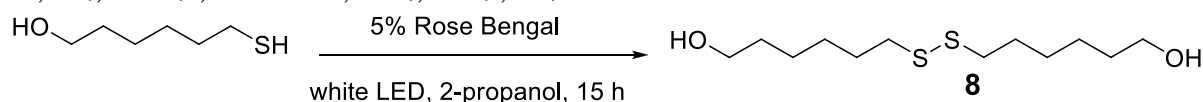
แผนภาพที่ 2.12 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 6

ซึ่ง เบนซิลเมอแซพแทน (50 mg, 0.40 mmol) และ โรสเบงกอล (23 mg, 0.02 mmol) ใส่ใน vial เต็ม 2-โพรพานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 15 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ แยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบ คอลัมน์ (100% hexane) ได้ 1,2-Dibenzyl disulfane สาร 6 เป็นของแข็งสีขาว (38.5 mg, 77%) ตามลำดับ ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.37 – 7.29 (m, 10H), 3.65 (s, 4H) ตรงตาม เอกสารอ้างอิง¹⁷



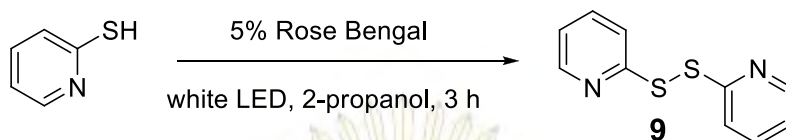
แผนภาพที่ 2.13 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 7

ซึ่ง 1-ออกเทนโธออล (50 mg, 0.34 mmol) และ โรสเบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ใส่ใน vial เต็ม 2-โพรพานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 15 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ ได้ Dioctyl disulfane สาร 7 เป็นของเหลวใส (47.1 mg, 94%) ตามลำดับ ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 3.30 (m, 4H), 2.70 (m, 4H), 1.69 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.30 (d, *J* = 2.7 Hz, 16H), 0.9 (s, 6H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹⁷



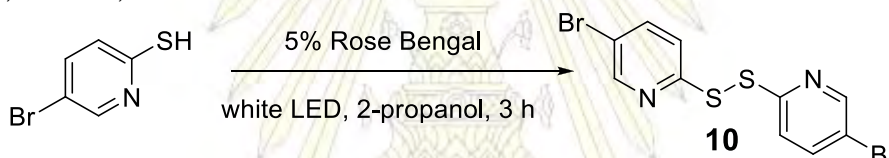
แผนภาพที่ 2.14 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ 8

ซิง 6-เมอแซฟโต-1-เฮกซานอล (50 mg, 0.37 mmol) และ โรสเบงกอล (20 mg, 0.017 mmol) ใส่ใน vial เติม 2-โพรพานอล 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 15 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ ได้ 6,6'-Disulfanediyldihexan-1-ol สาร **8** เป็นของเหลวสีเหลือง (44.1 mg, 89%) ตามลำดับ ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 3.66 (t, 4H), 2.77 – 2.62 (m, 4H), 1.71 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.51 – 1.34 (m, 8H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹⁷



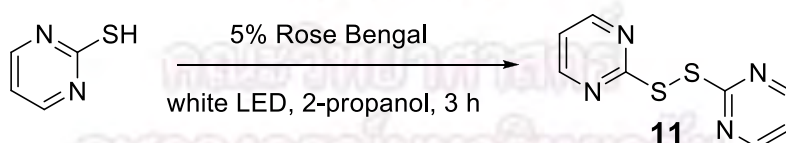
แผนภาพที่ 2.15 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ **9**

ซิง 2-เมอแซฟโตไพริดีน (50 mg, 0.45 mmol) และ โรสเบงกอล (26 mg, 0.02 mmol) ใส่ใน vial เติม 2-propanol 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 3 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ ได้ 1,2-Di(pyridine-2-yl)disulfane สาร **9** เป็นของแข็งสีขาว (46.2 mg, 92 %) ตามลำดับ ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.60 – 7.49 (m, 4H), 7.04 (m, 2H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹⁷



แผนภาพที่ 2.16 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ **10**

ซิง 5-โบรมไพริดีน-2-ไธออล (50 mg, 0.45 mmol) และ โรสเบงกอล (26 mg, 0.02 mmol) ใส่ใน vial เติม 2-propanol 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 3 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ ได้ 1,2-Bis(5-bromopyridin-2-yl)disulfane สาร **10** เป็นของแข็งสีขาว (43.0 mg, 86 %) ตามลำดับ ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.45 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.66 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 2 H), 7.43 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹⁷



แผนภาพที่ 2.17 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์ **11**

ซิง 2-เมอแซฟโตไพริมิดีน (50 mg, 0.45 mmol) และ โรสเบงกอล (26 mg, 0.02 mmol) ใส่ใน vial เติม 2-propanol 10 mL กวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง 3 ชั่วโมง ซึ่งให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว จากนั้นสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ ได้ 1,2-Di(pyrimidin-2-yl)disulfane สาร **11** เป็นของแข็งสีขาว (40.5 mg, 81 %) ตามลำดับ ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.52 (d, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 7.02 (t, *J* = 4.8 Hz, 2 H) ตรงตามเอกสารอ้างอิง¹⁷

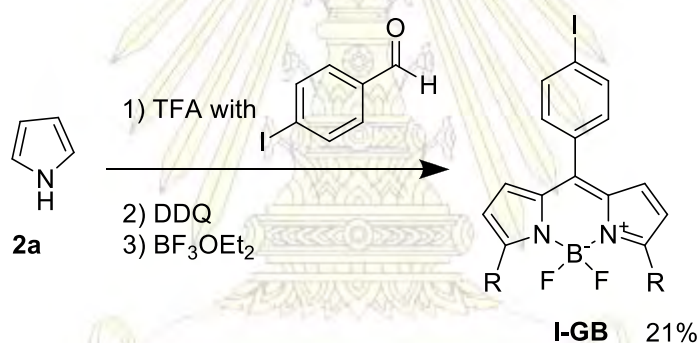
บทที่ 3

วิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ โบดิพี I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB

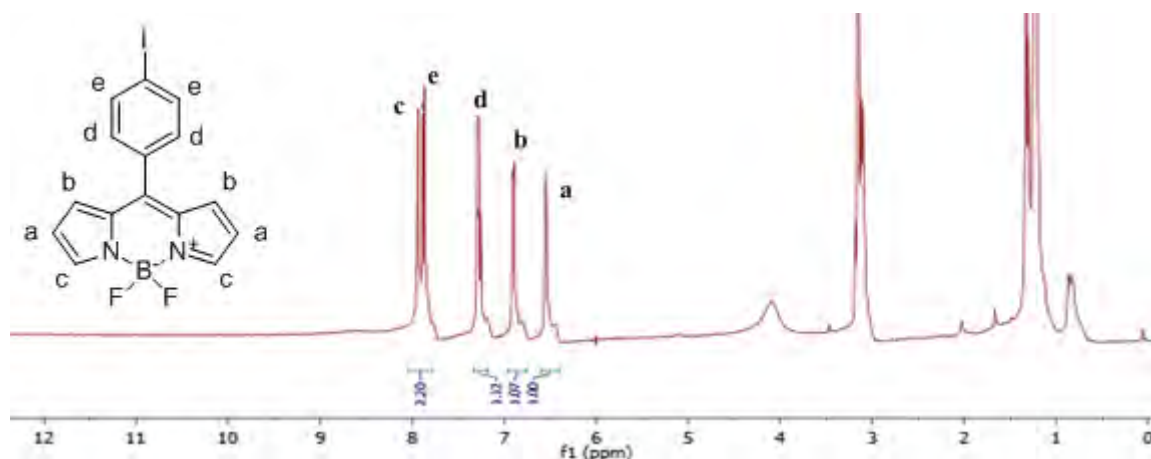
3.1.1 การสังเคราะห์ โบดิพี I-GB

ผู้วิจัยสังเคราะห์โบดิพี I-GB โดยนำพิโรล **2a** ทำปฏิกิริยาควบแน่นกับ 4-ไอโอดobenซาลดีไฮด์ โดยมี TFA เป็นตัวเร่ง ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.1 เก็บผลิตภัณฑ์ในขั้นนี้มาทำให้บริสุทธิ์แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาในขั้นที่สองและสามต่อ ซึ่งคือการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย DDQ และ การทำให้เกิดสารประกอบกับโบรอนด้วย BF_3OEt_2 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้ม โดยมีร้อยละผลได้ 21% จากปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน



แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์โบดิพี I-GB

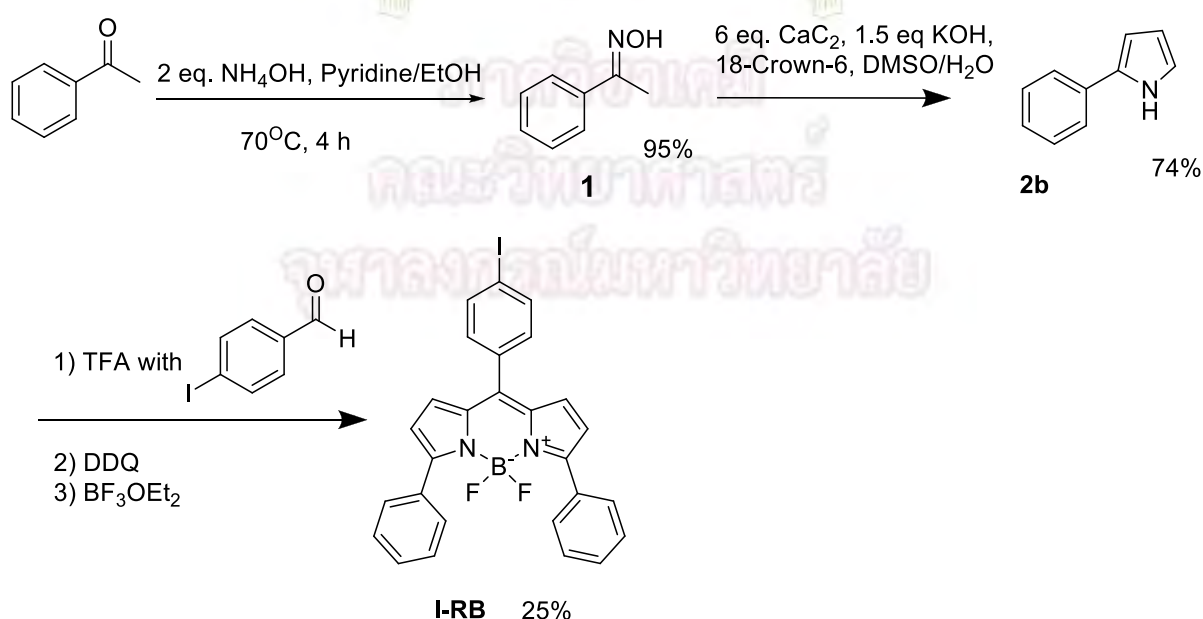
สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ I-GB ดังรูปที่ 3.1 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 6.54 ppm เป็นของโปรตรอน a และ สัญญาณที่ δ 6.89 ppm เป็นของโปรตรอน b และ สัญญาณที่ δ 7.93 ppm เป็นของโปรตรอน c ซึ่งทั้งสามสัญญาณเป็นของโปรตอนบนวง พิโรล และ สัญญาณที่ δ 7.28 ppm เป็นของโปรตรอน d และ สัญญาณที่ δ 7.87 ppm เป็นของโปรตรอน e และ ซึ่งทั้งสองสัญญาณเป็นของโปรตรอนบนวงอะโรมาติก



รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ I-GB

3.1.2 การสังเคราะห์ โบดิพี I-RB

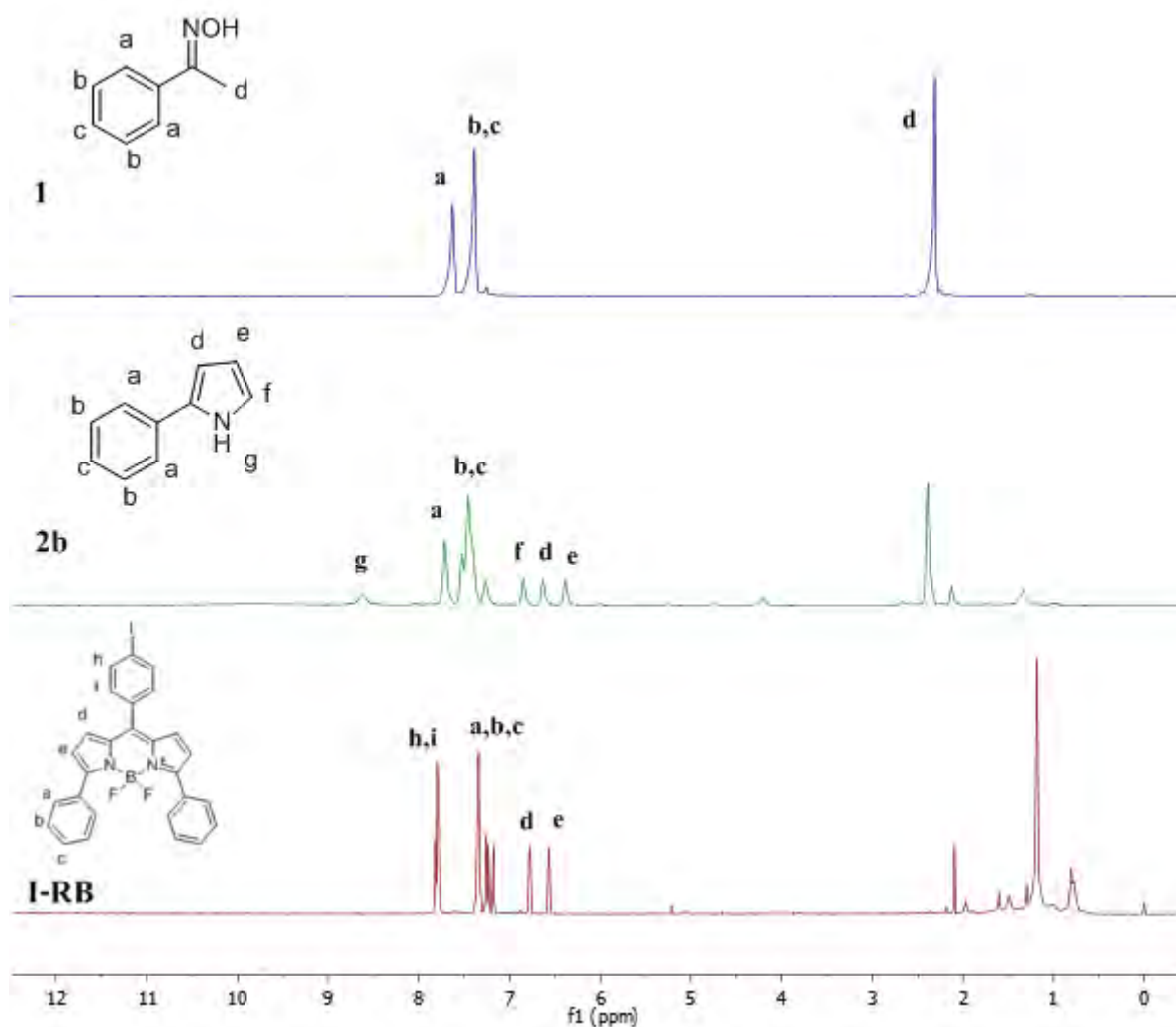
ขั้นตอนนี้เป็น การสังเคราะห์โบดิพี I-RB เริ่มจากการใช้ เบนโซควิโนนเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และพิริดีน ได้ออกซิม **1** ผลผลิตที่ได้มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว มีผลได้ 95 เปอร์เซ็นต์ หลังจากที่ได้สังเคราะห์สาร **1** แล้วในขั้นแรก โดยสารนี้จะนำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สาร **2b** หรือ 2-ฟีนิลพิโรล โดยนำสาร **1** มาทำปฏิกิริยา Trofimov ตามเอกสารอ้างอิง²² กับแคลเซียมคาร์ไบด์ และ KOH โดยเติม 18-crown ลงไปเล็กน้อยเพื่อช่วยให้ KOH สามารถละลายในชั้นอินทรีย์ได้ดีขึ้น เนื่องจาก 18-crown นั้นเป็น phase transfer catalyst จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีดำ มีผลได้ 74 เปอร์เซ็นต์ ในลำดับถัดไปจะนำสาร **2b** ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในการสังเคราะห์โบดิพี I-RB โดยนำ **2b** ทำปฏิกิริยากับ 4-ไอโอดobenซาลดีไฮด์ ด้วยวิธีการเดียวกันกับการสังเคราะห์ I-GB ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีแดง ได้ร้อยละผลได้ 25% ผ่านปฏิกิริยา 3 ขั้นตอนจากสาร **2b** ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2



แผนภาพที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์โบดิที I-RB

จากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 พบว่าสาร **1** ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นอะซิโทฟีโนนออกซิม โดยปรากฏสัญญาณที่ δ 7.68 ppm แสดงโปรตรอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง a สัญญาณที่ δ 7.49 ppm แสดงโปรตรอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง b,c และ สัญญาณที่ δ 2.32 ppm แสดงโปรตรอนที่ตำแหน่ง d เมื่อเป็นสาร 2-ฟีนิลพิโรล (**2b**) แสดงสัญญาณที่ δ 6.29 ppm เป็นของโปรตรอน e สัญญาณที่ δ 6.51 ppm เป็นของโปรตรอน d และ สัญญาณที่ δ 6.85 ppm เป็นของโปรตรอน f ซึ่งทั้งสามสัญญาณเป็นของโปรตรอนบนวง พิโรล เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ δ 8.32 ppm เป็นของโปรตรอน i สัญญาณนี้จะมีค่า chemical shift สูง เนื่องจากอิทธิพลของไนโตรเจนที่มีค่า EN สูงดึงอิเล็กตรอนบริเวณนี้

