

การสังเคราะห์และสมบัติทางแสงของอนุพันธ์ 1,8-แหนพทาลิเมด

Synthesis and optical properties of 1,8-naphthalimide derivatives



รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

เรื่อง การสังเคราะห์และสมบูติทางแสงของอนุพันธ์ 1,8-ແນພາລິໄມກໍ

โดย นางสาวเมธิรา ชัยตรากุลเสรี เลขประจำตัวนิสิต 5333110523

นางสาวฐิติมา วุฒิจามร เลขประจำตัวนิสิต 5333071723

ได้รับการอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยิ่ง)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. ไพบูลย์ รัชตะสาคร)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

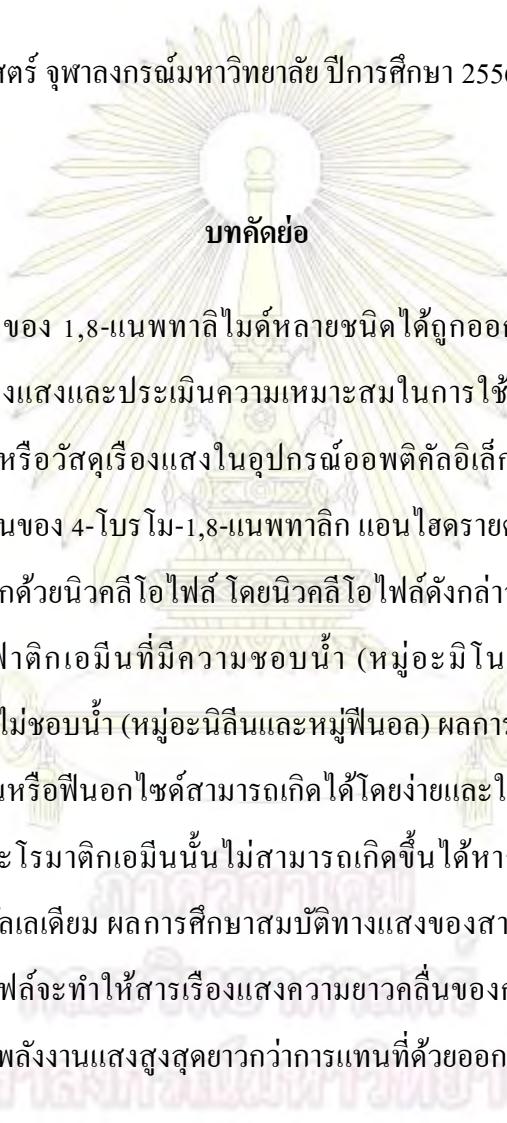
วันที่.....เดือน มีนาคม พ.ศ. 2557

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และสมบูคติทางแสงของอนุพันธ์ 1,8-ແນພາລິໄມໍດ

ชื่อนิสิตในโครงการ 1. นางสาวเมธิรา ชัยตระกูลเสรี เลขประจำตัว 5333110523
2. นางสาวฐิติมา วุฒิจามร เลขประจำตัว 5333071723

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ไพบูลย์ รัชตະสาคร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556



อนุพันธ์เรื่องแสงของ 1,8-แแนพทาลิโน่ทั้งหลายนิดได้ถูกออกแบบและสังเคราะห์เพื่อนำไปศึกษาสมบัติการเรื่องแสงและประเมินความเหมาะสมในการใช้งานเป็นตัวให้สัญญาณในฟลูออเรสเซนต์ เช่น เชอร์หรือวัสดุเรื่องแสงในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ การสังเคราะห์เริ่มต้นด้วยปฏิกริยาอิมิเดชันของ 4-โนบิโน-1,8-แแนพทาลิก แอนไฮดรอยด์ด้วยอะโนดีน และปฏิกริยาการแทนที่บันวะ โรมาติกด้วยนิวคลีโอไฟล์ โดยนิวคลีโอไฟล์ดังกล่าวแบ่งออกเป็นสองกลุ่ม คือกลุ่มสารประกอบอะลิฟาติกเอมีนที่มีความชอบน้ำ (หมู่อะมิโนไกลคอล) และกลุ่มของสารประกอบอะโรมาติกที่ไม่ชอบน้ำ (หมู่อะนิลินและหมู่ฟีนอล) ผลการทดลองพบว่าปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอะลิฟาติกเอมีนหรือฟีนอลใช้ความสามารถเกิดได้โดยง่ายและให้เปอร์เซนต์ผลได้ที่สูง แต่ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอะโรมาติกเอมีนนั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้หากปราศจากตัวเร่งปฏิกริยา จำพวกสารเชิงซ้อนของพัลเลเดียม ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของสารพบว่า การแทนที่โนบิโนมีนด้วยไนโตรเจนนิวคลีโอไฟล์จะทำให้สารเรื่องแสงความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดและความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดมากกว่าการแทนที่ด้วยออกซิเจนนิวคลีโอไฟล์

คำสำคัญ: 1,8-ແນພາລິໄມດ໌, ຕັວໃຫ້ສຸ່ງມານົມຄູອອເຮສເຊັນໜ້າ, ການສັງເກະເໜ້າ, ປັບປຸງການແກ່ນທີ່

Title Synthesis and optical properties of 1,8-naphthalimide derivatives

Student names 1. Miss Maytira Chaitrakulseree ID 5333110523

 2. Miss Thitima Wuttijamorn ID 5333071723

Advisor Assoc. Prof. Dr. Paitoon Rashatasakhon

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2013

Abstract

Several derivatives of 1,8-naphthalimide were designed and synthesized for the fluorescent properties study and evaluation for appropriate uses as signal transducers in fluorescent sensors or emissive material in optoelectronic devices. The synthesis began with imidation reaction of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride with aniline, followed by a nucleophilic aromatic substitution by two groups of nucleophiles – hydrophilic aliphatic amines (amino glycols) and hydrophobic aromatic groups (aniline and phenoxide). The results indicated that substitution by an aliphatic amine or phenoxide took place with ease and gave the products in high yield. However, the substitution by an aromatic amine was not possible without a catalysis by palladium complex. The photophysical studies found that the replacement of the bromine by nitrogen nucleophile gave rise to compounds with longer absorption and emission maximum wavelengths compared to compounds with oxygen substituent.

Keywords: 1,8-naphthalimide, fluorescent transducer, synthesis, substitution reaction

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจาก
รองศาสตราจารย์ ดร. ไพบูลย์ รัชตะสาคร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ
และแนวทางในการดำเนินงานวิจัย อีกทั้งสละเวลาให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆมาโดยตลอด และ
ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยืน และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัฒนา
ธรรมยงค์กิจ ที่กรุณาให้เกียรติเป็นประธานและกรรมการในการสอนงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ นางสาวกรรณิการ์ วงศ์นาม นิสิตปริญญาเอก ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะ และ^๑
ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคในการวิจัยครั้งนี้ รวมถึงนายเชียรชัย ชุปวา นิสิตปริญญาเอก ที่กรุณาให้
ความรู้และข้อมูลต่างๆในการวิจัย ตลอดจนนิสิตปริญญาโทและเอกในหน่วยวิจัยทุกคนที่ให้ความรู้
ดูแลการใช้เครื่องมือและสารเคมีต่างๆและให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ทางเทคนิค proton
นิวเคลียร์แมกнетิกเรโซแนนซ์ เป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากคุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ พี่ๆ
และน้องๆ ในภาควิชาเคมี ผู้วิจัยของลีกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาในข้างต้น และ^๒
บุคคลที่ไม่ได้อ่านมาไว้ ณ ที่นี่ด้วย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	๑
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	๔
กิตติกรรมประกาศ	๗
สารบัญตาราง	๘
สารบัญประกอบ	๙
สารบัญแผนภาพประกอบ	๑๐
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	๑๒
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจุงใจ	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	
1.2.1 ปรากฏการณ์ฟลูออร์เซนซ์	2
1.2.2 ตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดฟลูออร์เซนซ์	3
1.3 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
1.4 จุดประสงค์ของโครงการ	11
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 อุปกรณ์และสารเคมี	12
2.2 วิธีการสังเคราะห์	
2.2.1 การสังเคราะห์สาร 1	14
2.2.2 การสังเคราะห์สาร 2a	15
2.2.3 การสังเคราะห์สาร 2b	16
2.2.4 การสังเคราะห์สาร 2c	17
2.2.5 การสังเคราะห์สาร 3a	18
2.2.6 การสังเคราะห์สาร 3b	19

2.2.7 การสังเคราะห์สาร 3c	20
2.2.8 การสังเคราะห์สาร 3d	21
2.2.9 การสังเคราะห์สาร 3e	22
2.2.10 การสังเคราะห์สาร 3f	23
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์	24
3.2 การศึกษาสมบัติทางแสง	38
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	40
บรรณานุกรม	41
ภาคผนวก $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis และ Fluorescent สเปกตรัม	42
ประวัติผู้เขียน	55



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงผลการสัมเคราะห์ของอนุพันธ์ 1,8-naphthalimide จากสาร 1	36
ตารางที่ 3.2 แสดงการเปรียบเทียบความขาวคลีน (นาโนเมตร) ของสาร 3b กับสาร d	39



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski diagram	3
รูปที่ 1.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของสาร (A) กับสารมาตรฐาน (std)	4
รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ fluorine และ biphenyl	5
รูปที่ 1.4 ปฏิกิริยาไอโคร์ ไลซิสของสีเข้มในตัวกลางแอลกอฮอล์	6
รูปที่ 1.5 โครงสร้างสีเข้ม naphthalimide ที่มีหมู่ฟังก์ชัน amino และ acetylamino	7
รูปที่ 1.6 โครงสร้างของอนุพันธ์ NBID	7
รูปที่ 1.7 โครงสร้างของสารประกอบ M1-M5	8
รูปที่ 1.8 โครงสร้างของพอลิเมอร์ P1-P5	8
รูปที่ 1.9 โครงสร้างสารประกอบเชิงช้อนของ X, Y กับ Ba^{2+}	9
รูปที่ 1.10 โครงสร้างอนุพันธ์ naphthalimide ที่สังเคราะห์	10
รูปที่ 1.11 ความน่าจะเป็นของการเกิด ionization และ complexation ของสาร IX ใน ethanol	10
รูปที่ 1.12 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์ 1,8-naphthalimide ที่ออกแบบ	11
รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์ 1,8-naphthalimide ที่ทำการสังเคราะห์	24
รูปที่ 3.2 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 1 ใน CDCl_3	26
รูปที่ 3.3 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 2a ใน DMSO	28
รูปที่ 3.4 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 2b ใน CDCl_3	30
รูปที่ 3.5 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 2c ใน CDCl_3	32
รูปที่ 3.6 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 3b ใน CDCl_3	34
รูปที่ 3.7 โครงสร้างของอนุพันธ์ naphthalimide (d) aliphatic alcohol และ (e) aromatic alcohol	36
รูปที่ 3.8 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 3f	37
รูปที่ 3.9 แสดง Normalized absorption และ emission spectra ของสาร 2a, 2b และ 3b ใน THF	38

สารบัญแผนภาพประกอบ

	หน้า
แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 1	14
แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 2a	15
แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 2b	16
แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 2c	17
แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 3a	18
แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 3b	19
แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 3c	20
แผนภาพที่ 2.8 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 3d	21
แผนภาพที่ 2.9 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 3e	22
แผนภาพที่ 2.10 แสดงการสั่งเคราะห์สาร 3f	23
แผนภาพที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาของสาร 1	25
แผนภาพที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาของสาร 2a	27
แผนภาพที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาของสาร 2b	29
แผนภาพที่ 3.4 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาของสาร 2c	31
แผนภาพที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาของสาร 3b	33

ภาควิชาเคมี
และวิทยาศาสตร์
จากผลกระทบของการวิทยาลัย

คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์

¹ H-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
¹³ C-NMR	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TLC	Thin Layer Chromatography
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
s	singlet
d	doublet
t	triplet
m	multiplet
pH	positive potential of hydrogen ions
g	gram
eq	equivalent
mmol	millimole
mL	milliter
°C	degree celcius
Rf	Retardation factor
Abs	Absorption
Em	Emission
THF	Tetrahydrofuran

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมุลเหตุของใจ

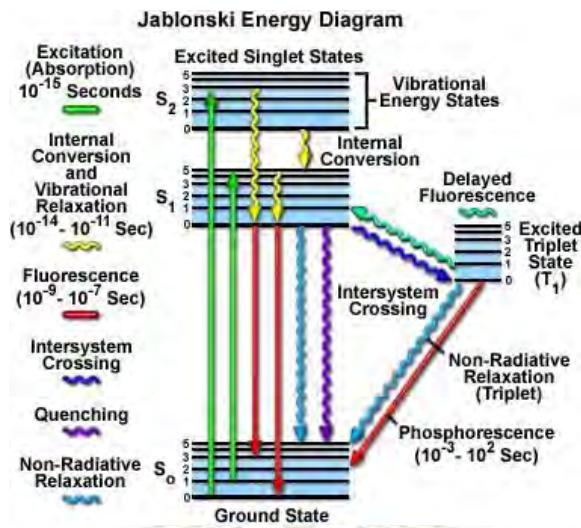
ในการออกแบบและสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวตรวจวัดทางเคมีแบบเรืองแสง (Fluorescent chemosensor) นั้น จำเป็นต้องใช้สารที่มีสมบัติการเรืองแสงที่ดี มีความเสถียรทางความร้อน ความเสถียรทางแสง และความเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ได้ดี ที่ผ่านมาได้มีการใช้อนุพันธ์ของสารประกอบจำพวกพอลิอะโรมาติก เช่น ไฟริน ทรอกซีน และไตรฟินิลเอเม็น เป็นส่วนใหญ่ แต่ในช่วงเวลา 3-5 ปีที่ผ่านมาได้มีการนำอนุพันธ์ของ 1,8-แแนพทาลิไมด์มาใช้กันมากขึ้น เนื่องจากมีเสถียรภาพสูงและสามารถสังเคราะห์ได้สะดวก โดยการทำปฏิกิริยาอิมิเดชันของ 1,8-แแนพทาลิกแอนไฮดรายด์ ซึ่งเป็นกระบวนการหลักในการสังเคราะห์สารที่ใช้เป็น Optical brightener หรือสารเพิ่มความขาวสว่าง และวัสดุในอุปกรณ์เปล่งแสงอินทรีย์หรือที่เรียกว่า OLED (Organic Light Emitting Diode)

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการออกแบบสารที่เป็นมี 1,8-แแนพทาลิไมด์เป็นองค์ประกอบ แต่มีจำนวนไม่เท่ากัน เพื่อศึกษาเบรียบเทียบสมบัติทางแสง รวมถึงการนำสารที่ได้บางตัวไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีด้วย

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 ปรากฏการณ์ฟลูออเรสเซนซ์

หลักการของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์สามารถอธิบายได้จากแผนภาพ Jablonski diagram (รูปที่ 1.1) ได้กำหนดให้โมเลกุลในสภาวะพื้น S_0 มีอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดอยู่ในออร์บิทัลที่เรียกว่า HOMO (highest occupied molecular orbital) ซึ่งเมื่อโมเลกุลได้รับการกระตุ้นด้วยพลังงานแสงหรือโฟตอนที่มากพอ อิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่อยู่ใน HOMO จะเลื่อนระดับพลังงานสูงขึ้นไปยังออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ยังไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ที่เรียกว่า LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงขึ้นและมีความเสถียรน้อยลง โมเลกุลจึงพยายามลดระดับพลังงานลงจากสภาวะกระตุ้นเพื่อกลับสู่สภาวะเดิม ซึ่งโดยทั่วไปโมเลกุลสามารถหายใจลงบางส่วนอย่างรวดเร็วในระดับ 10^{-14} - 10^{-11} วินาที ที่เรียกว่า internal conversion และ vibrational relaxation ลงมายังสภาวะกระตุ้นที่มีพลังงานการสั่นต่ำสุด S_1 ถ้าหากโมเลกุลที่อยู่ สภาวะกระตุ้น S_1 ลดระดับพลังงานลงมาอยังสภาวะพื้น S_0 โดยการพลังงานออกมาในรูปของแสง ที่เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ โดยทั่วไปสามารถเกิดได้ในระยะเวลาประมาณ 10^{-9} - 10^{-7} วินาที อย่างไรก็ตามยังมีกระบวนการที่ไม่ให้แสง (non-radiative processes) ที่สามารถเกิดได้ เรียกว่า quenching เนื่องจากความเข้มแสงที่ปล่อยออกมากัดลง ในอีกกรณีหนึ่งที่สภาวะกระตุ้น S_1 อาจเกิดการเปลี่ยนสpin จากสภาวะ singlet ไปยังสภาวะ triplet (T_1) ที่เรียกว่า intersystem crossing เมื่อโมเลกุลลดระดับพลังงานลงมาอยังสภาวะพื้น S_0 โดยการพลังงานออกมาในรูปของแสง ที่เรียกว่า ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) ซึ่งใช้เวลานานกว่าการเกิดฟลูออเรสเซนซ์มาก



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski diagram

แหล่งที่มา: <http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/> (6 มีนาคม 2557)

1.2.2 ตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการเกิดฟลูออเรสเซนต์

โนเมเดกุลจะสามารถให้ฟลูออเรสเซนต์มากหรือน้อย สามารถคำนวณได้จากประสิทธิภาพของการเปล่งแสงหลังการกระตุ้นคือพลังงานแสง เรียกว่า ความตั้มยิลด์ (quantum yield) ได้จากจำนวนโฟตอนที่ให้ออกมาเทียบกับจำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืน ดังสมการ

$$\varphi_F = \frac{\text{photons emitted}}{\text{photons absorbed}}$$

การคำนวณหาความตั้มยิลด์

1.2.2.1 นำสารที่เราต้องการหาความตั้มยิลด์ (A) โดยเตรียมในรูปของสารละลายมาวัดค่า การดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่นสูงสุดที่ใช้ในการกระตุ้น