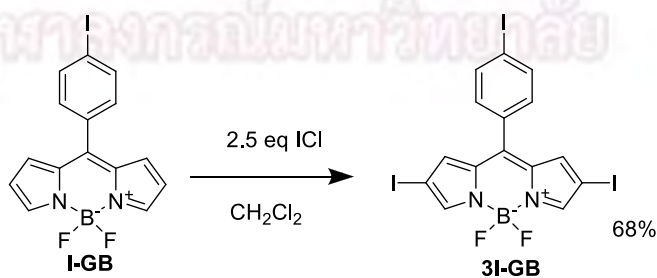
สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ I-RB แสดงให้เห็นว่าเหลือสัญญาณที่เป็นของโปรตรอนบนวง พิโรล ที่ δ 6.62 ppm เป็นของโปรตรอน e และ สัญญาณที่ δ 6.85 ppm เป็นของโปรตรอน d เมื่อเกิดสารประกอบกับโบรอน โดยโปรตรอน f ที่ δ 6.85 ppm ของพิโรลหายไป นอกจากนี้สัญญาณที่ δ 7.31 ppm เป็นของโปรตรอน c และ สัญญาณที่ δ 7.47 – 7.35 ppm เป็นของโปรตรอน a,b ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตรอนบนวงฟีนิล นอกจากนี้สัญญาณที่ δ 7.93 – 7.79 ppm เป็นของโปรตรอน h,i ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตรอนบนวงไอโอโดเบนซีนเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการควมแน่นกับไอโอโดเบนซาลดีไฮด์เกิดอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 3.2 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ อะซิโตฟีโนนออกซิม (1), 2-ฟีนิลพิโรล (2b) และ I-RB

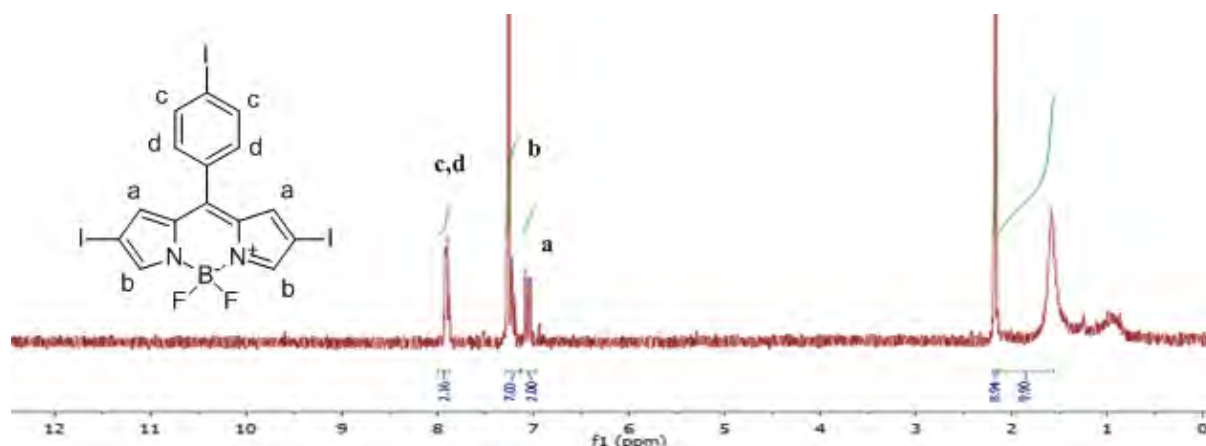
3.1.3 การสังเคราะห์โบดิฟี 3I-GB

ผู้วิจัยสังเคราะห์โบดิฟี 3I-GB โดยนำ I-GB ทำปฏิกิริยากับ ไอโอดีนโมโนคลอไรด์ในไดคลอโรมีเทน ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.3 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีม่วง มีร้อยละผลได้ 68 เปอร์เซ็นต์



แผนภาพที่ 3.3 แสดงการสังเคราะห์โบดิฟี 3I-GB

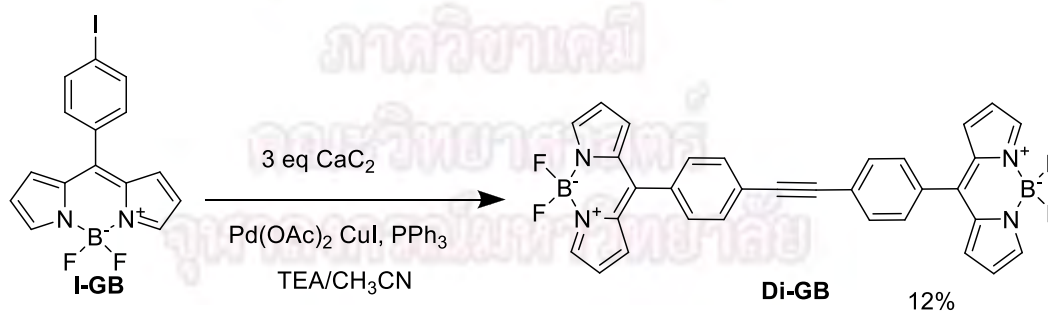
สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 3I-GB ดังรูปที่ 3.3 แสดงให้เห็นว่า การแทนที่หมู่ไอโอดีนบนวงไพโรลทำให้สัญญาณของโปรตรอนบนวงไพโรลหายไปหนึ่งสัญญาณคือ โปรตรอน a ที่ 6.54 ppm ของสารตั้งต้น I-GB นอกจากนี้สัญญาณของวงไพโรลใน 3I-GB ที่ δ 7.04 ppm และ สัญญาณที่ δ 7.32 – 7.28 ppm เป็นของโปรตรอน a และ b มีการเลื่อนไปทาง δ สูงขึ้น นอกจากนี้แล้ว สัญญาณที่ δ 7.93 – 7.79 (m) เป็นของโปรตรอน c,d และ ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตรอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่งเมโซยังคงอยู่ แสดงให้เห็นว่าการเกิดไอโอดีนชั้นที่ตำแหน่งเบต้าบนวงไพโรลเท่านั้น



รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 3I-GB

3.1.4 การสังเคราะห์โบดิฟิ Di-GB

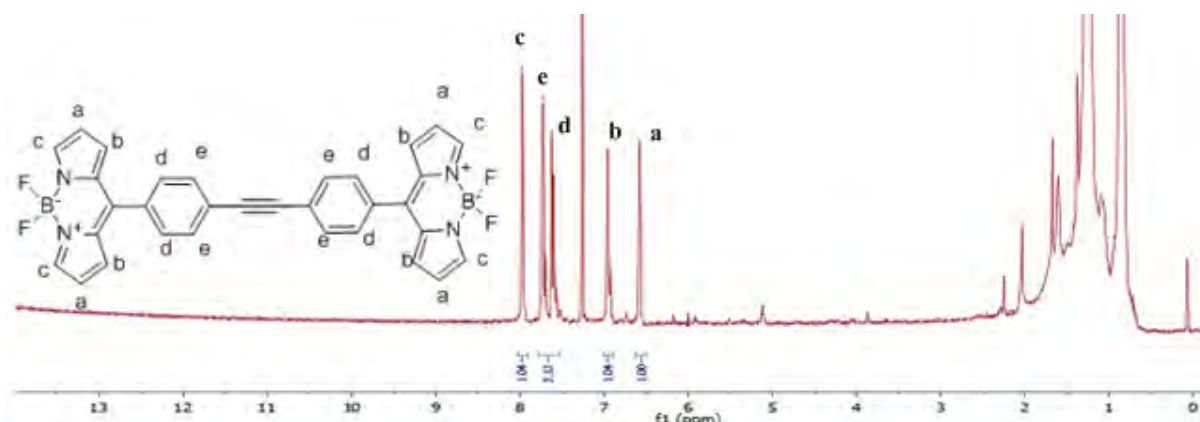
ผู้วิจัยสังเคราะห์โบดิฟิ Di-GB โดยนำ I-GB ทำปฏิกิริยากับ แคลเซียมคาร์ไบด์ จากปฏิกิริยาโซโนกาชิระ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พัลลาเดียมอะซิเตต และคอปเปอร์ (I) ไอโอดิด์ ในสภาวะเบส โดยใช้ไตรเอทิลลามีนในอะซิโตไนโตรล์ โดยใช้สภาวะตามเอกสารอ้างอิง²⁵ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.4 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้ม โดยมีร้อยละผลได้เพียง 12 เปอร์เซ็นต์



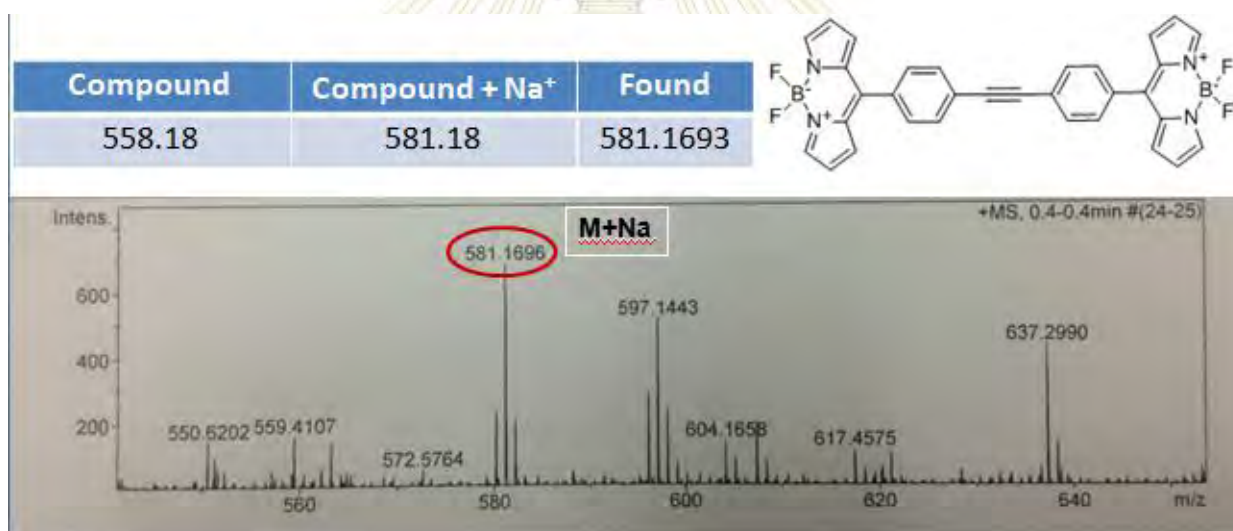
แผนภาพที่ 3.4 แสดงการสังเคราะห์โบดิฟิ Di-GB

สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ Di-GB ดังรูปที่ 3.4 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 6.54 เป็นของโปรตรอน a และ สัญญาณที่ δ 6.89 เป็นของโปรตรอน b และ สัญญาณที่ δ 7.93 เป็นของโปรตรอน c ซึ่งทั้งสามสัญญาณเป็นของโปรตรอนบนวงไพโรล และ สัญญาณที่ δ 7.48 เป็นของโปรตรอน d และ สัญญาณที่ δ 7.62

เป็นของโปรตรอน e และ ซึ่งทั้งสองสัญญาณเป็นของโปรตรอนบนวงอะโรมาติก โดยโปรตรอนทั้ง 5 สัญญาณนี้แสดงให้เห็นว่าสารที่เตรียมได้มีความสมมาตร นอกจากนี้มวลโมเลกุลได้ถูกยืนยันด้วยแมสสเปกโตรเมตรี ซึ่งได้เท่ากับ 558.1696 ซึ่งตรงกับ มวลโมเลกุลของสารประกอบ Di-GB คือ 558.18 ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.4 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ Di-GB



รูปที่ 3.5 แสดงแมสสเปกตรัม ของ Di-GB

3.2 สมบัติเชิงแสงของ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB

เมื่อสังเคราะห์โบดีฟิทั้ง 4 ชนิดแล้ว ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารดังแสดงในตารางที่ 3.1 เมื่อละลาย I-GB I-RB 3I-GB และ Di-GB ด้วยไดคลอโรมีเทน ได้สารละลายสีเหลือง สีชมพู สีชมพูและสีส้ม ตามลำดับ และเรืองแสงสีเขียว สีส้ม สีส้ม และไม่เรืองแสง ตามลำดับ ภายใต้แสง UV จากหลอดแบล็กไลท์ จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ I-GB I-RB 3I-GB และ Di-GB พบว่า มีสัญญาณการดูดกลืนแสงสูงสุด

ที่ความยาวคลื่น 503 550 548 และ 504 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีค่าสัญญาณการคายแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 522 590 586 นาโนเมตรและไม่คายแสง ตามลำดับ การเคลื่อนที่ของสัญญาณดูดกลืนและคายแสงสูงสุดไปทางค่าความยาวคลื่นมากขึ้น (Red shift) เป็นผลจากการเพิ่มคอนจูเกตที่วงพินิล เห็นได้จาก I-GB และ I-RB นอกจากนี้เป็นผลมาจากการเพิ่มของหมู่ไอโอดีนเช่นกัน เห็นได้จาก I-GB และ 3I-GB

ผู้วิจัยคาดว่า Di-GB เกิดปรากฏการณ์ Photo-Induce electron transfer โดยสารเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากหมู่ให้อิเล็กตรอนซึ่งคือโบรอนของโบดิฟิ์ด้านหนึ่งไปยังอะตอมไนโตรเจนของโบดิฟิ์อีกด้านหนึ่ง

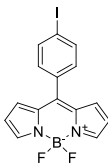




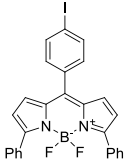


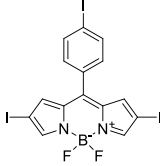


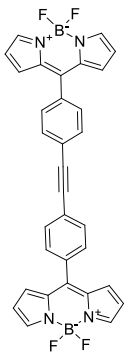


ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ตารางที่ 3.1 แสดงสมบัติเชิงแสงของ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB

โครงสร้างของสาร	สีของสารละลาย		ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด (nm)	ความยาวคลื่นที่คายแสงสูงสุด (nm)
	ใน visible light	ใน day light		
I-GB 			503	522

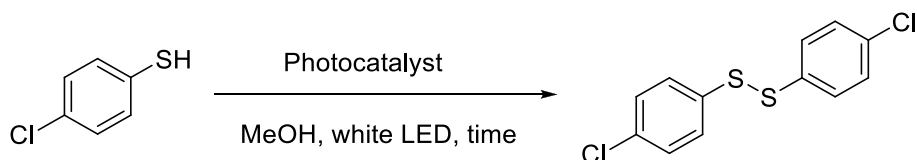
				
I-RB 			550	590
3I-GB 			548	586
Di-GB 			504	-

3.3 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง

3.3.1 การใช้ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB เป็นตัวเร่งเชิงแสง เปรียบเทียบกับ โรสเบงกอล

ผู้วิจัยใช้ 4-chlorothiophenol เป็นสารตัวอย่างในการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไรเออลด้วยแสงไปเป็นไดซัลไฟด์ เมื่อใช้ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB หรือ โรสเบงกอล เป็นตัวเร่งเชิงแสงในตัวทำละลายเมทานอล ให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED แสงขาว %conversion ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวเร่งเชิงแสงต่างๆ



Entry	Photocatalyst	%mol	Time (hr)	%conversion ^a
1	I-GB	1	3	29 %
2	I-RB	1	3	19 %
3	3I-GB	1	3	24 %
4	Di-GB	1	3	19 %
5	Rose bengal	1	3	27 %
6	I-GB	5	3	100 %
7	Rose bengal	5	6	100 %
8	Rose bengal	5	15	0 % ^b
9	Rose bengal	0	15	0 %

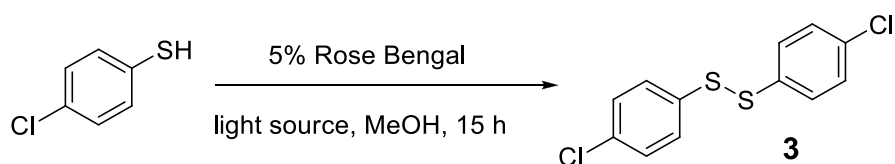
^a %conversion หาได้จากเทคนิค ¹H NMR ^b ไม่ให้แสง

ที่เวลา 3 ชั่วโมง ผู้วิจัยหา %conversion ด้วยเทคนิค ¹H NMR ใช้ CDCl₃ เป็นตัวทำละลาย พบว่าเมื่อใช้ Photocatalyst 1%mol เป็น I-GB, I-RB, 3I-GB, Di-GB หรือ โรสเบงกอล ได้ %conversion อยู่ในช่วง 20-30 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 3.2 ลำดับที่ 1-5) ซึ่งมีประสิทธิภาพไม่ต่างกัน แต่เมื่อใช้ Photocatalyst 5% mol I-GB ให้ 100 %conversion ภายใน 3 ชั่วโมงขณะที่ โรสเบงกอลต้องใช้เวลา 6 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม โรสเบงกอล 5% mol ยังสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ได้ และโรสเบงกอลหาซื้อได้ทั่วไปตามท้องตลาด นอกจากนี้ยังไม่เคยมีใครใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสง ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ โรสเบงกอล เป็นตัวเร่งเชิงแสงในการศึกษาปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อการเกิดไดซัลไฟด์จากไธออล ต่อไป

3.3.2 ผลของเจตสีของแสงในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol

จากผลวิจัยข้างต้น ผู้วิจัยจึงใช้ โรสเบงกอล 5 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นตัวเร่งเชิงแสง ศึกษาการเปลี่ยน 4-chlorothiophenol เป็นไดซัลไฟด์ เมื่อใช้ ตัวทำละลายที่ใช้คือเมทานอล ให้แสงแก่ปฏิกิริยาด้วย LED สีต่างๆ ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวเร่งเชิงแสงต่างๆ