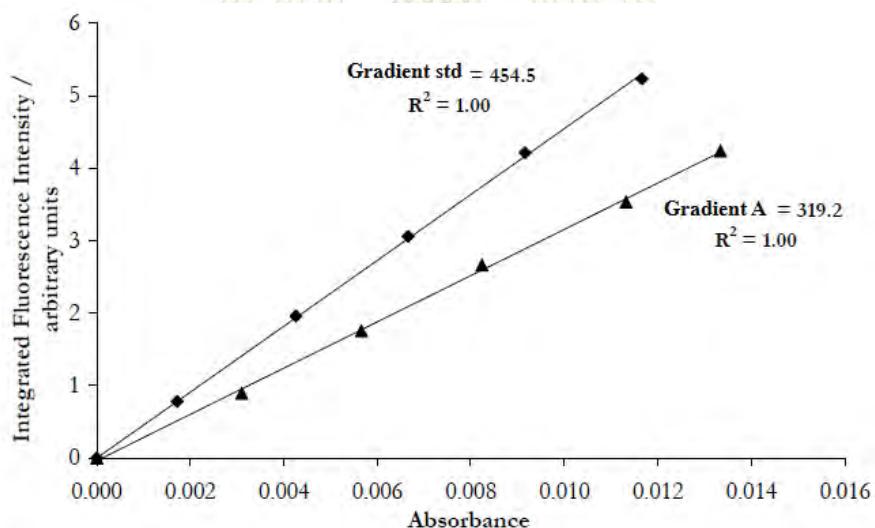
1.2.2.2 จากนั้นนำสารละลายที่ความเข้มข้นเดียวกันมาวัดฟลูออเรสเซนต์ บันทึกพื้นที่ใต้กราฟของスペกตรัมที่ได้

1.2.2.3 ทำซ้ำในข้อ 1.2.2.1 และ 1.2.2.2 ที่ความเข้มข้นอื่นๆ ประมาณ 5 ความเข้มข้น (รวม blank หรือตัวทำละลายที่ใช้)

1.2.2.4 นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างพื้นที่ได้กราฟของฟลูออเรสเซนต์กับค่าการดูดกลืนแสง กราฟที่ได้จะมีลักษณะเป็นเส้นตรง

1.2.2.5 ทำซ้ำในข้อ 1.2.2.1 ถึง 1.2.2.4 กับสารมาตรฐานที่ทราบค่าความตันยิลเด็ต (std) เพื่อสร้างกราฟและนำมาเทียบกับสารที่ต้องการหาความตันยิลเด็ต (**รูปที่ 1.2**) ดังนั้นจึงสามารถหาความตันยิลเด็ตของสารที่ต้องการได้จากความสัมพันธ์ของอัตราส่วนของกราฟที่ได้ ดังสมการ

$$\varphi_A = \frac{Slope_A}{Slope_{std}} \varphi_{std}$$



รูปที่ 1.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของสาร (A) กับสารมาตรฐาน (std)

แหล่งที่มา: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/quantumyieldstrad.pdf> (6 มีนาคม 2557)

โนเมเลกุลที่ให้ฟลูออเรสเซนต์ได้คือจะมีความตันมิลลิค์ไกลส์เคียง 1 ถ้าไม่ให้ฟลูออเรสเซนต์จะมีความตันมิลลิค์ไกลส์เคียง 0 การให้ฟลูออเรสเซนต์ของโนเมเลกุลเป็นผลมาจากการสร้างที่ยึดกันแน่นไม่เกิดการบิดของโนเมเลกุล จะมีโอกาสให้ฟลูออเรสเซนต์ดีกว่า โดยมีค่าความตันมิลลิค์สูงกว่าตัวอย่างเช่น fluorine จะมีค่าความตันมิลลิค์ไกลส์เคียง 1 แต่ biphenyl จะมีค่าความตันมิลลิค์เท่ากับ 0.2 (รูปที่ 1.3)

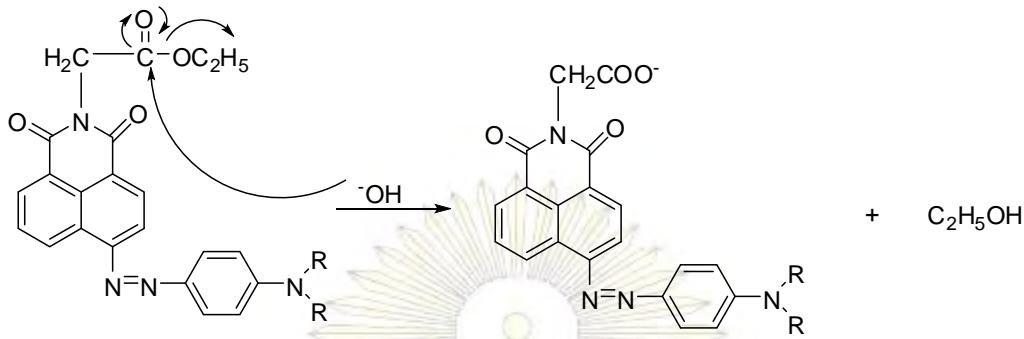


1.3 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อนุพันธ์ 1,8-ແນພທາລີໄມດໍມີປະໂຍບັນອ່າຍ່ານໃນການນໍາໄປປະຢຸກຕີໃຊ້ ເນື່ອຈາກສົມບັດຂອງສາຮັກທີ່ສາມາດໃຫ້ຄວາມເຂັ້ມຂອງສັນຍາຜົກລູອອເຮສເໜີນຕີໄດ້ດົກມາກ ຄວາມສາມາດໃນການນໍາໄປທີ່ດີ ແລະມີຄວາມເສດຖິຍາໃນການສ່າງຜ່ານພລັງຈານ

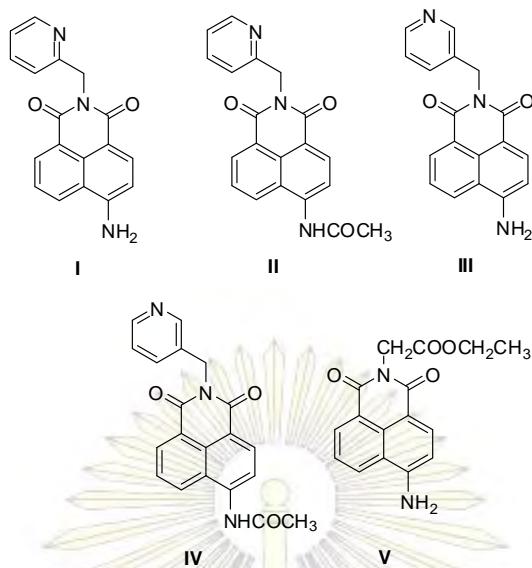
จากการสืบค้นฐานข้อมูลทางวิชาการ พบว่ามีการนำอนุพันธ์ 1,8-แหนพทาลีไมด์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์และสมบูติทางแสง มาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยหลักๆอยู่ 3 แบบ คือ การนำมาใช้เป็นสารเพิ่มความขาวสว่าง หรือ optical brightener ดังเห็นได้จากการวิจัยในปี 2008 ของ Kamaladin Gharanjig และคณะ^[1] ได้ทำการสังเคราะห์สารสีข้อมชนิด monoazo จากอนุพันธ์ N-ester-1,8-naphthalimide ซึ่งมีหมู่แทนที่การรับออกซิเดต (COO-) ด้วยปฏิกิริยาไฮโดร ไลซิสในสารละลายนีtrobenzene (รูปที่ 1.4) นอกจากนี้มีการตรวจสอบสมบูติทางแสงของสารสีข้อม พบว่า วัดค่า λ_{max} ได้ค่าระหว่าง 515 และ 563 นาโนเมตร โดยสารสีข้อมที่ได้นั้นมีคุณสมบูตที่สำคัญคือ สามารถ

ติดลงบนเส้นใยโพลีเอสเทอร์ในสภาวะที่อุณหภูมิสูง มีความคงทนของสีต่อแสงในระดับปานกลาง ทนต่อการซักได้ดีมาก และยังทนต่อการให้ความร้อนโดยตรงอีกด้วย (รูปที่ 1.4)



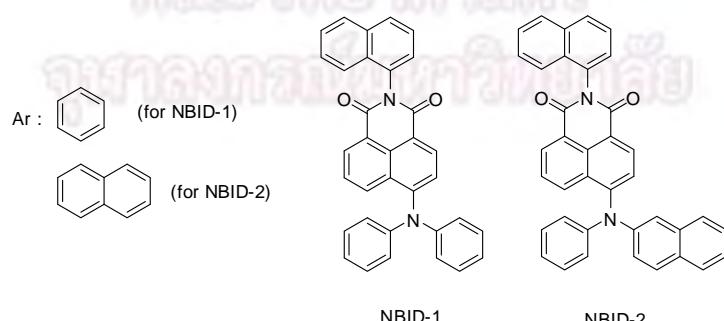
รูปที่ 1.4 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสีข้อมในตัวกลางแอลก้าไลน์

ต่อมาในปี 2010 H. Shaki และคณะ^[2] ได้ทำการสังเคราะห์สีข้อม naphthalimide ที่มีหมู่ฟังก์ชัน amino และ acetylamino โดยใช้ปฏิกิริยา imidation, reduction และ acetylation กับ 4-nitro-1,8-naphthalic anhydride (รูปที่ 1.5) และนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค DSC, TLC (Rf values), FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis และ Fluorometry ศึกษาสมบัติทางแสงของสีข้อมที่ได้ในตัวทำละลาย DMF และ THF พบร่วมกับสีข้อมที่มีหมู่ acetylamino ในตำแหน่ง C-4 ของ naphthalimide จะให้ λ_{\max} (Maximum wavelengths) ต่ำสุด และสีข้อมที่มีหมู่ amino ในตำแหน่ง C-4 ของ naphthalimide จะให้ λ_{\max} สูงสุด ศึกษาสมบัติของฟลูออเรสเซนต์ พบร่วมกับสีข้อมที่มีหมู่ amino ในตำแหน่ง C-4 ของ naphthalimide จะให้ความยาวคลื่นของฟลูออเรสเซนต์ที่มากกว่าสีข้อมที่มีหมู่ acetylamino เมื่อเปรียบเทียบค่า quantum yield ของสีข้อมที่มี pyridine และหมู่ ester พบร่วมกับสีข้อมที่มีหมู่ aminomethylpyridine จะให้ quantum yield ต่ำกว่าสีข้อมที่มีหมู่ ester ในวง N-substituted naphthalimide นอกจากนี้สีข้อมที่มีหมู่ amino ในตำแหน่ง C-4 ของ naphthalimide จะให้ quantum yield สูงกว่าที่มีหมู่ acetylamino



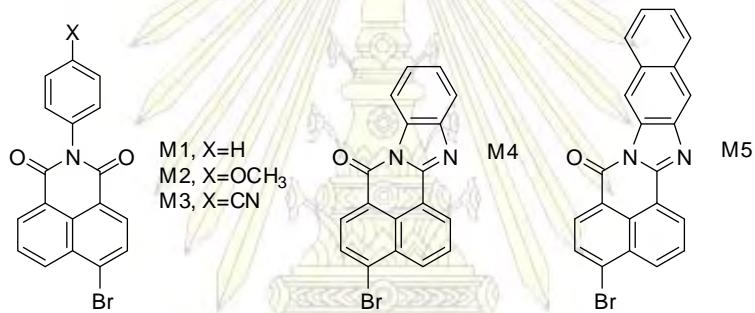
รูปที่ 1.5 โครงสร้างสีข้อม naphthalimide ที่มีหมู่ฟังก์ชัน amino และ acetylamino

นอกจากนี้ได้มีการนำมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นเรืองแสง OLED ดังจะเห็นได้จากการวิจัยในปี 2009 ของ Sung Ouk Jung และคณะ^[3] ได้ทำการสังเคราะห์สารชนิดใหม่ที่สามารถเปล่งแสงสีส้มซึ่งเป็นอนุพันธ์ 2-naphthalene-1-yl-benzo[de]isoquinoline-1,3-dione (NBID) ได้แก่ NBID-1 และ NBID-2 (รูปที่ 1.6) ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยา N-arylation และนำมารีสูจน์เอกลักษณ์ของสารเหล่านี้โดยใช้เทคนิค ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, TGA, DSC และ UV-visible จากการทดลองพบว่า อนุพันธ์ NBID เปลงแสงสีส้มที่ความยาวคลื่น 574 นาโนเมตร (NBID-1) และ 588 นาโนเมตร (NBID-2) ในการประยุกต์ใช้นั้น จะนำ NBID-1 และ NBID-2 ขนาด 20 นาโนเมตร ไปเป็นส่วนหนึ่งของ emission layer ใน OLED

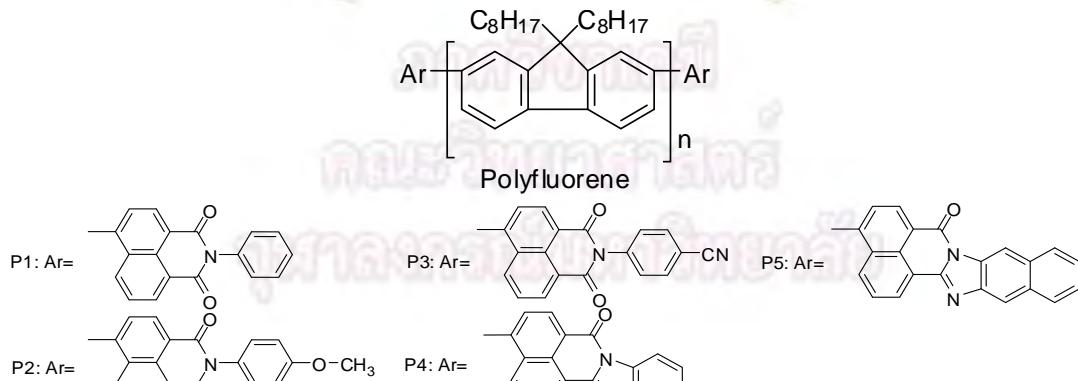


รูปที่ 1.6 โครงสร้างของอนุพันธ์ NBID

ในปี 2009 ยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับชั้นเรื่องแสง Jung-Feng Lee และคณะ^[4] ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ *N*-aryl-1,8-naphthalimide และ 1,8-naphthoiline-arylimidazole (M1-M5) (รูปที่ 1.7) นำมารวมกับ polyfluorene ด้วยปฏิกิริยา Yamamoto coupling จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ P1-P5 (รูปที่ 1.8) ผลปรากฏว่าスペกตรัมของ electroluminescence (EL) คือสีน้ำเงินค่อนข้างเขียว ($\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$) สำหรับ P2, สีเขียวค่อนข้างน้ำเงิน ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$) สำหรับ P1 และ P3, สีเขียว ($\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$) สำหรับ P4 และสีเขียวค่อนข้างเหลือง ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) สำหรับ P5 และพบว่า P4 มีค่าความสว่างมากที่สุดถึง $11,500 \text{ cd/m}^2$ ที่ 12 V มีการเปล่งแสงสีเขียวจากสี幽默ของ polyfluorene ซึ่งพิสูจน์ได้ว่าพอลิเมอร์นี้สามารถใช้เป็นประโภชน์ในการเตรียม polymer-light-emitting diodes (PLEDs) ที่มีประสิทธิภาพได้