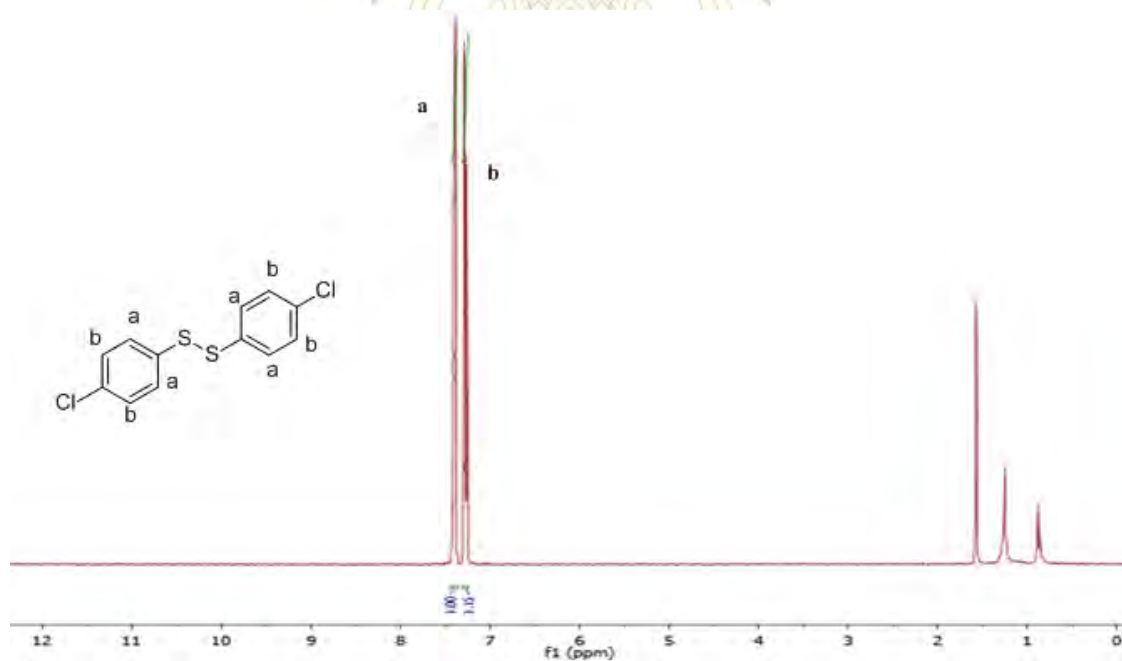


Entry	Light source	Yield ^a
1	White LED	90 %
2	Blue LED	99 %
3	Green LED	96 %
4	Red LED	18 % ^b

^a ร้อยละผลได้หาได้จากการกรองตัวเร่งออกจากปฏิกิริยาโดยผ่านซิลิกาในกรวยกรอง ^b ร้อยละผลได้หาได้จากการผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี

เมื่อครบ 15 ชั่วโมง ผู้วิจัยกรองตัวเร่งออกจากปฏิกิริยาโดยผ่านซิลิกาในกรวยกรอง พบว่า เมื่อใช้ LED สีขาว ฟ้าและเขียว ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ (ตารางที่ 3.3 ลำดับที่ 1-3) ตรวจสอบโดยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบบาง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง มีผลได้มากกว่า 90 แต่ถ้าใช้ LED สีแดงปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เพียง 18 เปอร์เซ็นต์ แยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี ผู้วิจัยพิสูจน์ทราบโครงสร้างของไดซัลไฟด์โดยมี ¹H-NMR สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 3.6

สเปกตรัม ¹H-NMR ของสาร **3** ดังรูปที่ 3.6 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 7.40 ppm เป็นของโปรตรอน a และ สัญญาณที่ δ 7.27 ppm เป็นของโปรตรอน b ซึ่งทั้งสองสัญญาณเป็นของโปรตรอนบนวงอะโรมาติก



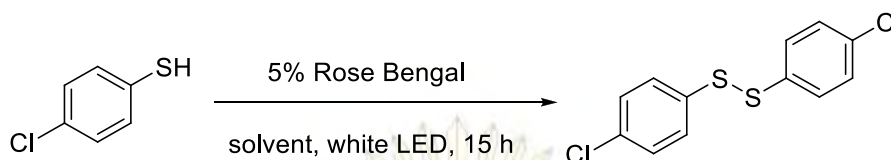
รูปที่ 3.6 แสดงสเปกตรัม ¹H-NMR ของไดซัลไฟด์ **3**

ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ LED แสงขาว ในการศึกษาปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อการเกิดไดซัลไฟด์จากไรเออล ต่อไป

3.3.3 ผลของตัวทำละลาย ในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol

หลังจากที่ผู้วิจัยได้ทราบว่า LED แสงขาวและโรสเบงกอล 5 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นตัวเร่งเชิงแสง เป็นสภาวะที่เหมาะสม ผู้วิจัยจึงคัดเลือกตัวทำละลายต่างๆ โดยใช้ 4-chlorothiophenol ศึกษาการเปลี่ยนเป็นไดซัลไฟด์ ดังตารางที่ 3.4 ตามสภาวะดังกล่าว

ตารางที่ 3.4 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol เมื่อใช้ตัวทำละลายต่างๆ



Entry	Solvent	%conversion ^a
1	2-propanol	100 %
2	DMF	100 %
3	Acetonitrile	100 %
4	Toluene	100 %

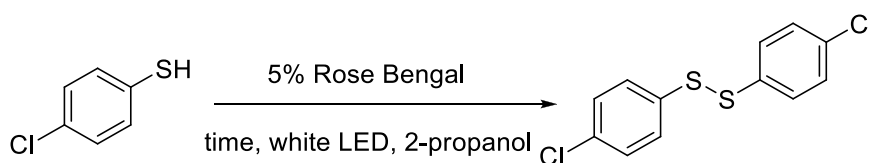
^a %conversion หาได้จากเทคนิค ¹H NMR

เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 15 ชั่วโมง ผู้วิจัยหา %conversion ด้วยเทคนิค ¹H NMR ใช้ CD₃OD เป็นตัวทำละลาย เนื่องจากสัญญาณของตัวทำละลายไม่อยู่ในช่วงอะโรมาติกและทำให้ δ รวมถึงรูปแบบสัญญาณของสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์ แตกต่างกันชัดเจน เหมาะสมกว่าการใช้ CDCl₃ และเร็วกว่าการทำคอลัมน์โครมาโทกราฟี เราพบว่า การใช้ 2-โพรพานอล, ไดเมทิลฟอร์มาไมด์, อะซิโตไนไทรล์ หรือ โทลูอิน เป็นตัวทำละลายก็ให้ 100% conversion ทั้งสิ้น แม้ โทลูอินเป็นตัวทำละลายไม่มีขั้ว ไม่สามารถละลายโรสเบงกอลได้ ยังสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ แสดงว่าสามารถใช้ โรสเบงกอล เป็นตัวเร่งเชิงแสงแบบต่างเฟสได้ ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ 2-propanol เป็นตัวทำละลาย เพราะเป็นตัวทำละลายที่ไม่เป็นพิษ ตามเอกสารอ้างอิง²⁷

3.3.4 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol

ผู้วิจัยทราบถึง ตัวทำละลาย และแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมแล้ว เราต้องการจะหาว่า เวลา เท่าไรจึงจะเหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นเราจึงใช้ 4-chlorothiophenol เป็นตัวอย่าง ศึกษาการเปลี่ยนเป็นไดซัลไฟด์ และติดตามปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ และผลแสดง ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol ที่เวลาต่างๆ



Entry	Time	%conversion ^a
1	10 min	4 %
2	30 min	14 %
3	1 hr	29 %
4	3 hr	33 %
5	6 hr	100 %
6	15 hr	100 %

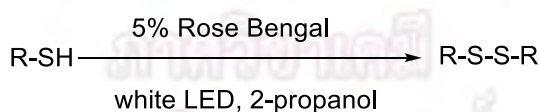
^a %conversion หาได้จากเทคนิค ¹H NMR

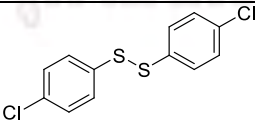
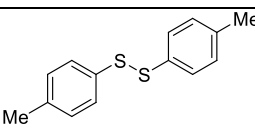
เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที, 30 นาที, 1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 6 ชั่วโมง ผู้วิจัยหา %conversion ด้วยเทคนิค ¹H NMR ใช้ CD₃OD เป็นตัวทำละลาย พบว่าใช้เวลา 6 ชั่วโมงจะเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แม้จะทิ้งปฏิกิริยาไว้จนถึง 15 ชั่วโมง ก็ได้ 100 %conversion โดยไม่มีผลิตภัณฑ์อื่นๆเกิดขึ้นมา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสถานะนี้เป็นสถานะที่ไม่รุนแรง ดังแสดงในรูปที่ 3.7 เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ผู้วิจัยจึงได้สถานะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งคือ ใช้โรสเบงกอล 5%mol และทำปฏิกิริยาใน 2-โพรพานอล เครื่องกำเนิดแสงเป็น LED แสงขาว โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 6-15 ชั่วโมง

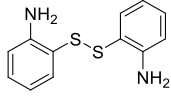
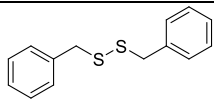
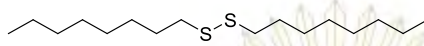
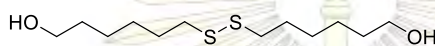
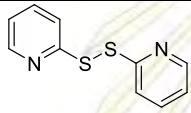
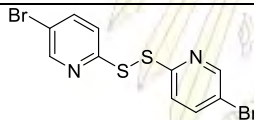
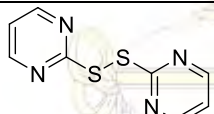
3.4 การสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออลชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง

เมื่อผู้วิจัยได้สถานะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาแล้ว จึงนำไฮออลที่มีหมู่แทนที่ชนิดต่างๆ 9 ชนิดมาศึกษาการเกิดไดซัลไฟด์ ผ่านปฏิกิริยาการเร่งเชิงแสงด้วยโรสเบงกอล ดังแสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสดงการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไฮออลชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง



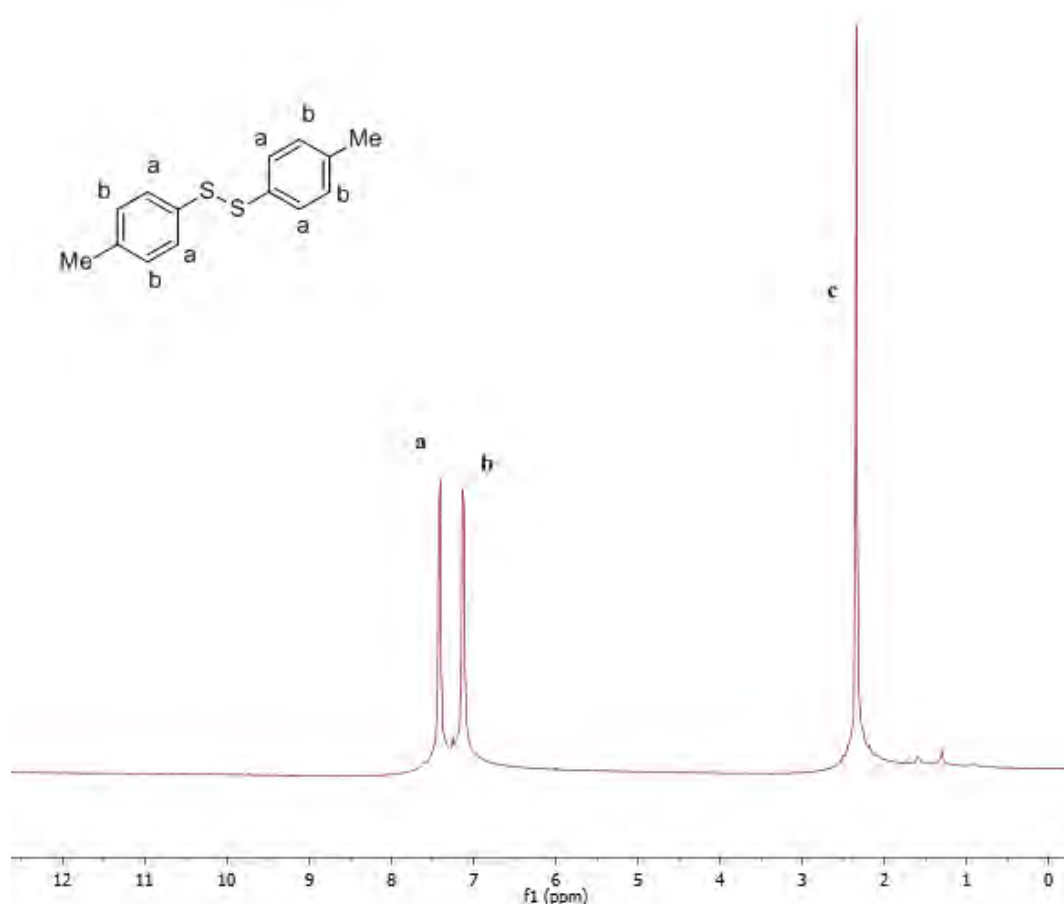
ลำดับที่	โครงสร้างของไดซัลไฟด์	เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ร้อยละผลได้ ^a
1	 3	6	90 %
2	 4	6	86 %

3	 5	15	75 % ^b
4	 6	15	77 % ^b
5	 7	15	94 %
6	 8	15	89 %
7	 9	3	92 %
8	 10	3	86 %
9	 11	3	81 %

^a ร้อยละผลได้หาได้จากการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากโรสเบงกอลได้โดยสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂

^b ร้อยละผลได้หาได้จากการผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี

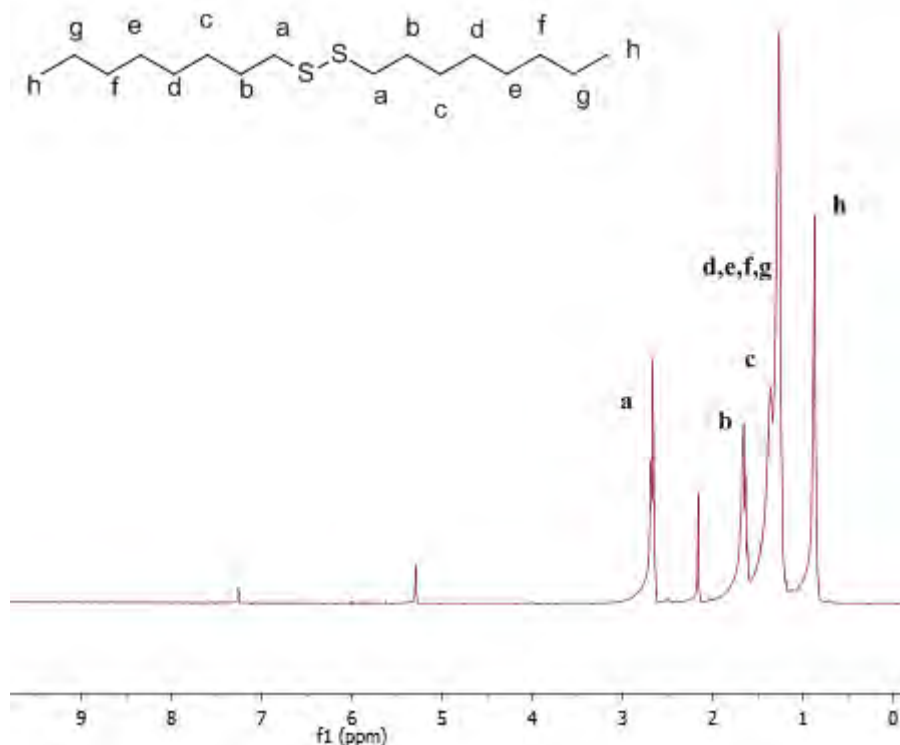
จากตารางที่ 3.6 พบว่า สาร 4 เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ใช้เวลา 6 ชั่วโมง (ตารางที่ 3.6 ลำดับที่ 2) ซึ่งสามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากโรสเบงกอลได้โดยสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ โดยโรสเบงกอลจะละลายอยู่ในชั้นน้ำซึ่งเป็นเกลือของคาร์บอกซิเลท ขณะที่ ผลิตภัณฑ์ละลายอยู่ในชั้นอินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 14ก เมื่อระเหยตัวทำละลายได้ สาร 4 เป็นของแข็งสีเหลือง 86 เปอร์เซ็นต์ ซึ่ง สาร 4 เป็นอะโรมาติกไรออล โครงสร้างคล้ายสาร 3 มาก จึงใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน สเปกตรัม ¹H-NMR ของสาร 4 ดังรูปที่ 3.8 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 7.30 เป็นของโปรตรอน a และ สัญญาณที่ δ 7.03 เป็นของโปรตรอน b ซึ่งทั้งสองสัญญาณเป็นของโปรตรอนบนวงอะโรมาติก สัญญาณที่ δ 2.24 เป็นของโปรตรอน c ซึ่งเป็นหมู่เมทิล



รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของไดซัลไฟด์ 4

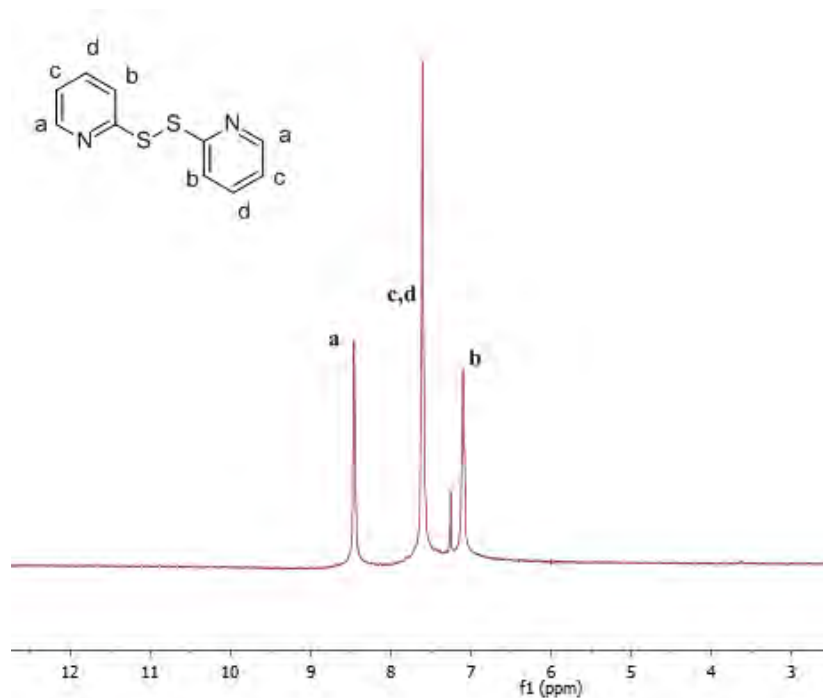
จากตารางที่ 3.6 พบว่า สาร 5 และสาร 6 (ตารางที่ 3.6 ลำดับที่ 3 และ 4) เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ใช้เวลา 15 ชั่วโมง สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากโรสเบงกอลได้โดยสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ ระเหยตัวทำละลายแล้วตรวจสอบโครงสร้างด้วย $^1\text{H-NMR}$ พบผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเล็กน้อยจึง แยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี ได้สาร 5 เป็นของแข็งสีเหลือง 75 เปอร์เซ็นต์ และสาร 6 เป็นของแข็งสีขาว 77 เปอร์เซ็นต์ แม้ สาร 5 จะเป็นอะโรมาติกไฮดรอล แต่อะตอมซัลเฟอร์ไม่ได้ต่อกับวงอะโรมาติกโดยตรง และสาร 6 มีหมู่อะมิโนซึ่งไวต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง จึงใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่าสาร 3 และ 4 ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นคาดว่าเป็นการเกิด over oxidation