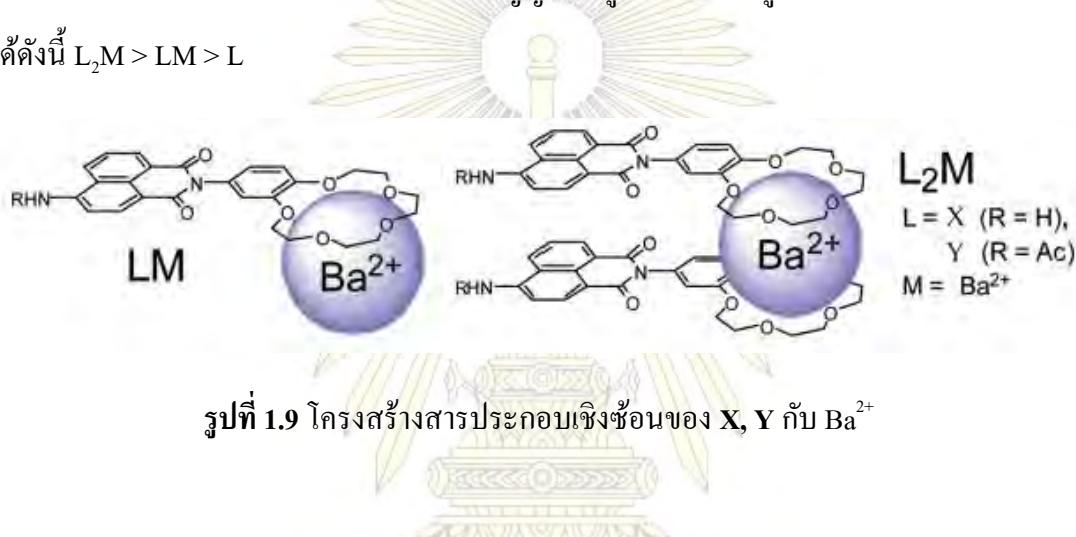


รูปที่ 1.7 โครงสร้างของสารประกอบ M1 - M5

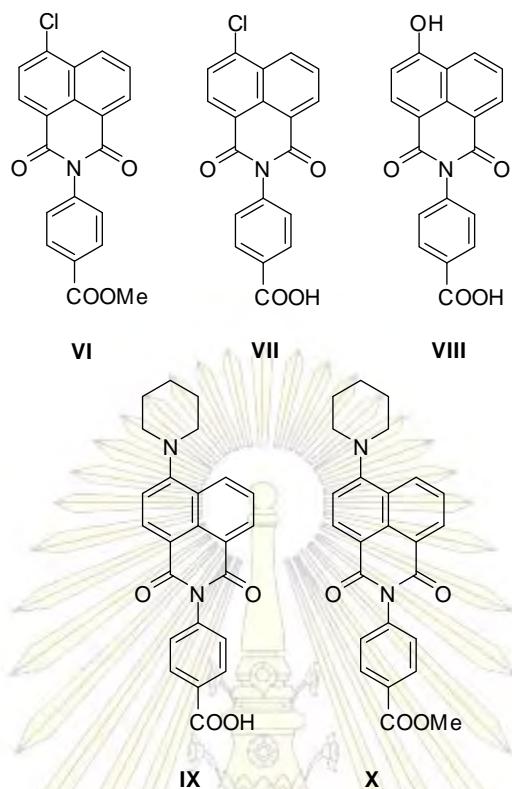


รูปที่ 1.8 โครงสร้างของพอลิเมอร์ P1 - P5

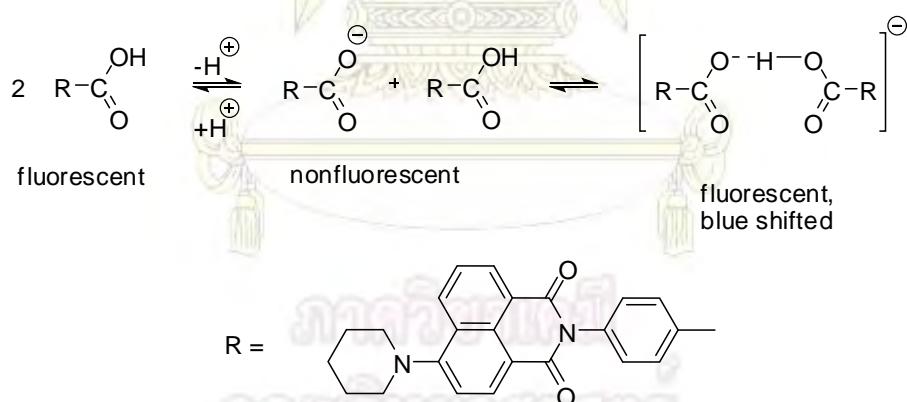
สุดท้ายนี้ยังมีการนำมาประยุกต์ใช้เป็น chemosensor ดังจะเห็นได้จากการวิจัยในปี 2010 ของ Pavel A. Panchenko และคณะ^[5] ได้ศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนต์ของอนุพันธ์ naphthalimide ได้แก่ N-phenyl-4-amino-1,8-naphthalimides และ N-phenyl-4-acetamido-1,8-naphthalimides ซึ่งมีหมู่แทนที่ N-benzo-15-crown-5 ether (รูปที่ 1.9) โดยที่การมีส่วนของ ionophoric เป็น N-substituent ในโมเลกุลของ naphthalimide แสดงถึงคุณสมบัติของการเป็นตัวรับสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ที่ดี เมื่อนำมาจับกับไอออนของแบเรียม (Ba^{2+}) พบว่าไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งของการดูดกลืน และภายในงาน แต่มีการเพิ่มความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนต์สูงขึ้นอย่างมาก ซึ่งเรียงลำดับ ได้ดังนี้ $L_2M > LM > L$



ในเวลาต่อมา Laura Bekere และคณะ^[6] ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ 1,8-naphthalimide (รูปที่ 1.10) โดยพบว่า สาร IX ที่เป็น fluorophore และอยู่ในรูป carboxylic acid มีความไวกับ molecular probe ของ ZnO nanoparticles สมบัติการดูดกลืนแสงของสารเมื่อออยู่ในตัวทำละลายที่ไม่มีข้า เช่น cyclohexane และ toluene พบว่า สาร IX จะเกิดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร ภายในรูปฟลูออเรสเซนต์ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตรและมี fluorescence lifetime ประมาณ 7 ns และจาก รูปที่ 1.11 ประจุลบของสาร IX จะไม่ได้ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนต์ แต่สามารถเกิด dimer กันระหว่างหมู่ carboxylic acid ที่เกิด ionization เพียงบางส่วนในตัวทำละลายที่มีข้า เช่น ethanol และ acetonitrile ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนต์และเกิด blue-shift นอกจากนี้สาร VII ยังสามารถนำไปใช้กับการตรวจวัดฟลูออเรสเซนต์ที่ช่วงความยาวคลื่นสั้นๆ ที่ต้องการ



รูปที่ 1.10 โครงสร้างของอนุพันธ์ naphthalimide ที่สังเคราะห์

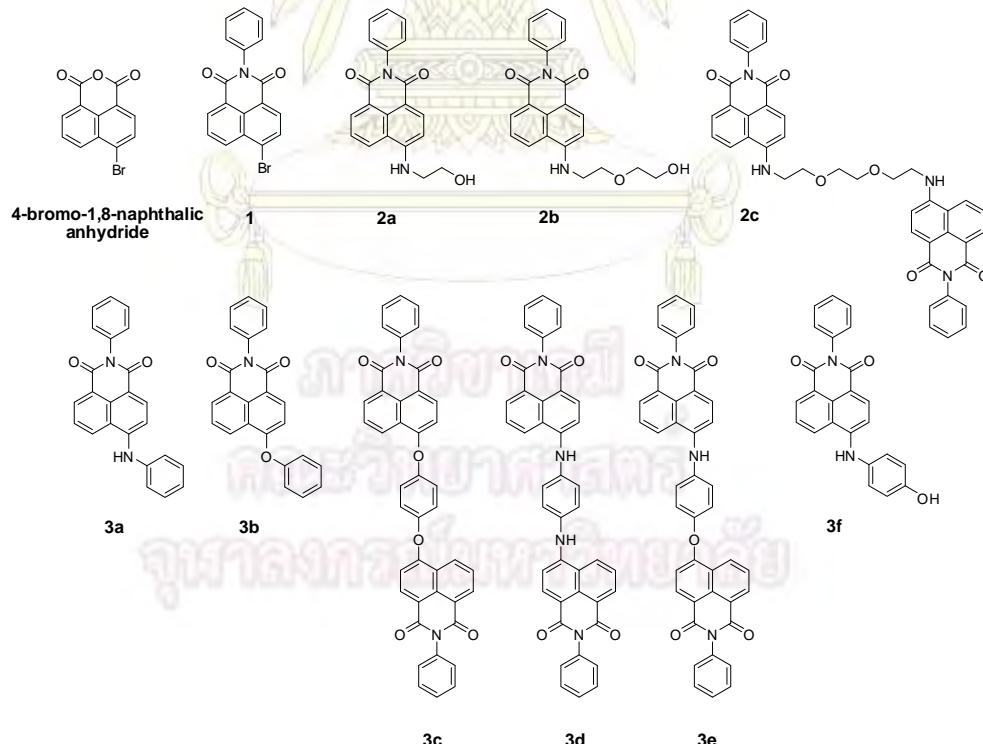


รูปที่ 1.11 ความน่าจะเป็นของการเกิด ionization และ complexation ของสาร IX ใน ethanol

จากการศึกษางานวิจัยต่างๆ ในข้างต้น ได้แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติที่สำคัญอยู่หลายประการ ซึ่งเป็นผลทำให้ผู้วิจัยเกิดแนวคิดที่จะออกแบบการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ 1,8-naphthalimide ที่เป็นเป้าหมายของโครงการนี้ได้ชัดเจนมากขึ้น โดยมีจุดประสงค์ดังนี้

1.4 จุดประสงค์ของโครงการ

เพื่อออกแบบ สังเคราะห์ และศึกษาสมบัติทางแสงอนุพันธ์ของ 1,8-naphthalimide ชนิดต่างๆ จาก 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride โดยสารเป้าหมายสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มย่อยได้แก่ 1) กลุ่มของสารประกอบ hydrophilic aliphatic ที่มีหมู่ amino glycol เป็นหมู่แทนที่ได้แก่สาร 2a, 2b และ 2c 2) กลุ่มของสารประกอบ hydrophobic aromatic ที่มีหมู่ aminophenyl หรือ phenoxy เป็นหมู่แทนที่ได้แก่ สาร 3a, 3b, 3c, 3d, 3e และ 3f โดยคาดว่าสารในกลุ่มที่ 1) จะมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี เพราะมีหมู่ glycol ที่ชอบน้ำ และสารในกลุ่มนี้อาจนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวให้สัญญาณในการสังเคราะห์ chemosensor ที่สามารถใช้งานได้ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำหรือใน physiological media ต่างๆ เช่น เลือด ซีรัม ปัสสาวะ ได้ ส่วนสารในกลุ่มที่ 2) จะมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี และน่าจะมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าสารในกลุ่ม 1) จึงคาดว่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ chemosensor ที่สามารถขึ้นรูปเป็นของแข็งหรือฟิล์มบาง หรือใช้เป็นวัสดุในอุปกรณ์ optoelectronic ต่างๆ เช่น OLED ได้



รูปที่ 1.12 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์ 1,8-naphthalimide ที่ออกแบบ

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 อุปกรณ์และสารเคมี

อุปกรณ์

1. Nuclear magnetic resonance spectrometer (Varian Mercury 400 MHz NMR)
2. Spectrofluorometer (Agilent Cary Eclipse Fluorescence spectrofluorometer)
3. Ultraviolet-visible spectrophotometer (HP 8453 UV-Vis spectrophotometer)

สารเคมี

1. 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride ($C_{12}H_5O_3Br$)
2. Aniline (C_6H_7N)
3. Phenol (C_6H_6O)
4. 1,4-phenylenediamine ($C_6H_8N_2$)
5. Ethanolamine (C_2H_7NO)
6. 2-(2-aminoethoxy)-ethanol ($C_4H_{11}NO_2$)
7. 2-2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) ($C_6H_{16}N_2O_2$)
8. Hydroquinone ($C_6H_6O_2$)
9. 4-aminophenol (C_6H_7NO)
10. Triphenylphosphine (PPh_3)
11. Potassium tert-butoxide ($t\text{-BuOK}$)