จากตารางที่ 3.6 พบว่า สาร 7 และ 8 (ตารางที่ 3.6 ลำดับที่ 5 และ 6) เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ใช้เวลา 15 ชั่วโมง สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากโรสเบงกอลได้โดยสกัดด้วย sat. NaOH/CH₂Cl₂ ระเหยตัวทำละลายได้ สาร 7 เป็นของเหลวใส 94 เปอร์เซ็นต์ และสาร 8 เป็นของเหลวสีเหลือง 89 เปอร์เซ็นต์ ซึ่ง สาร 7 และ 8 เป็นอะลิฟาติกไฮดรอล การเกิดแรดิคัล ของอะตอมซัลเฟอร์ยากเพราะไม่มี เรโซแนนซ์ของวงเบนซีนช่วยให้แรดิคัลเสถียรเหมือนสาร 3 และ 4 จึงใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่าสาร 3 และ 4 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 7 ดังรูปที่ 3.9 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 3.30 เป็นของโปรตรอน a สัญญาณที่ δ 2.70 เป็นของโปรตรอน b สัญญาณที่ δ 1.69 เป็นของโปรตรอน c สัญญาณที่ δ 1.30 เป็นของโปรตรอน d, e, f, g และ สัญญาณที่ δ 0.90 เป็นของโปรตรอน h



รูปที่ 3.8 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของไดซัลไฟด์ 7

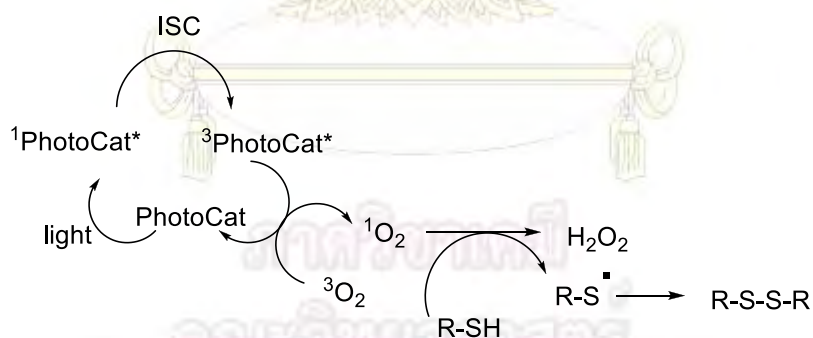
จากตารางที่ 3.6 พบว่า สาร 9, 10 และ 11 (ตารางที่ 3.6 ลำดับที่ 7 8 และ 9) ซึ่งเป็นเฮเทอโรไซคลิกไธออล เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ใช้เวลา 3 ชั่วโมงเท่านั้น และสามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากโรสเบงกอลได้โดยสกัดด้วย sat. $\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ระเหยตัวทำละลายได้ สาร 9 เป็นของแข็งสีขาว 92 เปอร์เซ็นต์ สาร 10 เป็นของแข็งสีขาว 86 เปอร์เซ็นต์ และ สาร 11 เป็นของแข็งสีขาว 81 เปอร์เซ็นต์ เราคาดว่า สาร 9, 10 และ 11 เป็นเฮเทอโรไซคลิกไธออล ดังนั้นการเกิดแรดิคัลของอะตอมซัลเฟอร์จึงเกิดง่ายเพราะมีเรโซแนนซ์ของวงอะโรมาติกและไนโตรเจนอะตอม ช่วยทำให้แรดิคัลเสถียรมากกว่าสาร 3 และ 4 จึงใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา เร็วกว่า สาร 3 และ 4 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 8 ดังรูปที่ 3.10 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณที่ δ 8.40 เป็นของโปรตรอน a สัญญาณที่ δ 7.60 – 7.49 เป็นของโปรตรอน b และ สัญญาณที่ δ 7.04 เป็นของโปรตรอน c



รูปที่ 3.9 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของไดซัลไฟด์ 9

3.5 กลไกการเกิดไดซัลไฟด์จากไรออล โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง

ผู้วิจัยคาดว่า ตัวเร่งเชิงแสงมีกลไกในการเปลี่ยนไรออลให้เป็นไดซัลไฟด์ ดังแผนภาพที่ 3.5

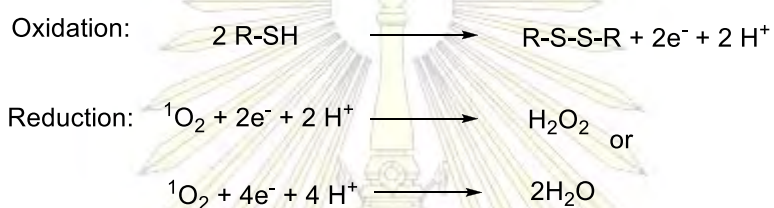


แผนภาพที่ 3.5 แสดงกลไกการเกิดไดซัลไฟด์จากไรออล โดยใช้ตัวเร่งเชิงแสง

เมื่อตัวเร่งเชิงแสงสถานะพื้น (Photocat) ได้รับพลังงานแสงจะเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะกระตุ้น singlet ($^1\text{Photocat}^*$) แล้วเกิด inter system crossing (ISC) เป็นสถานะกระตุ้น triplet ($^3\text{Photocat}^*$) เมื่อตัวเร่งเชิงแสงกลับมาที่สถานะพื้นอีกครั้ง เพื่อเข้าวงจรของตัวเร่ง ทำให้ ออกซิเจน triplet ($^3\text{O}_2$) ซึ่งมีอยู่ทั่วไปในบรรยากาศ เปลี่ยนเป็นออกซิเจน singlet ($^1\text{O}_2$) ซึ่งเป็น ROS (Reactive oxygen species) เมื่อ ออกซิเจน singlet เปลี่ยนอะตอมซัลเฟอร์ของไรออลให้เป็นซัลเฟอร์เรดิคัล เพื่อกลับไปเป็นไดซัลไฟด์ในขั้นตอนสุดท้าย

และได้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง สอดคล้องกับผลการทดลองในตารางที่ 3.6 ที่ว่า ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา เฮเทอโรไซคลิกไฮดรอล > อะโรมาติกไฮดรอล > อะลิฟาติกไฮดรอล ตามลำดับ

เมื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นดังแสดงในแผนภาพที่ 3.6 เลขออกซิเดชันของอะตอมซัลเฟอร์ในโมเลกุลไฮดรอล คือ -1 เมื่อเป็นไดซัลไฟด์ เลขออกซิเดชันของอะตอมซัลเฟอร์ในโมเลกุลไฮดรอล คือ 0 แสดงว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันเกี่ยวข้องกับ 2 e⁻ สำหรับปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน singlet (¹O₂) มีเลขออกซิเดชัน 0 เมื่อรับอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ออกซิเจน singlet เปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเลขออกซิเดชันของแต่ละอะตอมออกซิเจนในโมเลกุล คือ -1 แสดงว่าปฏิกิริยารีดักชันเกี่ยวข้องกับ 2 e⁻ หรือกรณีที่ ออกซิเจน singlet เปลี่ยนเป็นน้ำ ซึ่งเลขออกซิเดชันของอะตอมออกซิเจนในโมเลกุล คือ -2 แสดงว่าปฏิกิริยารีดักชันเกี่ยวข้องกับ 4 e⁻



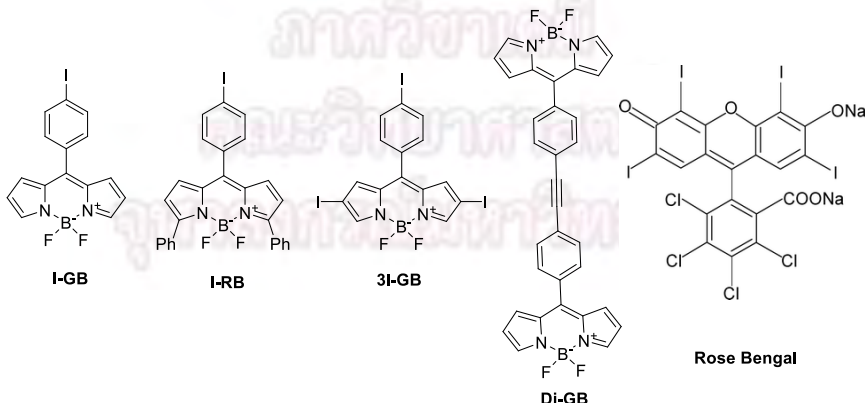
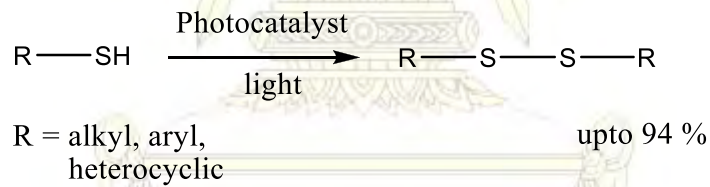
แผนภาพที่ 3.6 ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไฮดรอลและ ออกซิเจน singlet

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ได้นำโรสเบงกอลและโบดิพี 4 ชนิดคือ I-GB, I-RB, 3I-GB และ Di-GB เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสงในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไธออล โดยโบดิพี 4 ชนิดสังเคราะห์ได้จากพิโรลซึ่งมีร้อยละผลได้อยู่ในช่วง 12 - 68 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของโบดิพี เมื่อนำโบดิพีทั้ง 4 ชนิดและโรสเบงกอลมาใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสง ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดซัลไฟด์จาก 4-chlorothiophenol พบว่า มีประสิทธิภาพไม่ต่างกัน จึงใช้โรสเบงกอลเป็นตัวเร่งเชิงแสงเพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ใช้ โรสเบงกอล 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ตัวทำละลายคือ 2-โพรพานอล ให้แสงด้วย LED แสงขาว และใช้เวลา 6 - 15 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องในการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้วสามารถใช้สภาวะนี้สังเคราะห์ไดซัลไฟด์จากไธออลต่างๆอีก 8 ชนิด ให้ร้อยละผลได้ที่ 75 - 94 เปอร์เซ็นต์



เอกสารอ้างอิง

1. Bulaj, G. *Biotechnol. Formation of Disulfide Bonds in Proteins and Peptides. Biotechnol Adv.* **2005**, *23*, 87–92.
2. Das, A.; Naskar, N.; Basu, D. K. Thiophosphoryl Disulfides as Crosslinking Agents for Chloroprene Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 1913–1919.
3. Kirihara, M.; Asai, Y.; Ogawa, S.; Noguchi, T.; Hatano, A.; Hirai, Y. A Mild and Environmentally Benign Oxidation of Thiols to Disulfides. *Synthesis.* **2007**, *21*, 3286–3289.
4. Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. Visible Light Photocatalysis as a Greener Approach to Photochemical Synthesis. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 527–532.
5. Hedstrand, D. M.; Kruizinga, W. H.; Kellogg, R. M. Light Induced and Dye Accelerated Reductions of Phenacyl Onium Salts by 1,4-Dihydropyridines. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1255–1258.
6. Tucker, J. W.; Stephenson, C. R. J. Shining Light on Photoredox Catalysis: Theory and Synthetic Applications. (17 February 2012). *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617–1622.
7. Neckers, D. C. The Indian Happiness Wart in the Development of Photodynamic Action. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 649–656.
8. DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. Photosensitized Singlet Oxygen and its Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 351–371.
9. Rauf, M. A.; Graham, J. P.; Bukallah, S. B.; Al-Saedi, M. A. S. Solvatochromic Behavior on the Absorption and Fluorescence Spectra of Rose Bengal Dye in Various Solvents. *Spectrochim. Acta. A.* **2009**, *72*, 133–137.
10. a.) Blossey, E. C.; Neckers, D. C.; Thayer, A. L.; Schaap, A. P. *Polymer-based Sensitizers for Photooxidations. J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5820–5822;

- b.) Facchin, G.; Minto, F.; Gleria, M.; Bertani, R.; Bortolus, P. Phosphazene-bound Rose Bengal: A Novel Photosensitizer for Singlet Oxygen Generation. *J. Inorg. Organomet. P.* **1991**, *1*, 389-395.
11. Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
12. Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W.; Wang, L.; Robeyns, K.; Qin, W.; Tang, X.; Beljonne, D.; Tonnelé, C.; Paredes, J. M.; Ruedas-Rama, M. J.; Orte, A.; Crovetto, L.; Talavera, E. M.; Alvarez-Pez, J. M. Visible Absorption and Fluorescence Spectroscopy of Conformationally Constrained, Annulated BODIPY Dyes. *J. Phys. Chem. A.* **2012**, *116*, 9621-9631.
13. Huang, L.; Zhao, J.; Guo, S.; Zhang, C.; Ma, J. Bodipy Derivatives as Organic Triplet Photosensitizers for Aerobic Photoorganocatalytic Oxidative Coupling of Amines and Photooxidation of Dihydroxynaphthalenes. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5627-5637.
14. Sanz, R.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; Arnáiz, F. Simple and Selective Oxidation of Thiols to Disulfides with Dimethylsulfoxide Catalyzed by Dichlorodioxomolybdenum(VI). *Synthesis.* **2002**, *7*, 856-858.
15. Oba, M.; Tanaka, K.; Nishiyama, K.; Ando, W. Aerobic Oxidation of Thiols to Disulfides Catalyzed by Diaryl Tellurides under Photosensitized Conditions. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4173-4177.
16. Abdel-Mohsen, H. T.; Sudheendran, K.; Conrad, J.; Beifuss, U. Synthesis of Disulfides by Laccase-catalyzed Oxidative Coupling of Heterocyclic Thiols. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1490-1495.
17. Rattanangkool, E.; Krailat, W.; Vilaivan, T.; Phuwapraisirisan, P.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S. Hypervalent Iodine(III)-promoted Metal-free S-H Activation: An Approach for the Construction of S-S, S-N, and S-C Bonds. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4795-4804.

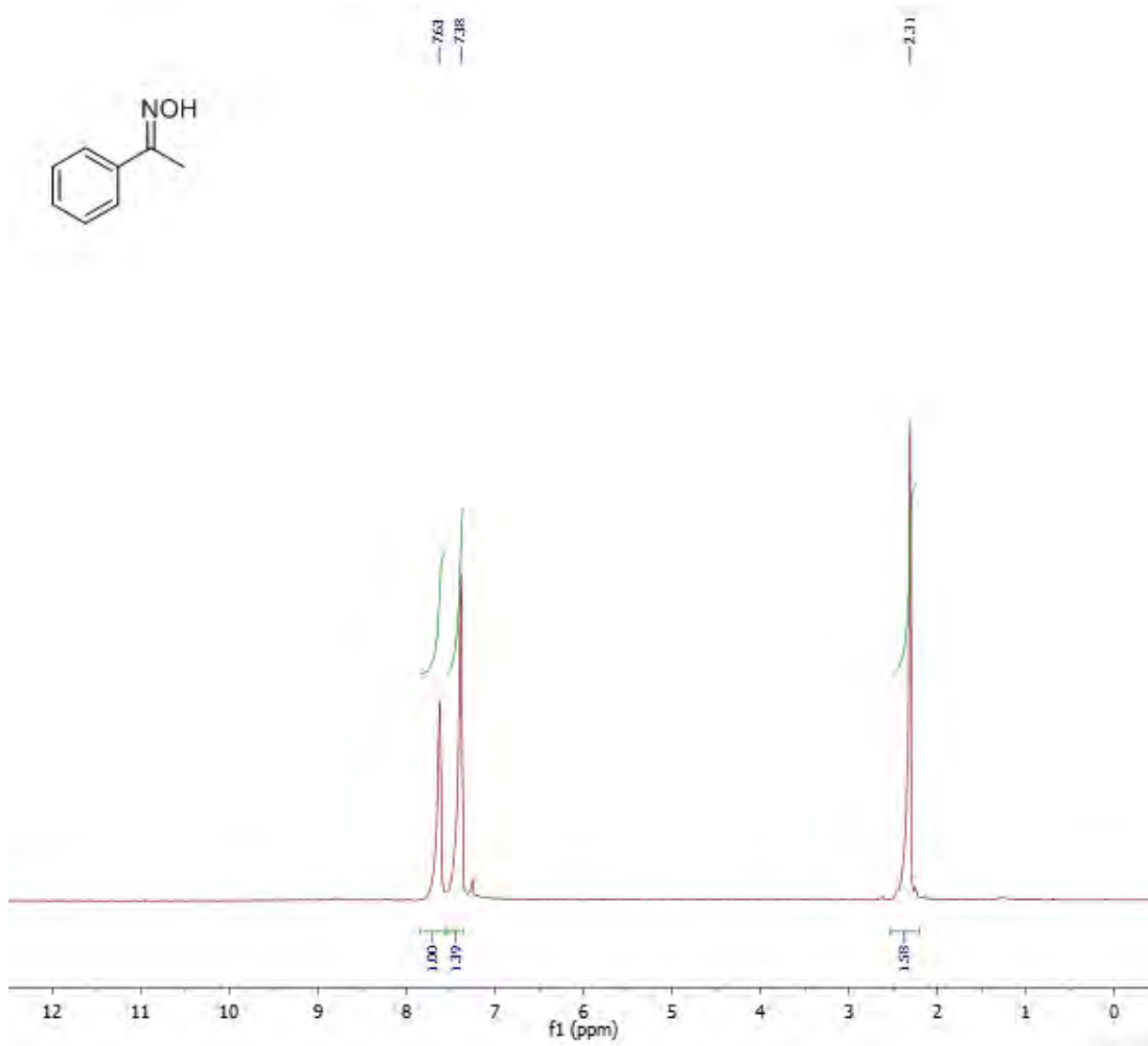
18. Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. Merging Photoredox Catalysis with Organocatalysis: The Direct Asymmetric Alkylation of Aldehydes. *Science*. **2008**, *322*, 77-80.
19. Pan, Y.; Kee, C. W.; Chen, L.; Tan, C. Dehydrogenative Coupling Reactions Catalysed by Rose Bengal Using Visible Light Irradiation. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2682-2685.
20. Li, W; Li, L.; Xiao, H.; Qi, R.; Huang, Y.; Xie, Z.; Jing, X. Iodo-BODIPY: a Visible-light-driven, Highly Efficient and Photostable Metal-free Organic Photocatalyst. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 13417-13421.
21. Wang, L.; Cao, J.; Wang, J.; Chen, Q.; Cui, A.; He, M. Facile Synthesis of Dimeric BODIPY and its Catalytic Activity for Sulfide Oxidation under Visible Light. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 14786–14790.
22. Kaewchangwat, N.; Sukato, R.; Vchirawongkwin, V.; Vilaivan, T.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S. Direct Synthesis of Aryl Substituted Pyrroles from Calcium Carbide: an Underestimated Chemical Feedstock. *Green Chem.*, **2015**, *17*, 460-465.
23. Ziesel, R.; Ulrich, G.; Haeefe, A.; Harriman, A. an Artificial Light-harvesting Array Constructed from Multiple Bodipy Dyes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11330–11344.