12. Palladium(II) acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)

13. Potassium carbonate (K_2CO_3)

14. Acetic acid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

15. Dimethyl sulfoxide (DMSO)

16. Dimethylformamide (DMF)

17. Toluene (C_7H_8)

18. Sodium hydroxide (NaOH)

19. Sodium sulfate (Na_2SO_4)

20. Ethyl acetate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)

21. Hexane (C_6H_{14})

22. Methanol (CH_3OH)

23. Dichloromethane (CH_2Cl_2)

24. Tetrahydrofuran (THF)

25. Hydrochloric acid (HCl)

26. Silica gel

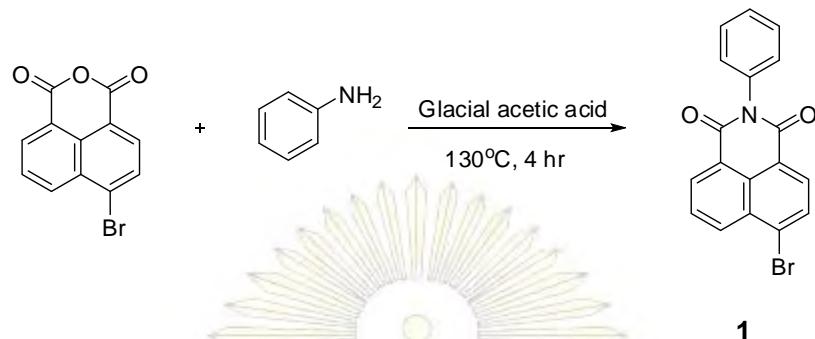
27. Chloroform-D (CDCl_3)

28. Dimethyl sulfoxide-D6 (DMSO-D6)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 วิธีการสังเคราะห์

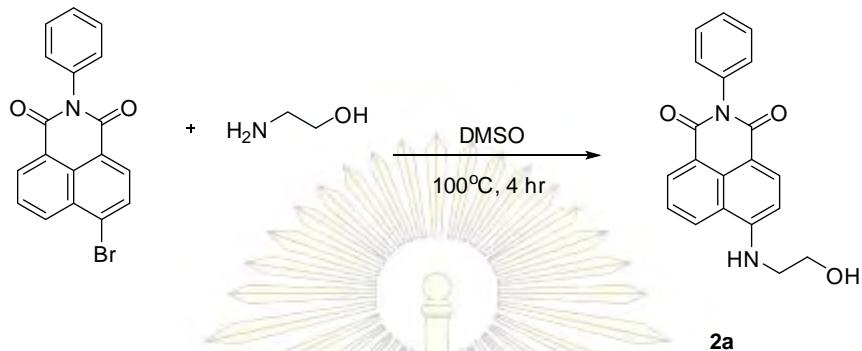
2.2.1 การสังเคราะห์ 4-bromo-N-phenyl-1,8-naphthalimide (1)



แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1

จากงานวิจัยในเอกสารอ้างอิง [7] นำ 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (0.2000 g, 0.7218 mmol), Aniline (0.20 mL, 2.2 mmol) และ Acetic acid (5 mL) มาพสมรวมกันใน sealed tube จากนั้นทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ สามารถตรวจสอบได้จากการทำ TLC พบรุคของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเพียง孺เดียวและ孺ของสารตั้งต้น หรือ Aniline ที่เป็นสารกำหนดปริมาณหมวดไป ตั้งสารละลายทึ่งไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง เติมน้ำ 50 mL และปรับ pH ของสารละลายด้วย NaOH จน pH เป็นกลาง (เท่ากับ 7) นำสารละลายที่ได้ไปกรองสุญญากาศและฉาล้างของแข็งด้วยน้ำ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ปริมาณ 0.2468 g คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 97 นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H), 8.64 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.46 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.09 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.89 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.56 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.52 – 7.46 (m, 1H), 7.31 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H).

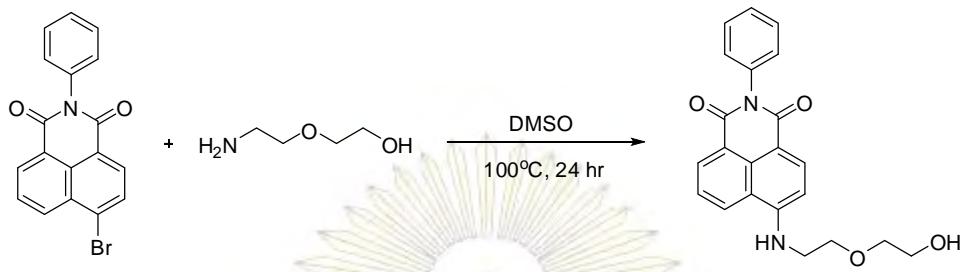
2.2.2 การสังเคราะห์ 6-(2-hydroxyethylamino)-2-phenyl-1*H*-benzo[*d*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (2a)



แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2a

นำสาร 1 (0.2000 g, 0.5679 mmol), Ethanolamine (0.50 mL, 8.3 mmol) และ DMSO (3 mL) มาผสมรวมกันใน sealed tube จากนั้นทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อปฏิกริยาเกิดสมบูรณ์ สามารถตรวจสอบได้จากการทำ TLC พบรุขดของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและจุดของสารตั้งต้นหรือสาร 1 ที่เป็นสารกำหนดปริมาณหมดไป ตั้งสารละลายทึ่งไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง เดินน้ำ 50 mL และนำสารละลายมาสกัดด้วย Ethyl acetate (EtOAc) 20 mL เก็บสารละลายที่ได้จากชั้น EtOAc แล้วนำชั้นน้ำมาสกัดเช่นเดินอีก 2 รอบ สารละลายชั้น EtOAc ทั้งหมดนำมากำจัดน้ำออกด้วยการเติม Na_2SO_4 แล้วกรองผ่านลามีต นำสารละลายที่ได้ไปรีดเยห์ตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง Rotary evaporator จากนั้นนำสารที่ได้ทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคลั่มน์ไฮดรอนิโตรฟิล์มที่มีชิลิกาเจลเป็นตัวคูดชับ และมี EtOAc เป็นตัวทำละลาย ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง ปริมาณ 0.1511 g คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 80 นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มายังไนท์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.82 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H), 8.50 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.33 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.81 – 7.74 (m, 1H), 7.56 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 7.50 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.37 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.92 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H), 5.06 – 4.92 (m, 1H), 3.78 (d, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 2H), 3.56 (d, $J = 5.1 \text{ Hz}$, 2H).

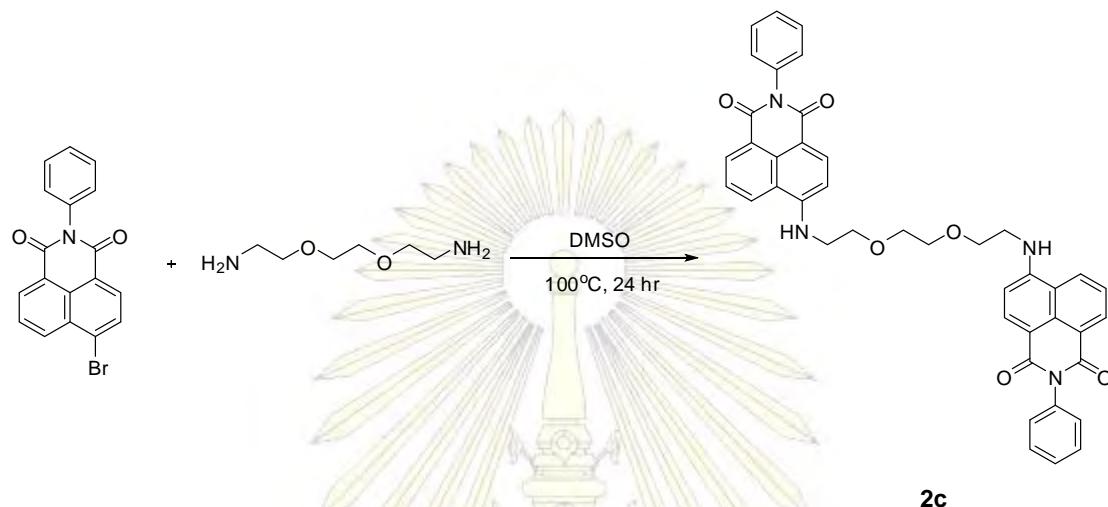
2.2.3 การสังเคราะห์ 6-(2-(2-hydroxyethoxy)ethylamino)-2-phenyl-1*H*-benzo[*de*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (2b)



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์สาร 2b

นำสาร 1 (0.2000 g, 0.5679 mmol), 2-(2-aminoethoxy)-ethanol (0.10 mL, 1.0 mmol) และ DMSO (3 mL) มาพัสมรวมกันใน sealed tube จากนั้นทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 วัน เมื่อปฏิกริยาเกิดสนบูรณาแล้ว ตั้งสารละลายทึ่ไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง เติมน้ำ 50 mL และนำสารละลายมาสักด้วย EtOAc 20 mL เก็บสารละลายที่ได้จากชั้น EtOAc แล้วนำชั้นน้ำมาสักด้วยเดิมอีก 2 รอบ สารละลายชั้น EtOAc ทั้งหมดนำมาทำจัน้ำออกด้วยการเติม Na₂SO₄ แล้วกรองผ่านสำลี นำสารละลายที่ได้ไประบายน้ำทำละลายออกด้วยเครื่อง Rotary evaporator จากนั้นนำสารที่ได้ทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคลอัลน์โครม่าโทกราฟีที่มีชิลิกาเจลเป็นตัวคูดซับ และมี EtOAc เป็นตัวทำละลาย เมื่อสารอื่นที่ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ออกมานานหมวด จึงปรับตัวทำละลายเป็น EtOAc : Methanol ในอัตราส่วน 1 : 0.3 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง ปริมาณ 0.1183 g คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ทำกับ 55 นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.55 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.42 – 7.36 (m, 1H), 7.25 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.69 (s, 1H), 5.23 (s, 1H), 3.87 (s, 2H), 3.80 (s, 2H), 3.66 (s, 2H), 3.57 (s, 2H).