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

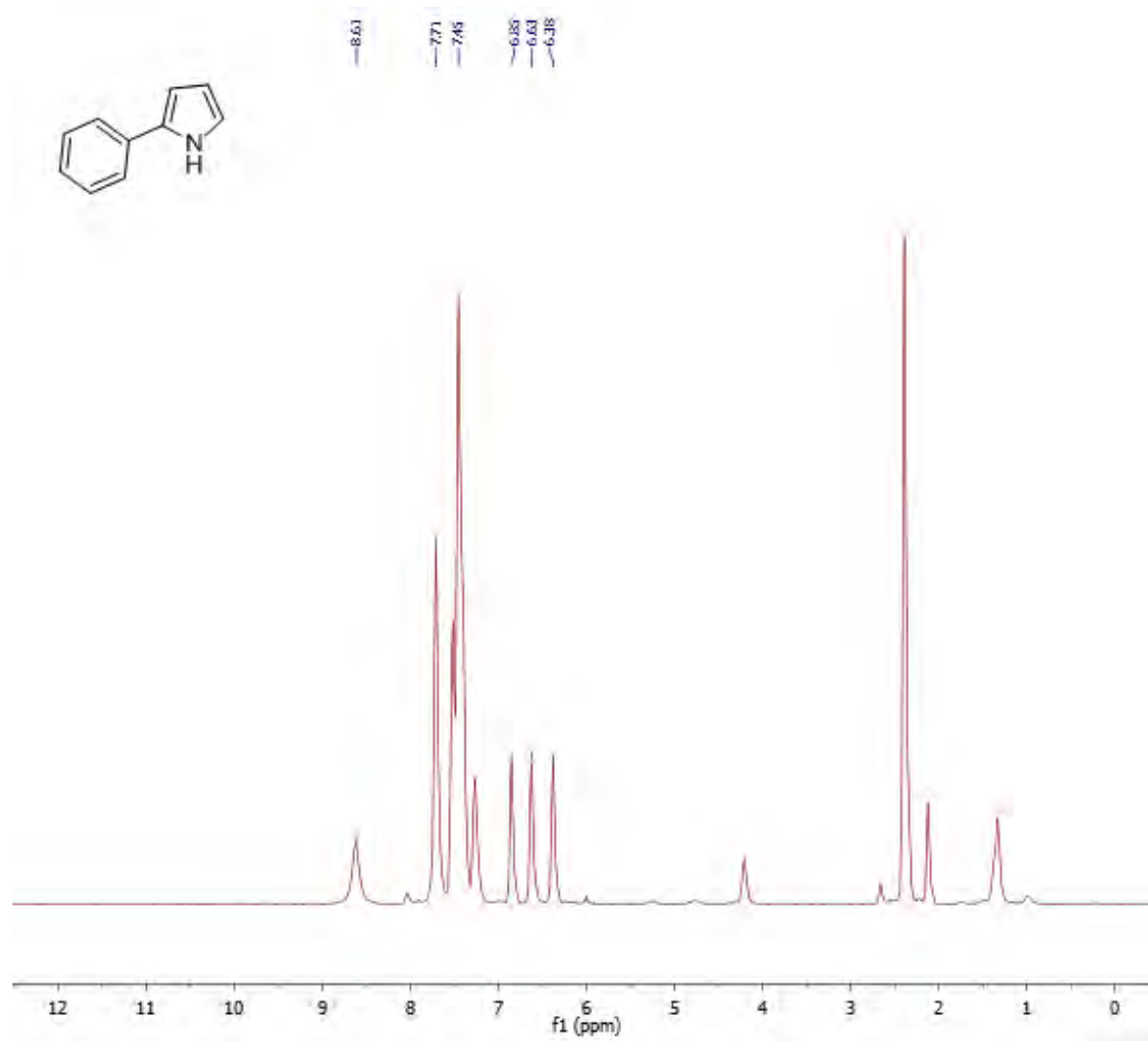


ภาคผนวก

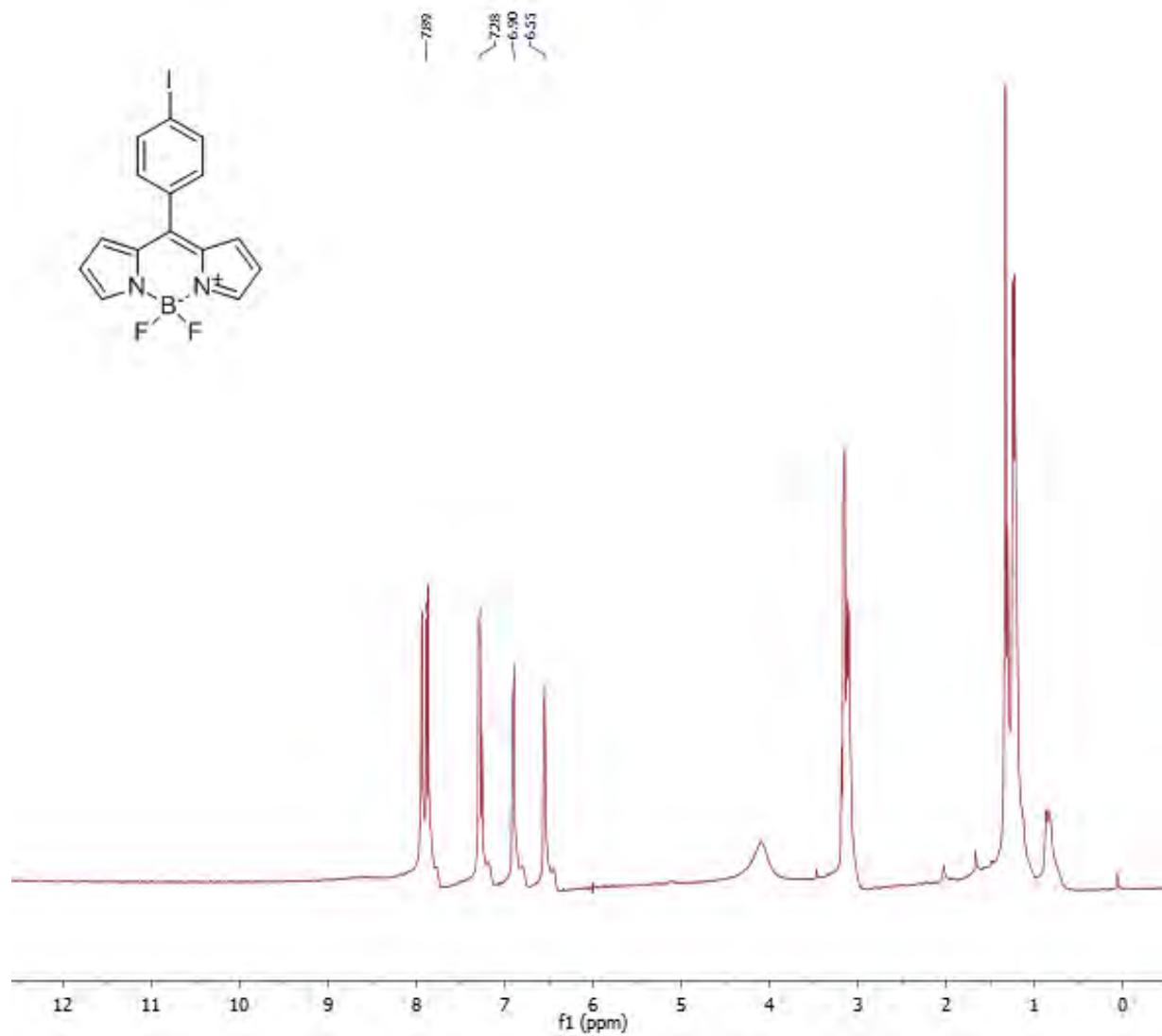
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



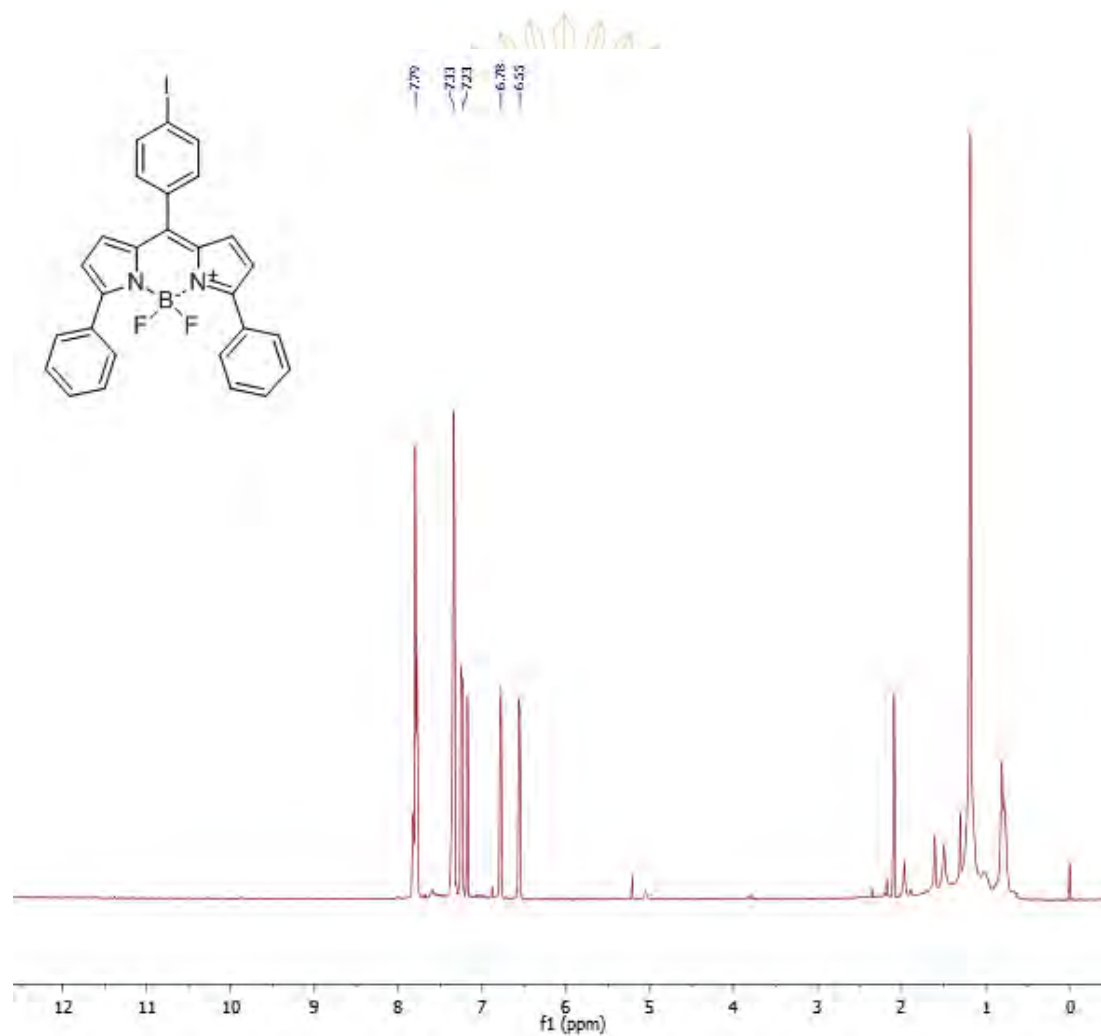
รูปที่ 1ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของออกซิม (1)



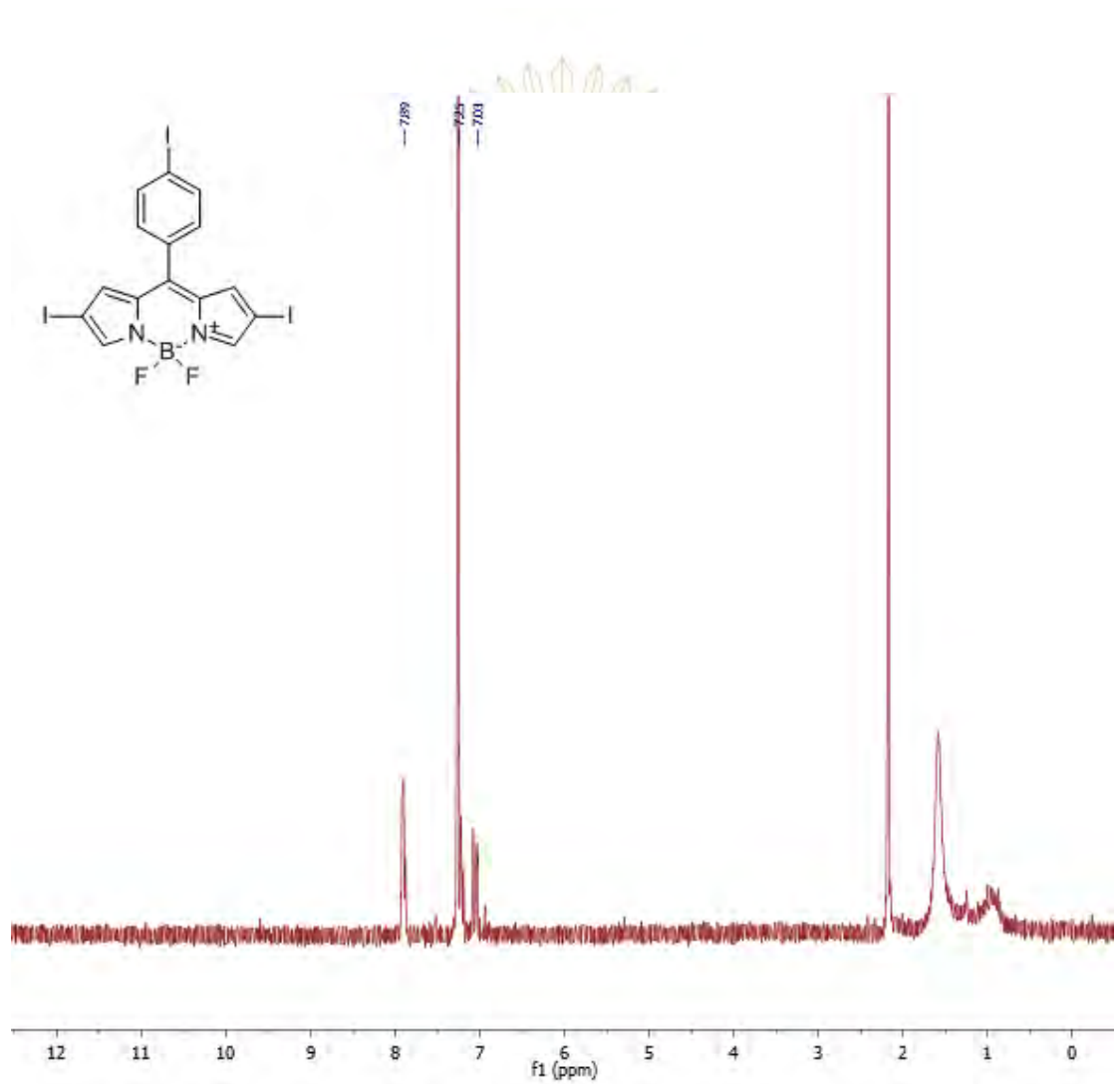
รูปที่ 2ก สเปกตรัม ¹H-NMR ของ 2-ฟีนิลไพโรล (2b)



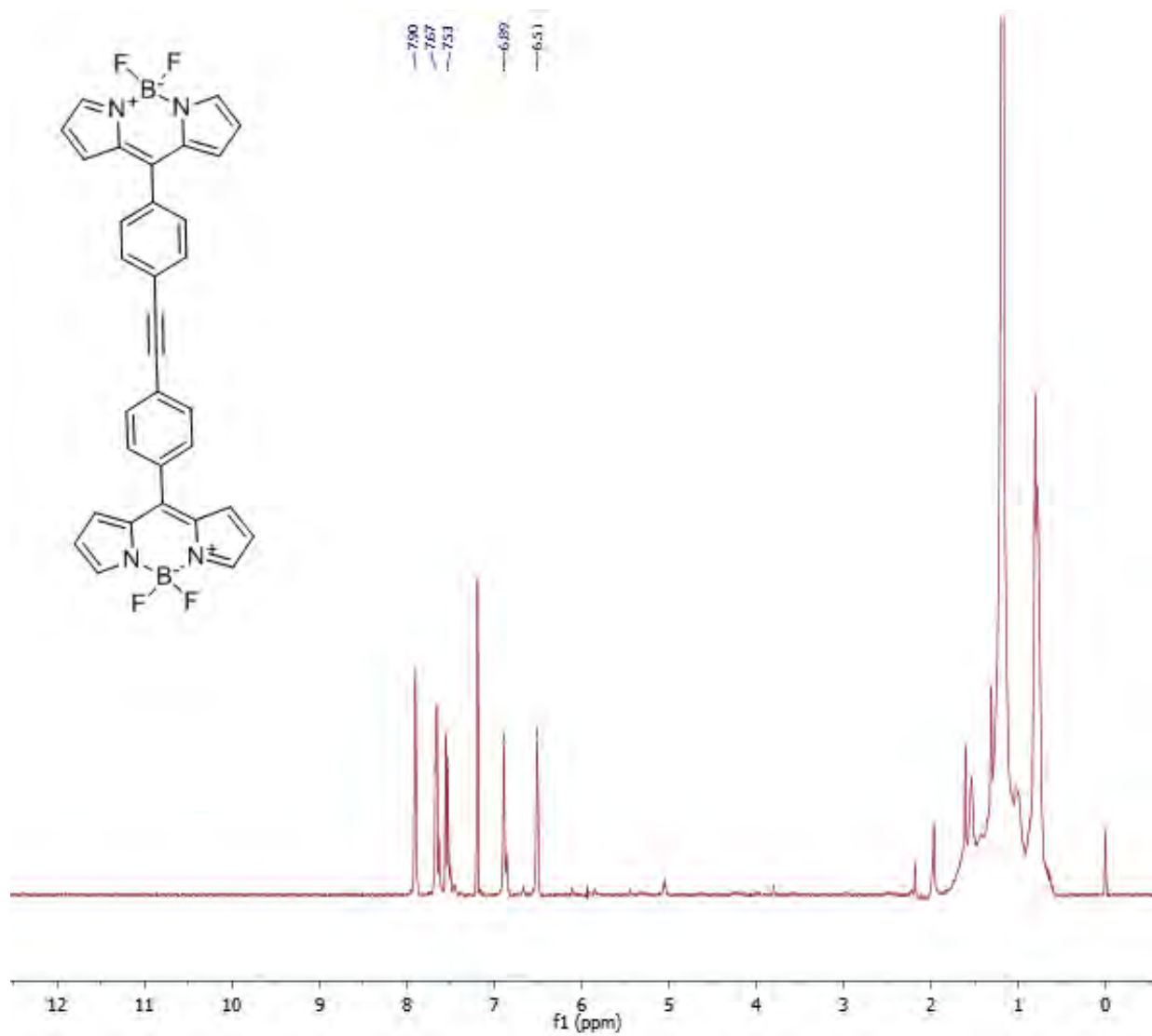
รูปที่ 3ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ I-GB



รูปที่ 4ก สเปกตรัม ¹H-NMR ของ I-RB



รูปที่ 5ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 3I-GB



รูปที่ 6ก สเปกตรัม ¹H-NMR ของ Di-GB

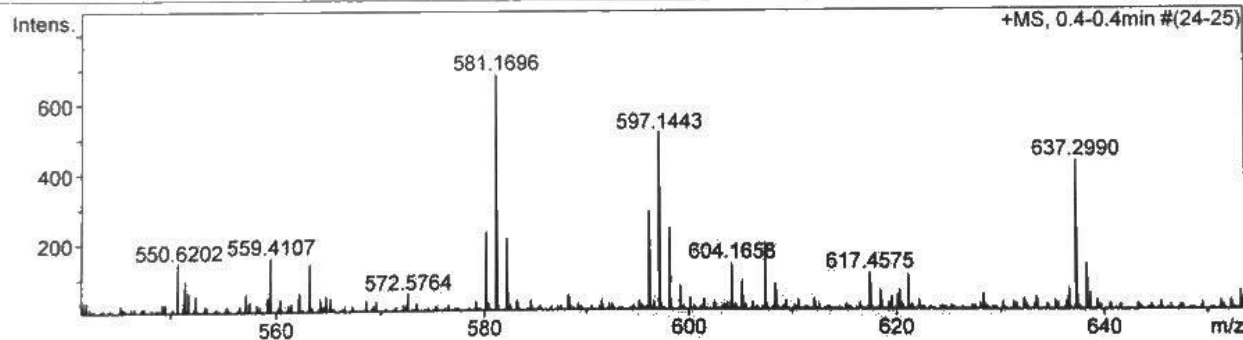
Mass Spectrum List Report

Analysis Info

Analysis Name: OSCU5803180011.d Method: Tune_wide_POS_Natee20130403.m File Name: Di-GB Di-GB	Acquisition Date: 3/19/2015 5:40:18 PM Operator: Administrator Instrument: micrOTOF 72
---	--

Acquisition Parameter

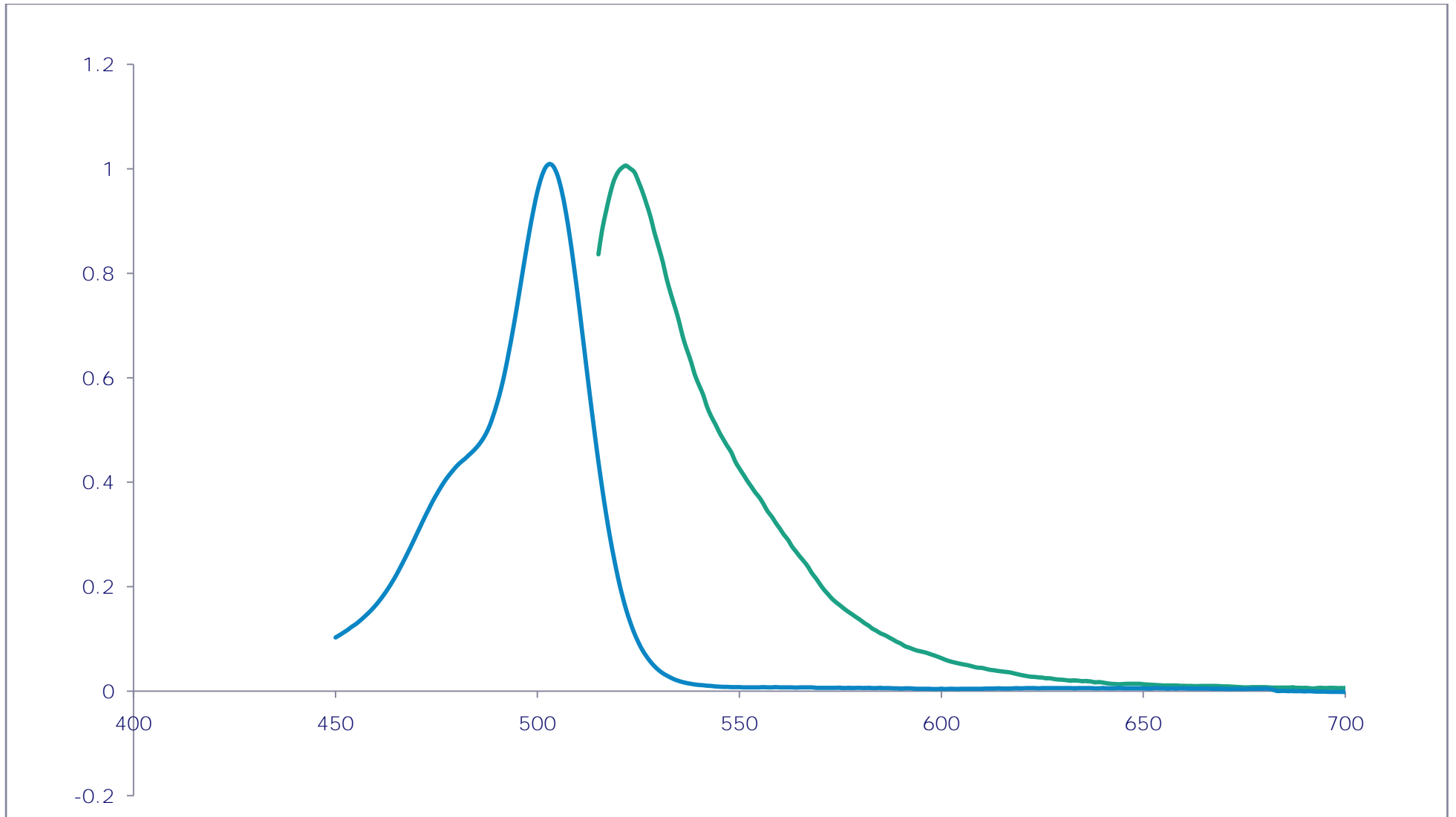
Ion Type: ESI Range: n/a Begin: 50 m/z End: 3000 m/z	Ion Polarity: Positive Capillary Exit: 230.0 V Hexapole RF: 600.0 V Skimmer 1: 45.0 V Hexapole 1: 24.3 V	Set Corrector Fill: 79 V Set Pulsar Pull: 406 V Set Pulsar Push: 388 V Set Reflector: 1300 V Set Flight Tube: 9000 V Set Detector TOF: 1910 V
---	--	--



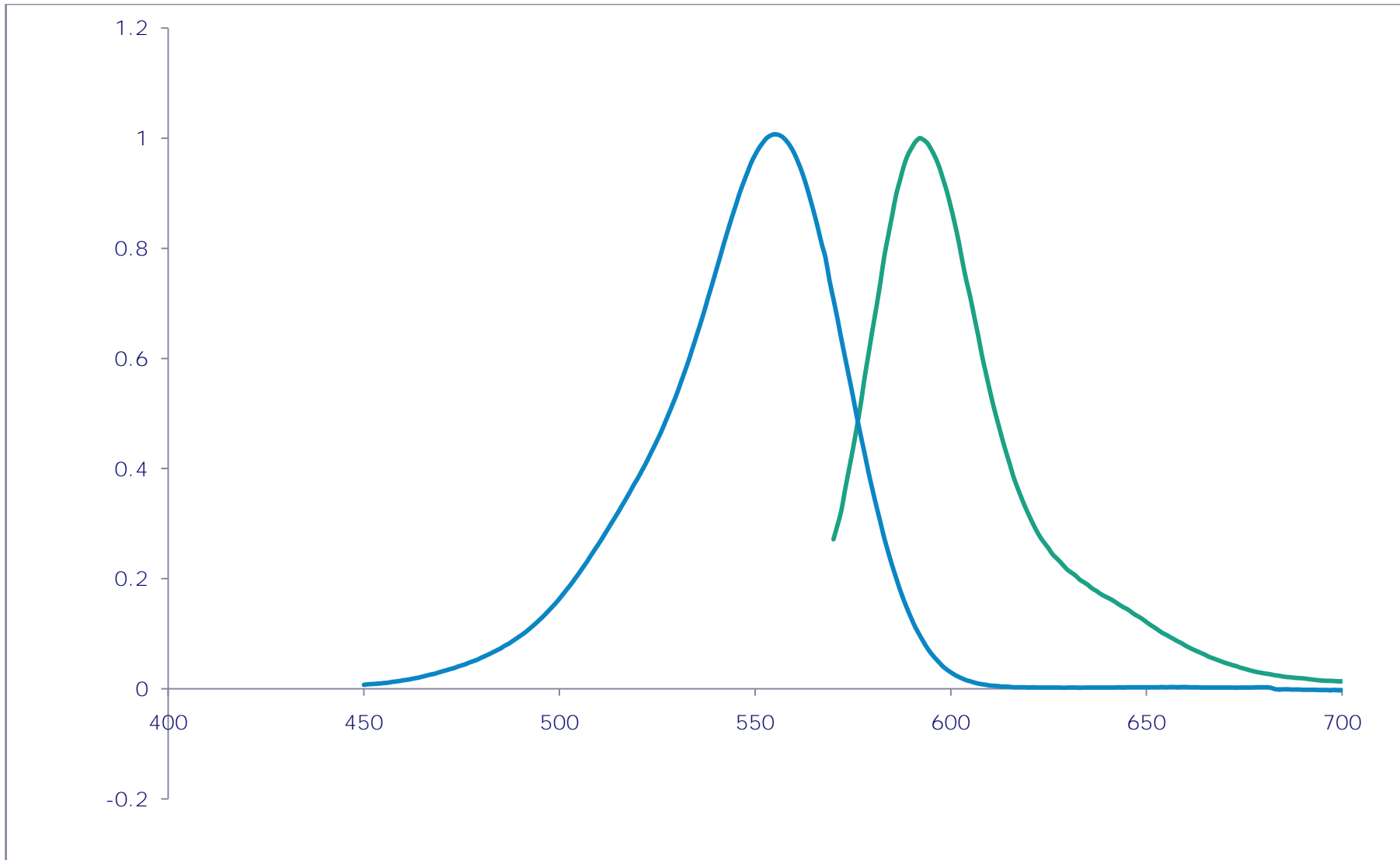
#	m/z	I	I%	S/N	FWHM	Res.
1	550.6202	143	21.1	19.9	0.0530	10390
2	551.6267	64	9.4	8.3	0.0624	8836
3	552.3277	50	7.4	7.0	0.0562	9820
4	557.1215	55	8.1	7.6	0.0171	32592
5	559.4107	165	22.9	21.4	0.0594	9414