2.2.4 การสังเคราะห์ 6,6'-(2,2'-(ethane-1,2-diylbis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl)bis(azanediyl)bis(2-phenyl-1*H*-benzo[*d*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione) (2c)



นำสาร 1 (0.5000 g, 1.4197 mmol), 2-2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (0.10 mL, 0.7 mmol) และ DMSO (5 mL) มาพสมรวมกันใน sealed tube มีขั้นตอนการสังเคราะห์ในลักษณะเดียวกันกับการสังเคราะห์สาร 2b ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง ภายหลังจากการทำให้สารบริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคลอัมน์โครมาโทกราฟี นำสารมาตรวจสอบความบริสุทธิ์อีกครั้งด้วยการทำ TLC จะพบว่ายังคงมีจุดของสารผลิตภัณฑ์มากกว่า 1 จุด แสดงว่าไม่สามารถทำให้สารมีความบริสุทธิ์มากขึ้นได้จากการใช้เทคนิคคลอัมน์โครมาโทกราฟีเมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โкорงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่า เป็นของผสม เกิดการเข้าเพียงโมเลกุลเดียวหรือสองโมเลกุลของสาร 1

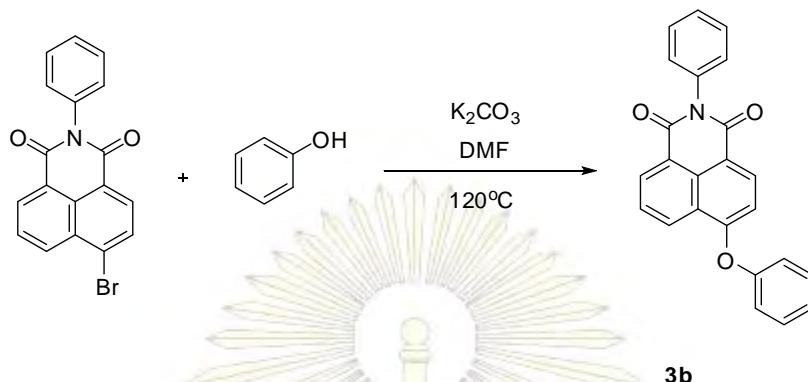
2.2.5 การสังเคราะห์ 2-phenyl-6-(phenylamino)-1*H*-benzo[*d*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (3a)



แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์สาร 3a

นำสาร 1 (0.5000 g, 1.4197 mmol), Aniline (0.25 mL, 2.8 mmol) และ DMSO (5 mL) มาผสมรวมกันใน orbit tube จากนั้นทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาได้จากการทำ TLC พบรดของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ตั้งสารละลายทึ่งไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง เดิมน้ำและนำสารละลายที่ได้ไปกรองสุญญากาศและฉาบลงบนแผ่นแข็งด้วยน้ำ จากนั้นนำสารที่ได้ทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคลัมน์โคมารา โทกราฟีที่มีชิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และมีตัวทำละลายเป็น Hexane : EtOAc ในอัตราส่วน 2 : 1 เมื่อสารอื่นที่ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ออกมานานหมวด จึงปรับตัวทำละลายเป็น 1 : 1 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹H-NMR พบรดว่า สเปกตรัมที่ได้ (ดังแสดงในภาคผนวก) จะพบพีกของสารตั้งต้นหรือสาร 1 อยู่ที่เดิม ส่วนพีกที่เพิ่มขึ้นมาไม่ใช่พีกของสารที่ต้องการทำให้ไม่สามารถบ่งชี้โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้

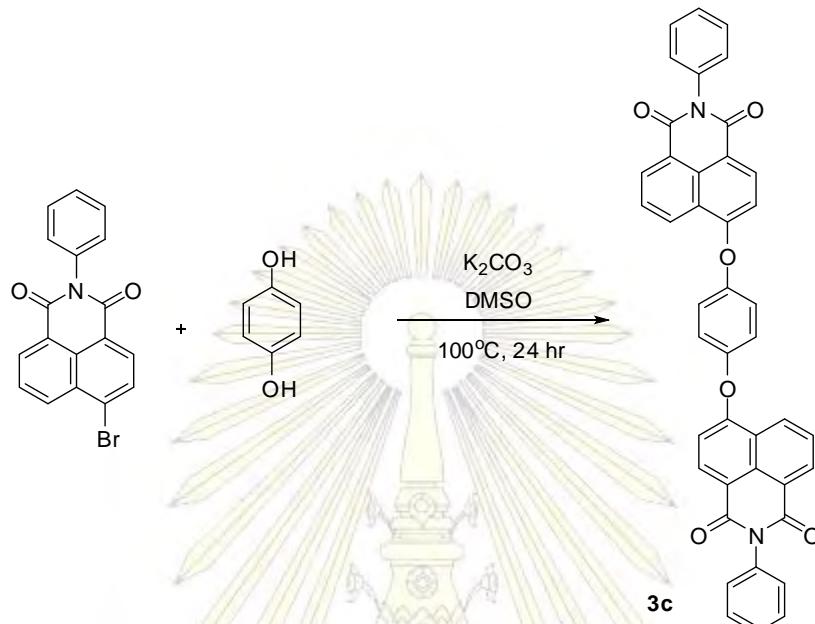
2.2.6 การสังเคราะห์ 4-Phenoxy-N-phenyl-1,8-naphthalimide (3b)



แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์สาร 3b

จากงานวิจัยในเอกสารอ้างอิง [7] นำสาร 1 (4.6 g, 12.99 mmol), Phenol (2.5 mL, 26.67 mmol), Potassium carbonate (5.4 g, 39.32 mmol) และ DMF (200 mL) มาพัฒนาร่วมกันขวดก้นกลม จากนั้นทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ $120^{\circ}C$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เมื่อปฏิกริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว สามารถตรวจสอบได้จากการทำ TLC พบรูดของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเพียงจุดเดียวและจุดของสารตั้งต้นหรือสาร 1 ที่เป็นสารกำหนดปริมาณหมวดไป ตั้งสารละลายทิ้งไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง เติมน้ำและนำสารละลายที่ได้ไปกรองสุญญากาศและล้างของแข็งด้วยน้ำ จากนั้นนำสารที่ได้ทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคลัมน์โกรามาโทกราฟีที่มีชิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และมีตัวทำละลายเป็น Hexane : EtOAc ในอัตราส่วน 10 : 1 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 87 นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.71 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 8.50 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.82 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.58 – 7.51 (m, 3H), 7.49 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 7.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H).

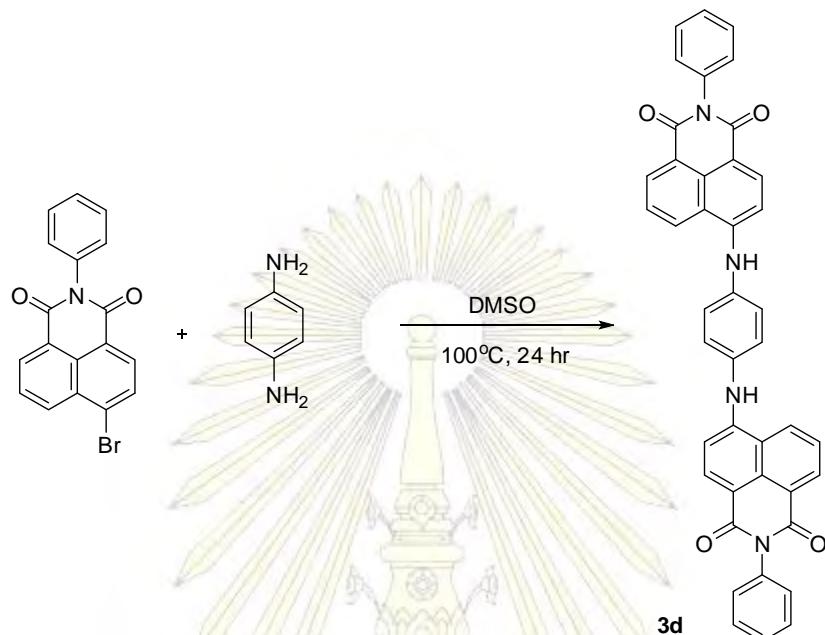
2.2.7 การสังเคราะห์ 6,6'-(1,4-phenylenebis(oxy))bis(2-phenyl-1*H*-benzo[*de*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione) (3c)



แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสังเคราะห์สาร 3c

นำสาร 1 (1.0 g, 2.8 mmol), Hydroquinone (0.10 g, 0.9 mmol), Potassium carbonate (0.06 g, 0.5 mmol) และ DMSO (7 mL) มาผสมรวมกันใน orbit tube จากนั้นทำการคนสารละลายที่ อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาได้จากการทำ TLC พบรดของสารผลิตภัณฑ์ที่ เกิดขึ้น ตั้งสารละลายทึ่งไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง เติมน้ำและนำสารละลายที่ได้ไปกรองสุญญากาศ และจะล้างของแข็งด้วยน้ำ จากนั้นนำสารที่ได้ทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคลัมบ์โครมาโทกราฟีที่ มีชีลิกาเจลเป็นตัวคุดชับ และมีตัวทำละลายเป็น Hexane : EtOAc ในอัตราส่วน 2 : 1 เมื่อสารอื่นที่ ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ออกมานานหมวด จึงปรับตัวทำละลายเป็น 1 : 1 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็น ของแข็งสีขาวนวล เมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โกรงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบรدว่า เป็นของผสม สเปกตรัมที่ได้ (ดังแสดงในภาคผนวก) พบรดใหม่เป็นจำนวนมากและไม่ สอดคล้องกับโกรงสร้างของสาร 3c ทำให้ไม่สามารถบ่งชี้โกรงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้

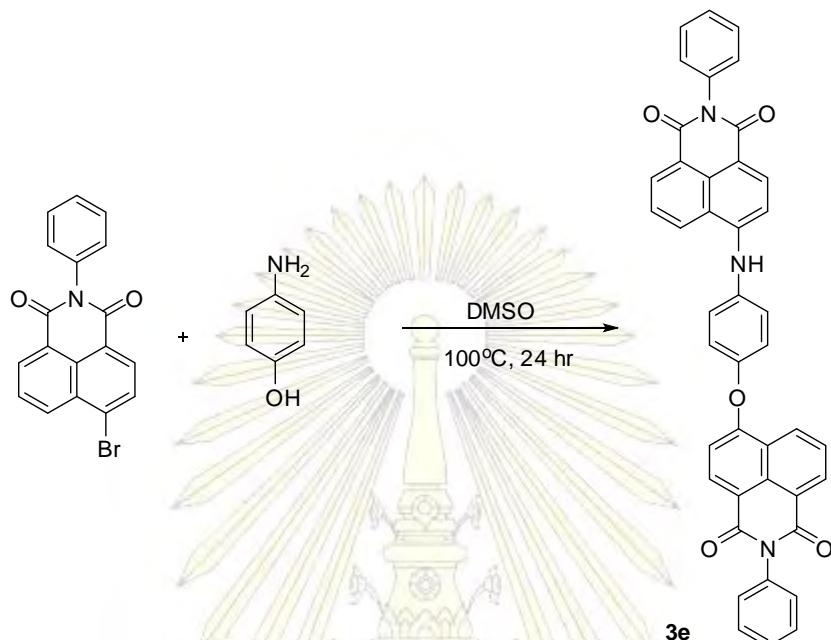
2.2.8 การสังเคราะห์ 6,6'-(1,4-phenylenebis(azanediyl))bis(2-phenyl-1*H*-benzo[*de*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione) (3d)



แผนภาพที่ 2.8 แสดงการสังเคราะห์สาร 3d

นำสาร 1 (1.0 g, 2.8 mmol), 1,4-phenylenediamine (0.10 g, 0.9 mmol) และ DMSO (7 mL) มาผสมรวมกันใน orbit tube และมีขั้นตอนการสังเคราะห์ในลักษณะเดียวกันกับการสังเคราะห์สาร 3c ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง เมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โดยการสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่า สเปกตัมที่ได้ (ดังแสดงในภาคผนวก) จะพบพิคของสารตั้งต้นเท่านั้น ไม่พบพิคใหม่ที่เพิ่มขึ้น

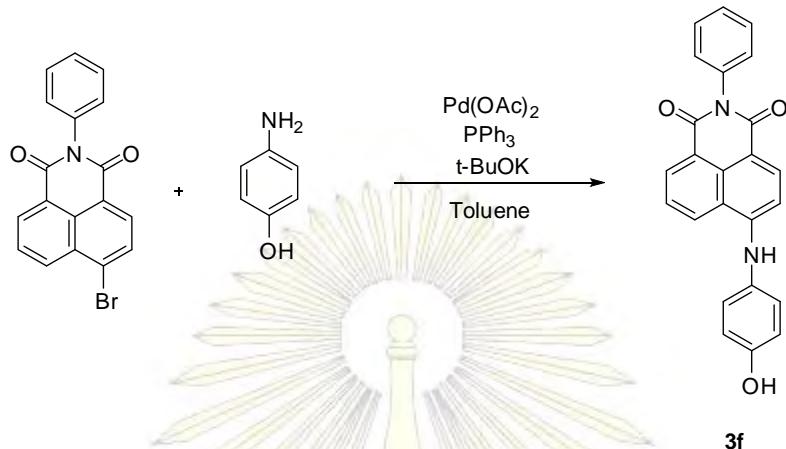
2.2.9 การสังเคราะห์ 6-(4-(1,3-dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-6-ylamino)phenoxy)-2-phenyl-1*H*-benzo[*de*]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (3e)



แผนภาพที่ 2.9 แสดงการสังเคราะห์สาร 3e

นำสาร 1 (1.0 g, 2.8 mmol), 4-aminophenol (0.10 g, 0.9 mmol), Potassium carbonate (0.06 g, 0.5 mmol) และ DMSO (7 mL) มาผสมรวมกันใน orbit tube และมีขั้นตอนการสังเคราะห์ในลักษณะเดียวกันกับการสังเคราะห์สาร 3c ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง เมื่อนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มายืนในตู้เย็น overnight จึงสามารถบดให้ละเอียด แต่เมื่อสังเคราะห์ได้ในวันถัดมา พบว่า สเปกตรัมที่ได้ (ดังแสดงในภาคผนวก) มีความซับซ้อนมาก อาจเกิดของผสมหลายชนิด ทำให้ไม่สามารถบ่งชี้โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้

2.2.10 การสังเคราะห์ 6-(4-hydroxyphenylamino)-2-phenyl-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (3f)



แผนภาพที่ 2.10 แสดงการสังเคราะห์สาร 3f

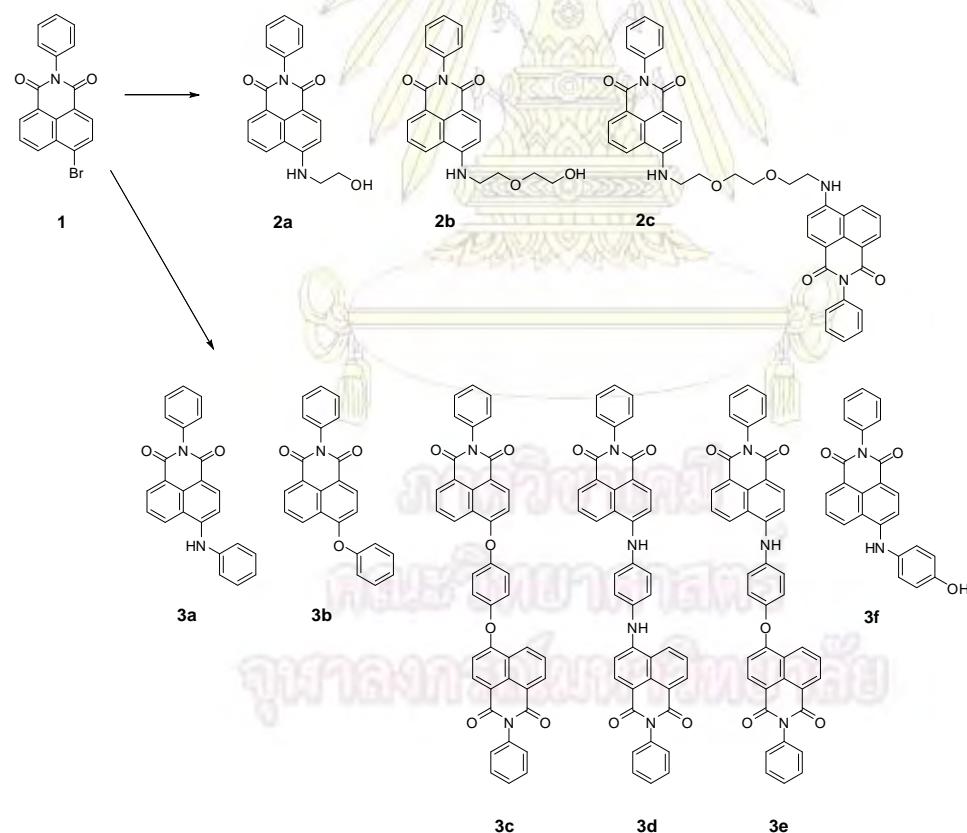
จากเอกสารอ้างอิง [8] นำสาร 1 (0.50 g, 1.4 mmol), 4-aminophenol (0.30 g, 2.8 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (16 mg, 0.07 mmol), PPh_3 (37 mg, 0.14 mmol), $t\text{-BuOK}$ (0.2 g, 2.0 mmol) และ toluene (5 mL) มาผสมรวมกันใน sealed tube จากนั้นทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 วัน ตรวจสอบปฏิกิริยาได้จากการทำ TLC พบรดของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เติมน้ำและนำสารละลายมาสักด้วย dichloromethane (CH_2Cl_2) 20 mL และน้ำ 50 mL เก็บสารละลายที่ได้จากชั้น CH_2Cl_2 แล้วนำชั้นน้ำมาสักด้วยอีก 2 รอบ สารละลายชั้น CH_2Cl_2 ทั้งหมดนำมาสักด้วย 2% HCl 30 mL เก็บสารละลายชั้น CH_2Cl_2 และกำจัดน้ำออกด้วยการเติม Na_2SO_4 แล้วกรองผ่านสำลี นำสารละลายที่ได้ไปรีഫาร์บบิลิช์โดยใช้เทคนิคคลัมน์ไฮดรากะฟิฟท์มิชลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และมีตัวทำละลายเป็น Hexane : EtOAc ในอัตราส่วน 1 : 1 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีแดง นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาพิสูจน์โดยการสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.53 (s, 1H), 9.30 (s, 1H), 8.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.46 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.47 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.88 (t, $J = 9.3$ Hz, 3H).

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