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

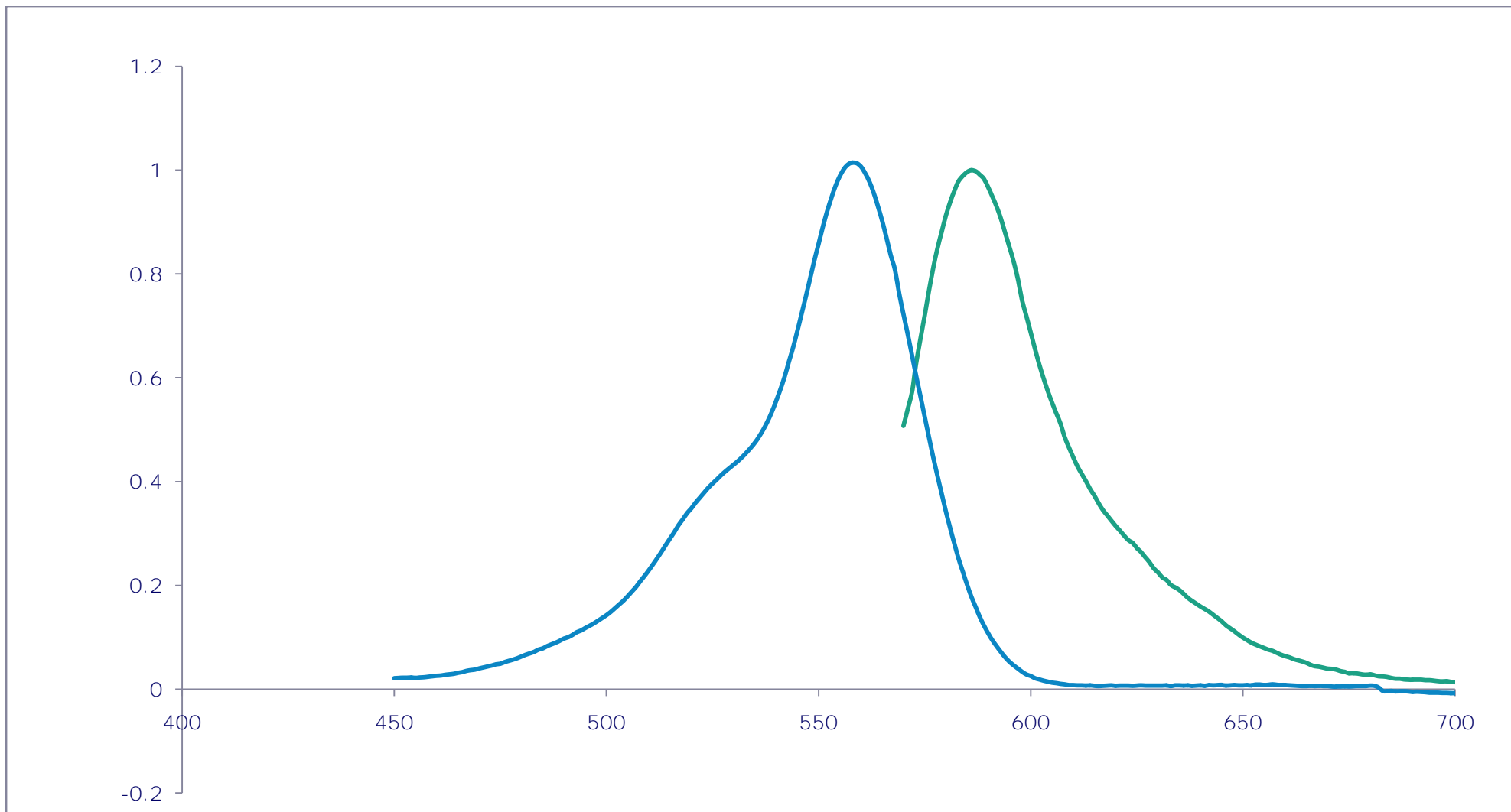
รูปที่ 7ก แมสสเปกตรัม ของ Di-GB



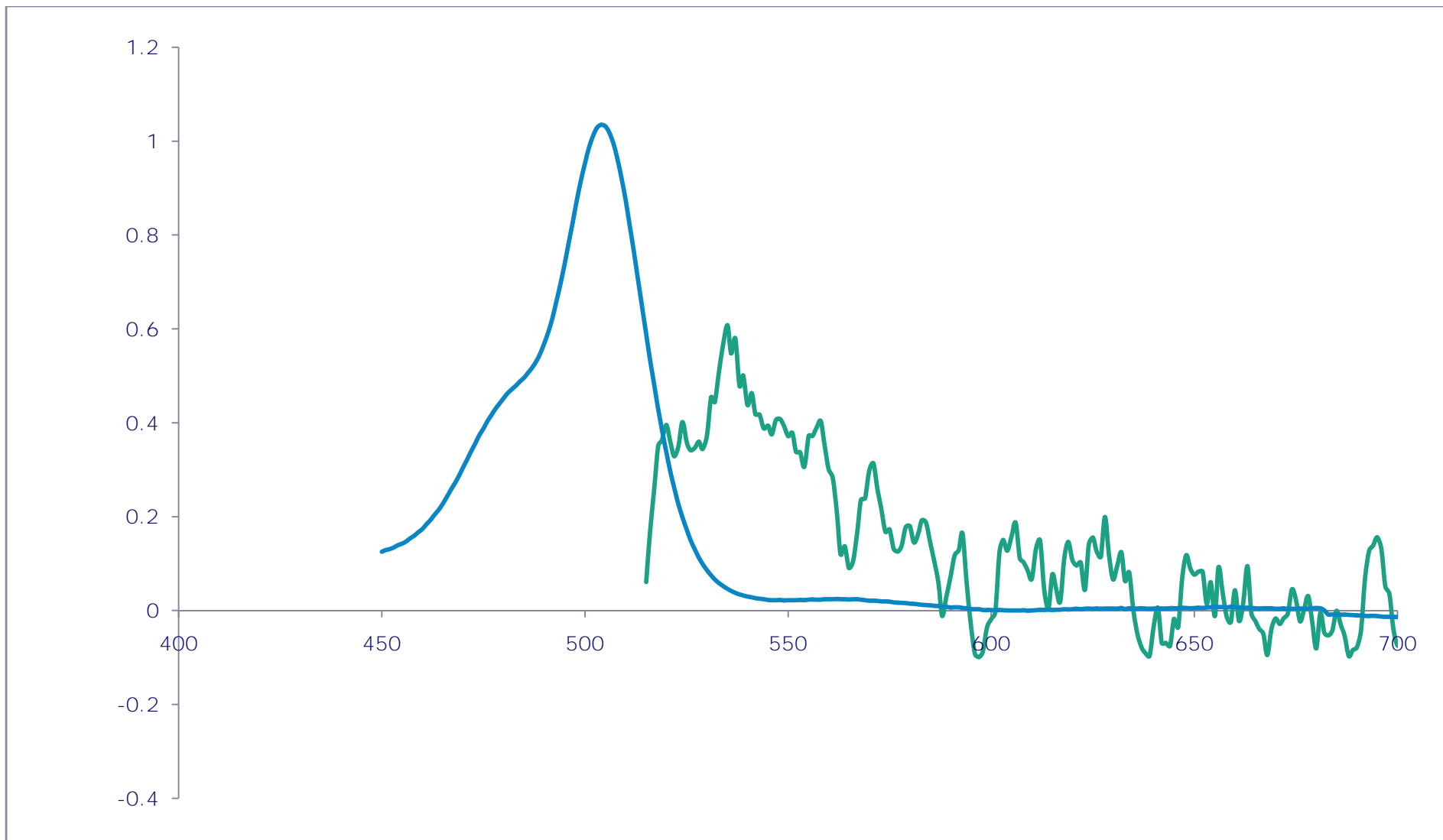
รูปที่ 8ก สเปกตรัมการดูดกลืนและคายแสง ของ I-GB



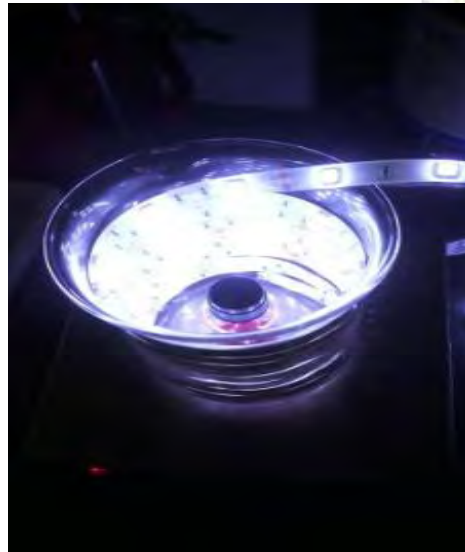
รูปที่ 9ก สเปกตรัมการดูดกลืนและคายแสง ของ I-RB



รูปที่ 10ก สเปกตรัมการดูดกลืนและคายแสง ของ 3I-GB



รูปที่ 11ก สเปกตรัมการดูดกลืนและคายแสง ของ Di-GB



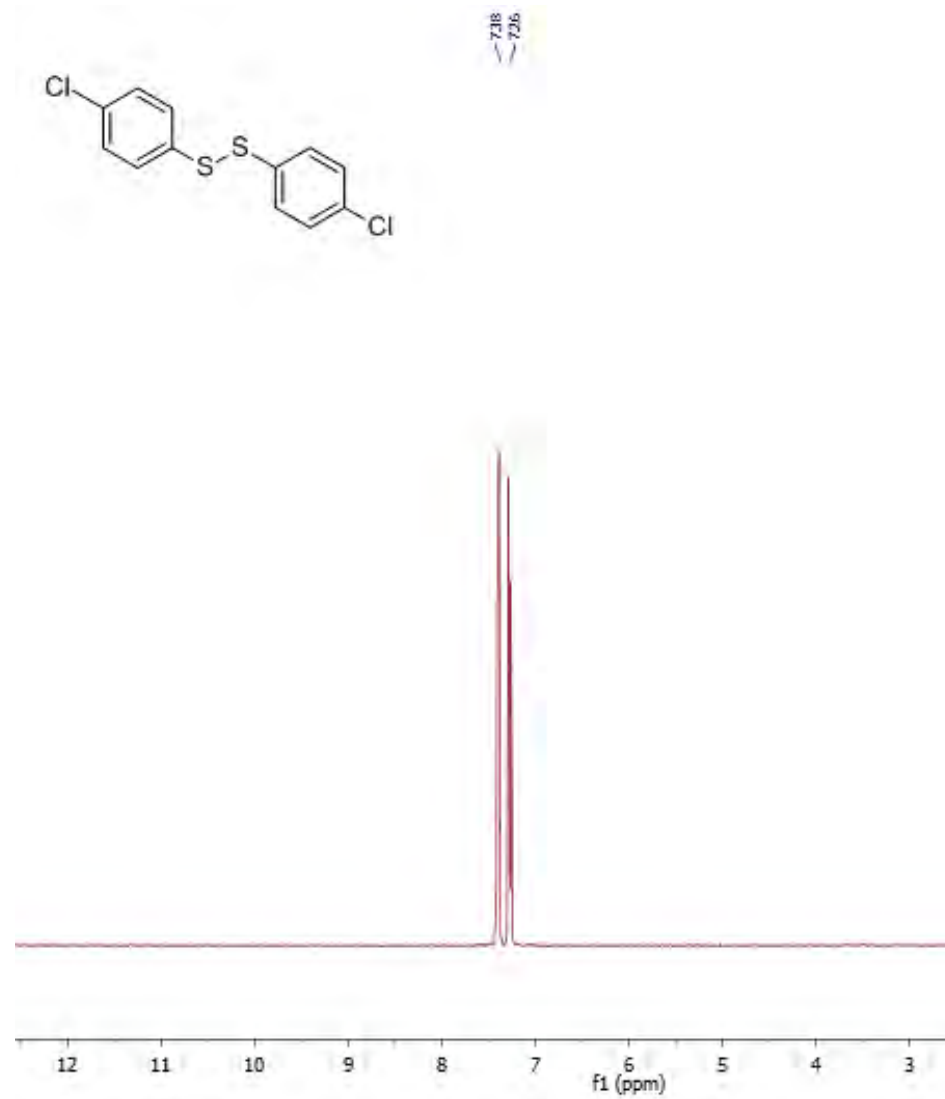
รูปที่ 12ก การพัน LED สีต่างๆ ในปีกเกอร์เพื่อใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสง



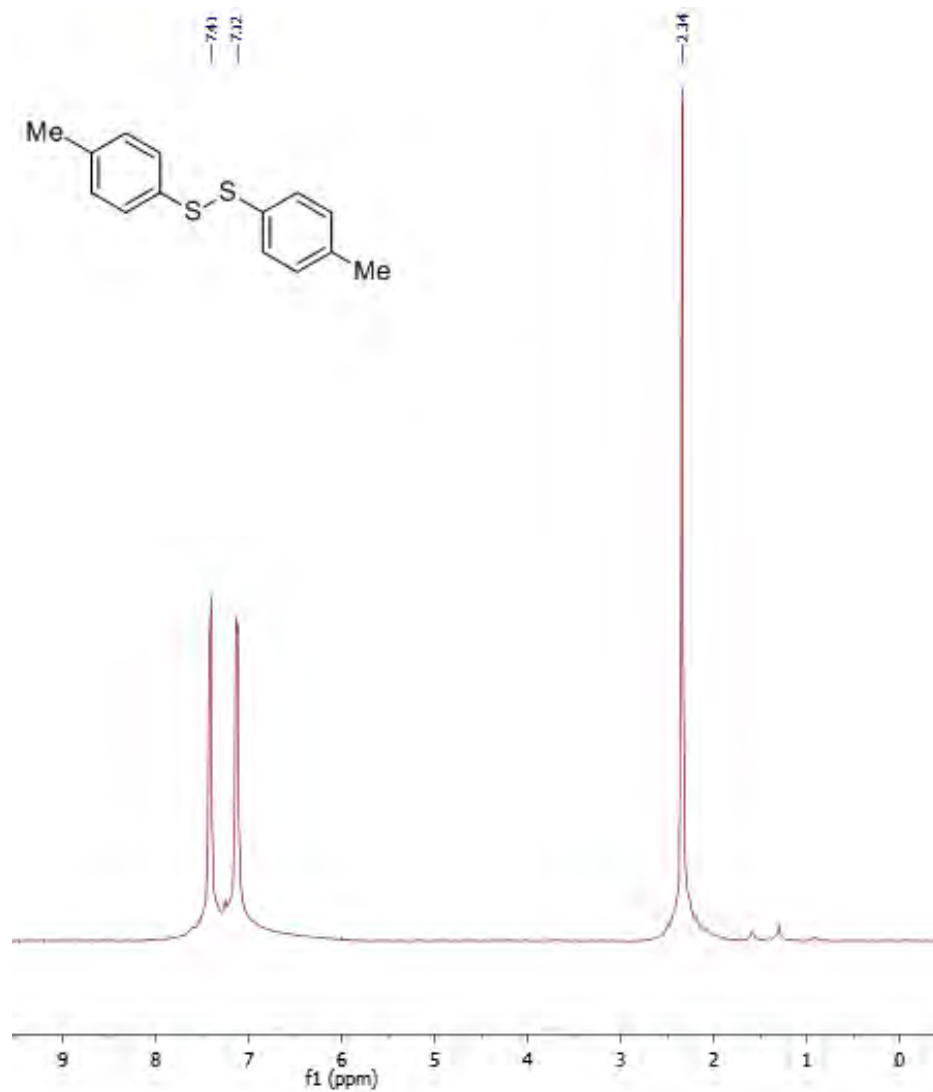
รูปที่ 13ก การกรองตัวเร่งเชิงแสงออกจากปฏิกิริยาโดยใช้ซิลิกาบนกรวยกรอง



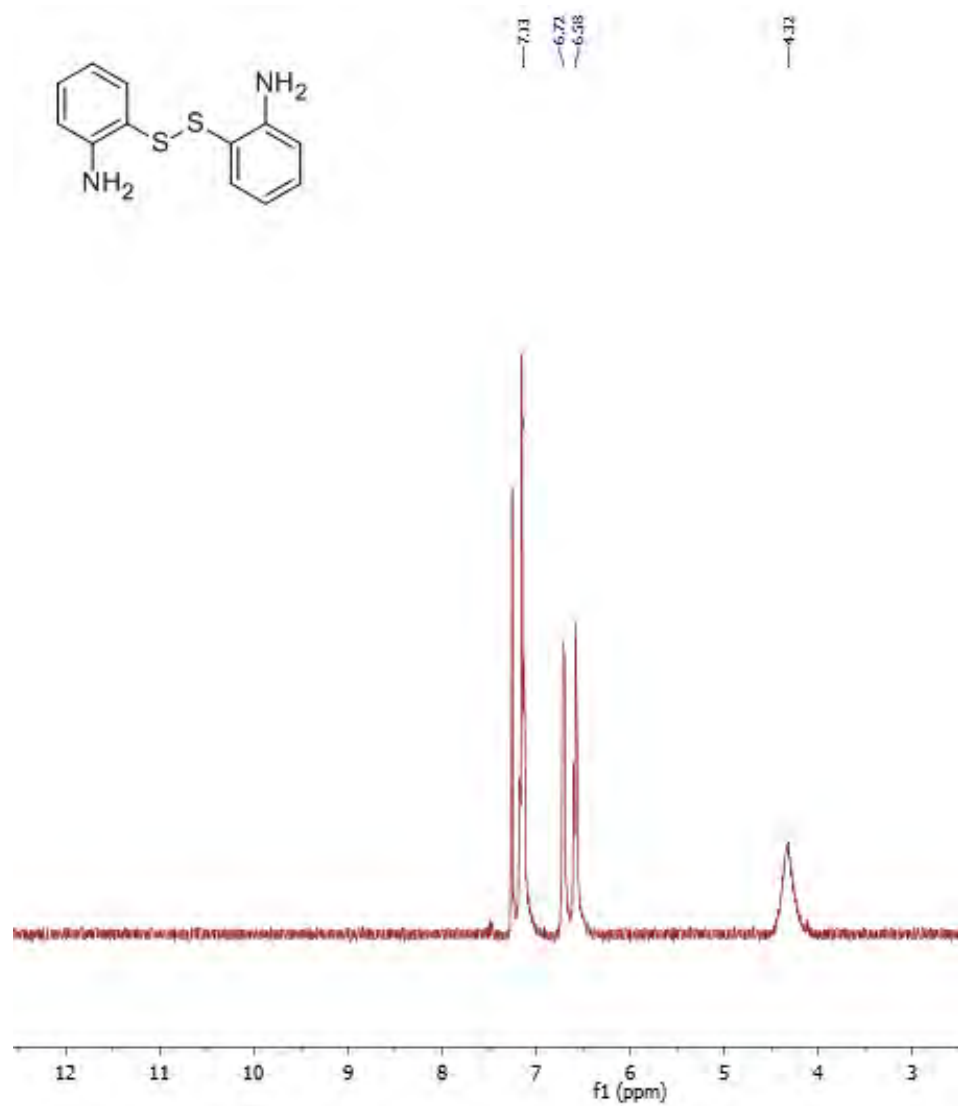
รูปที่ 14ก การสกัดตัวเร่งเชิงแสงออกจากปฏิกิริยาโดยใช้กรวยแยก



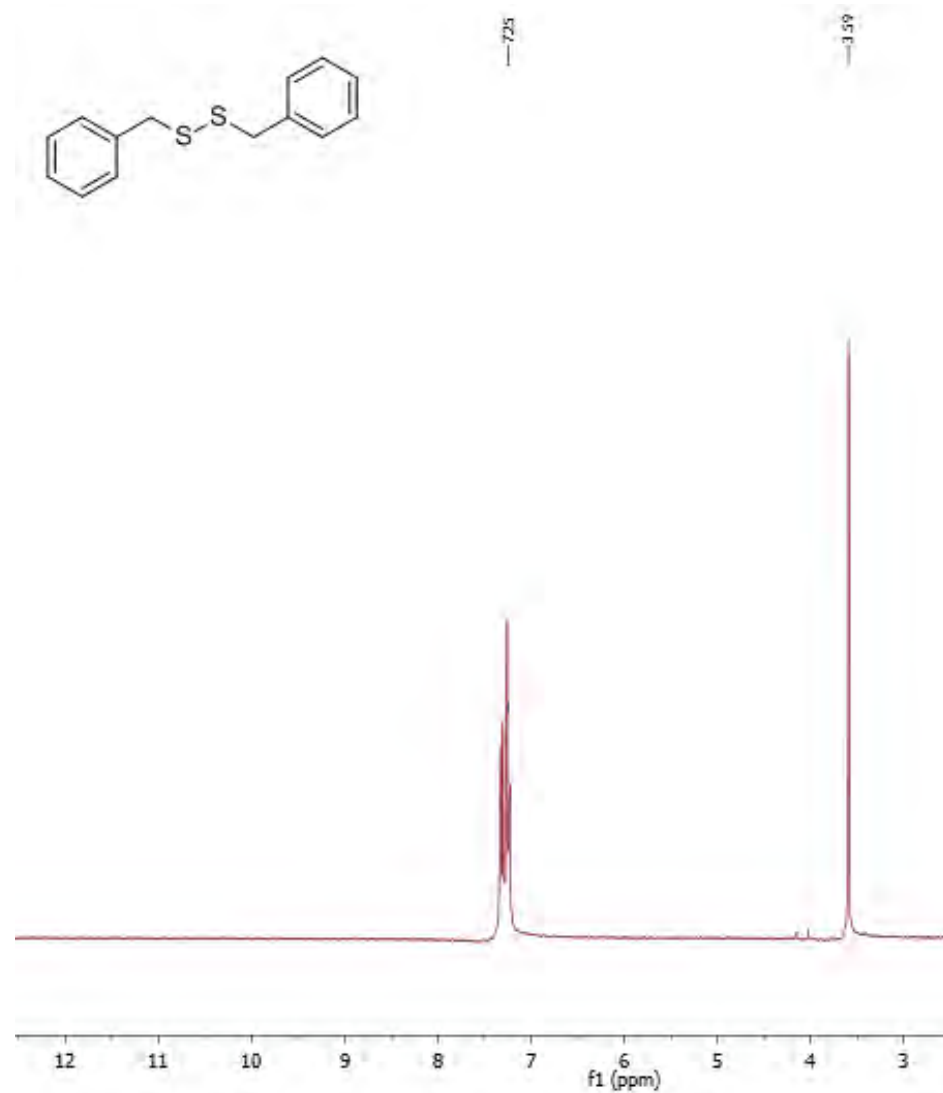
รูปที่ 15ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ Bis(4-chlorophenyl) disulfide (3)



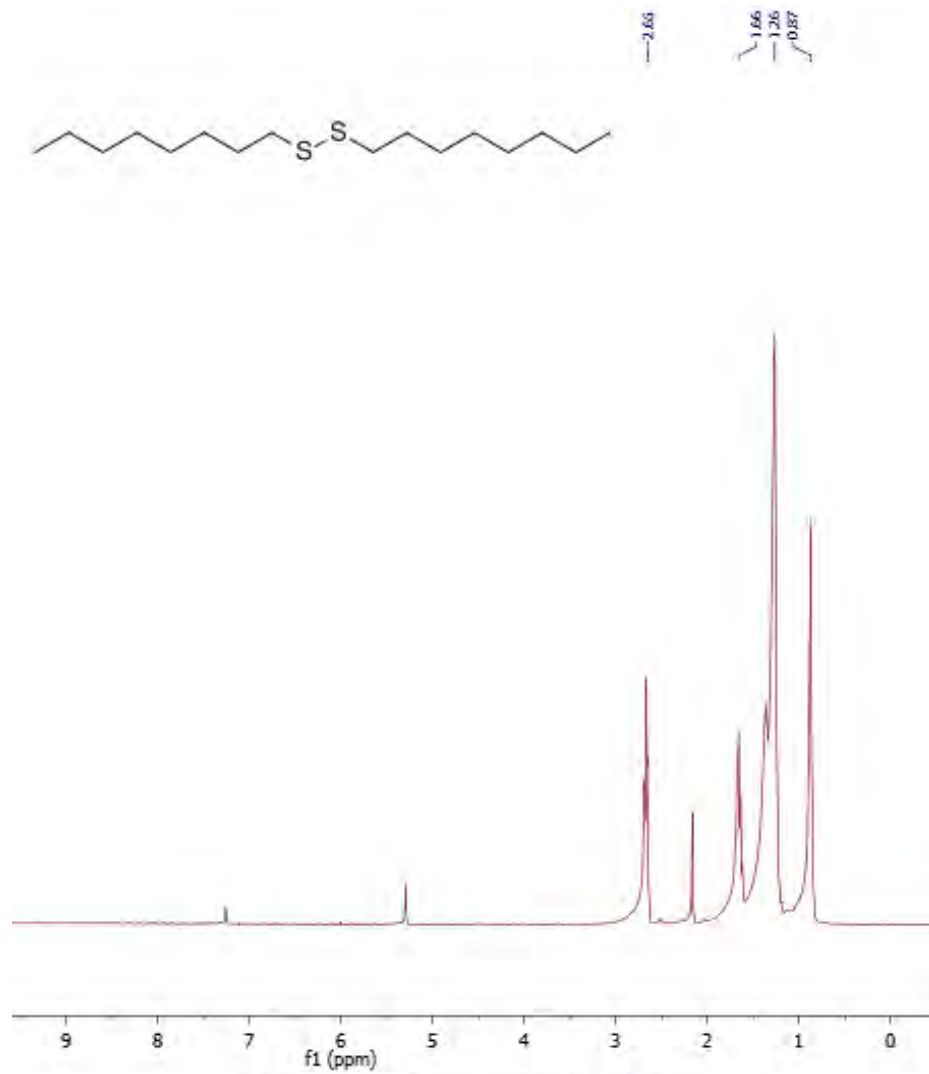
รูปที่ 16 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 1,2-Di-p-tolyldisulfane (4)



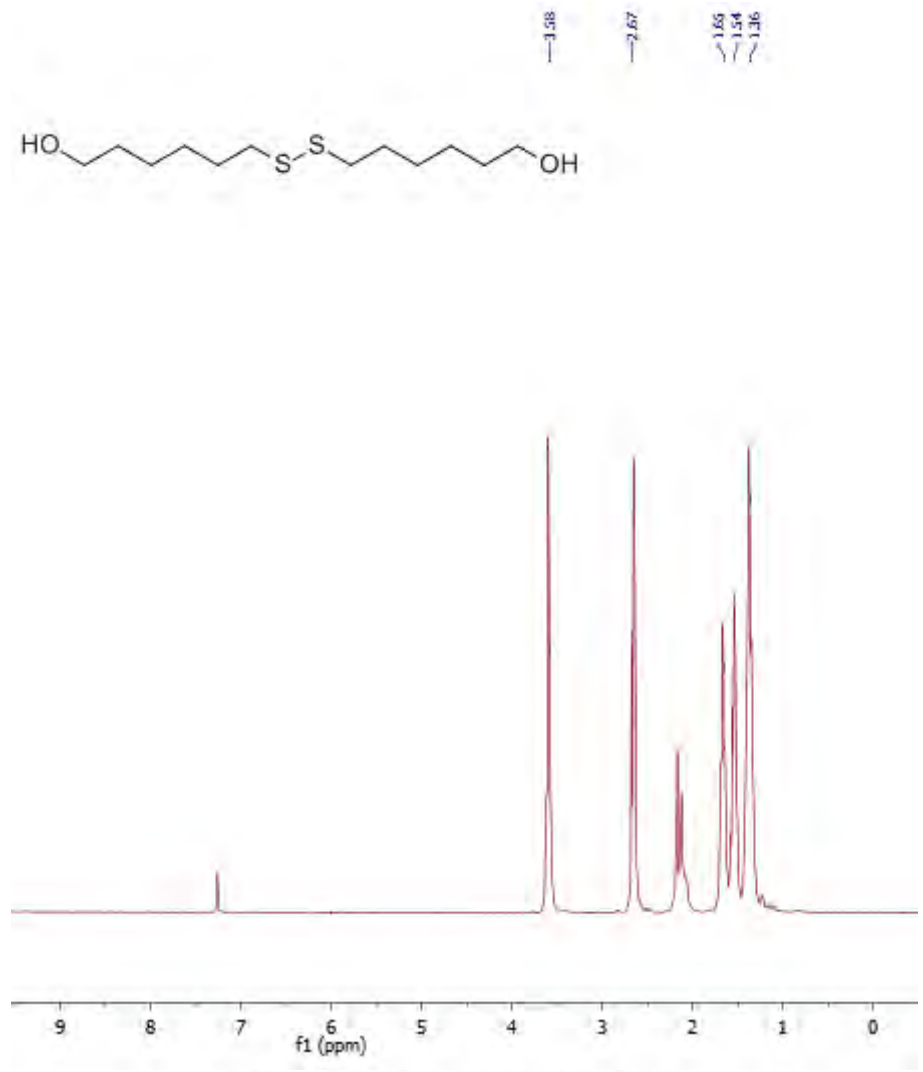
รูปที่ 17ก สเปกตรัม ¹H-NMR ของ 2,2'-Disulfanediyldianiline (5)



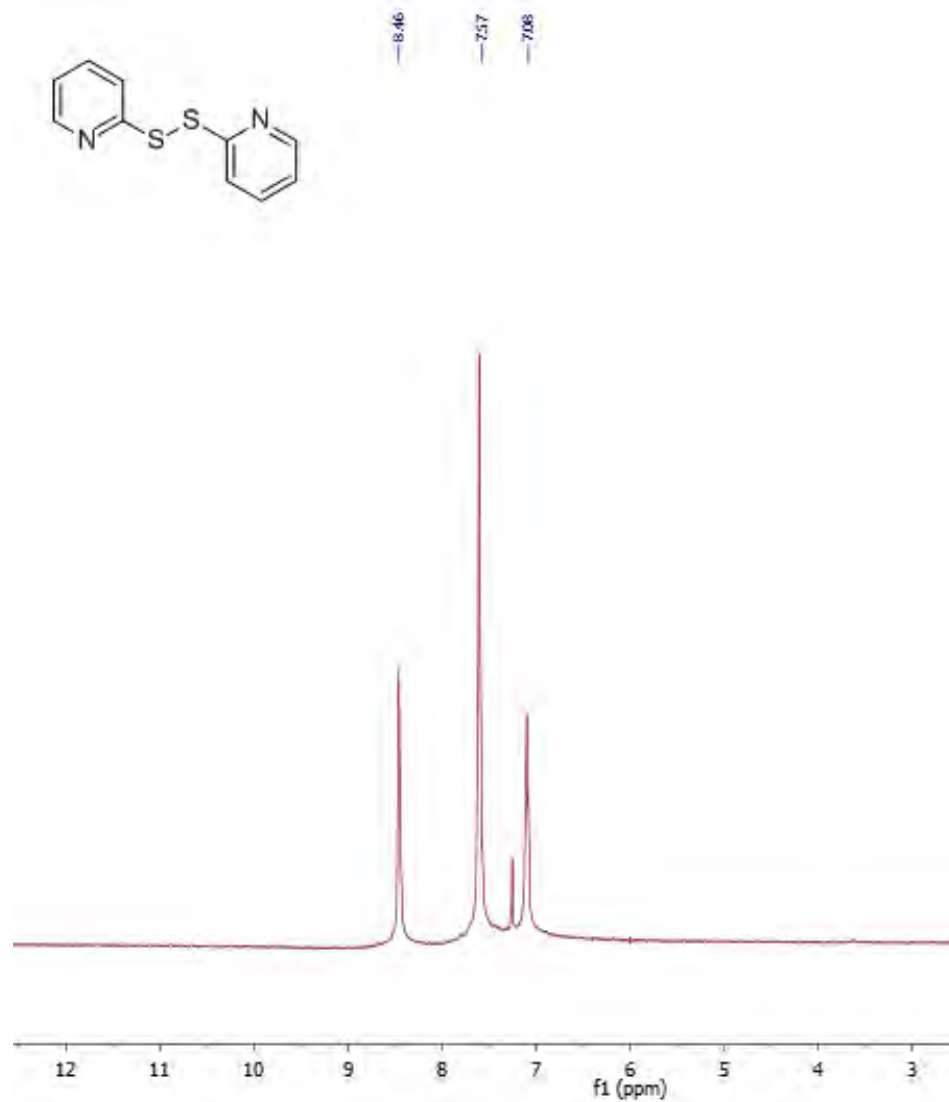
รูปที่ 18ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 1,2-Dibenzyl disulfane (6)



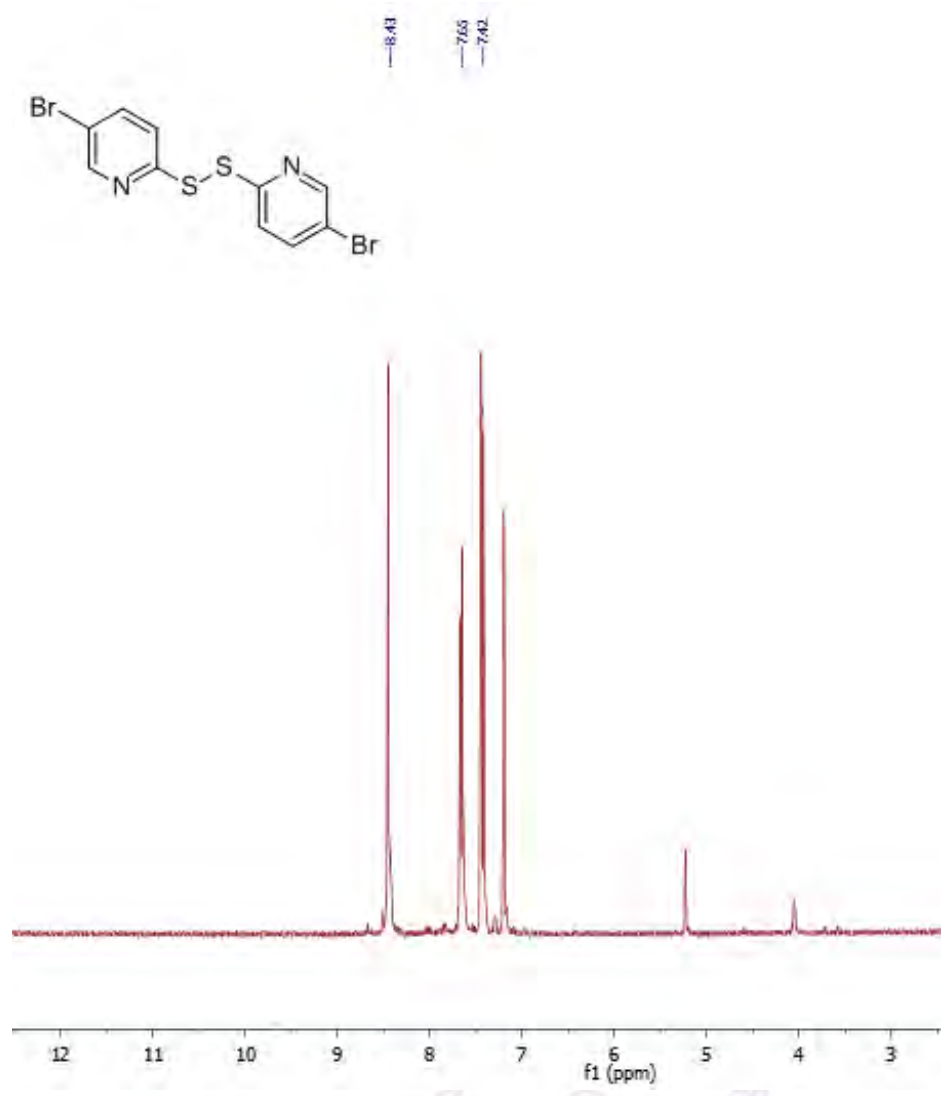
รูปที่ 19ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ Diocetyl disulfane (7)



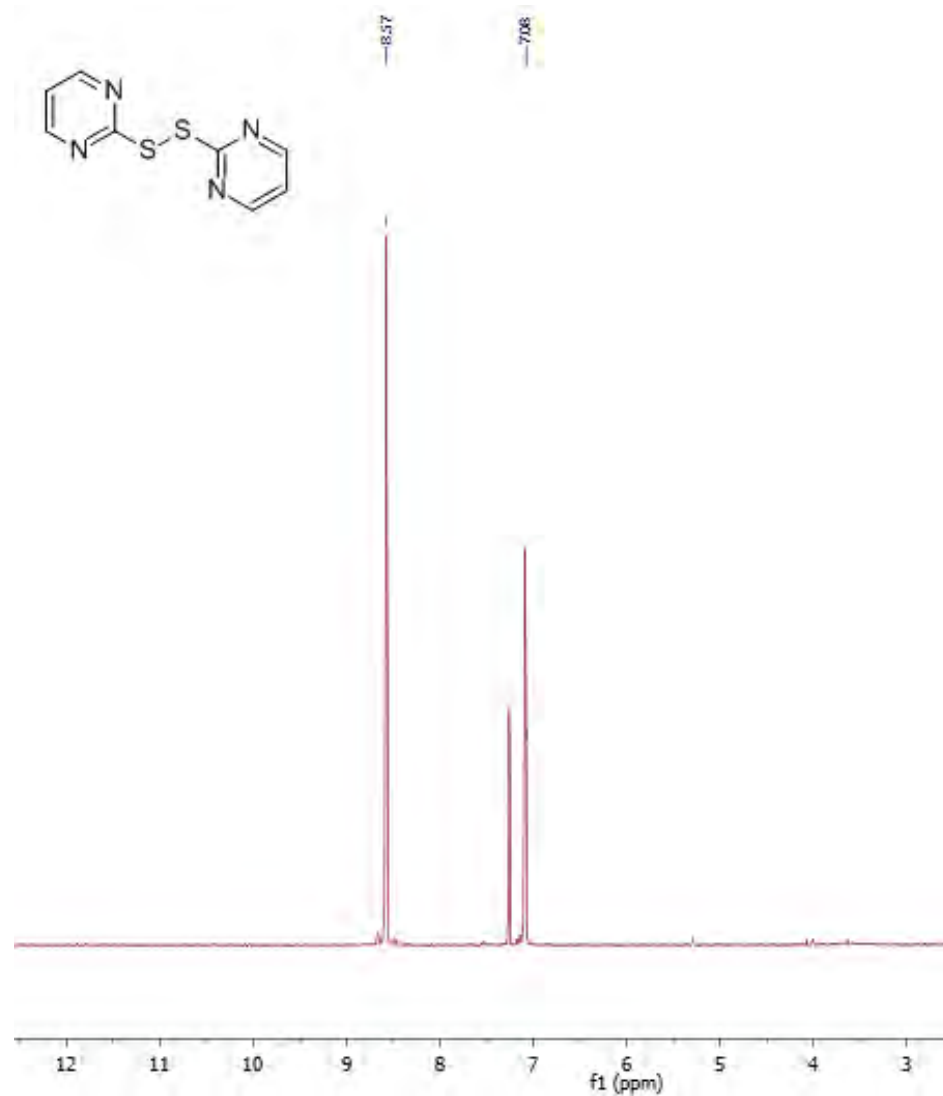
รูปที่ 20ก สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ 6,6'-Disulfanediyldihexan-1-ol (8)



รูปที่ 21ก สเปกตรัม ¹H-NMR ของ 1,2-Di(pyridine-2-yl)disulfane (9)



รูปที่ 22ก สเปกตรัม ¹H-NMR ของ 1,2-Bis(5-bromopyridin-2-yl)disulfane (10)



รูปที่ 23ก สเปกตรัม ¹H-NMR ของ 1,2-Di(pyrimidin-2-yl)disulfane (11)



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นายธีรนนท์ แทนคำ เกิดเมื่อวันที่ 22 เดือน กันยายน พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดอุบลราชธานี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนมหิดลวิทยานุสรณ์ จังหวัดนครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 เคยได้รับทุนการศึกษา ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย เมื่อ พ.ศ. 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 229 ตำบลขุขันธ์ อำเภอดงหลวง จังหวัดอุบลราชธานี รหัสไปรษณีย์ 34130 อีเมลล์ ttheeranon@gmail.com

นางสาวกมลรัตน์ ภูจำปา เกิดเมื่อวันที่ 27 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสาธิตแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน ศูนย์วิจัยและพัฒนาการศึกษา จังหวัดนครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 28 หมู่ 2 ตำบลดอนพุทรา อำเภอดอนตูม จังหวัดนครปฐม รหัสไปรษณีย์ 73150 อีเมลล์ A.fairy.zomo@gmail.com

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย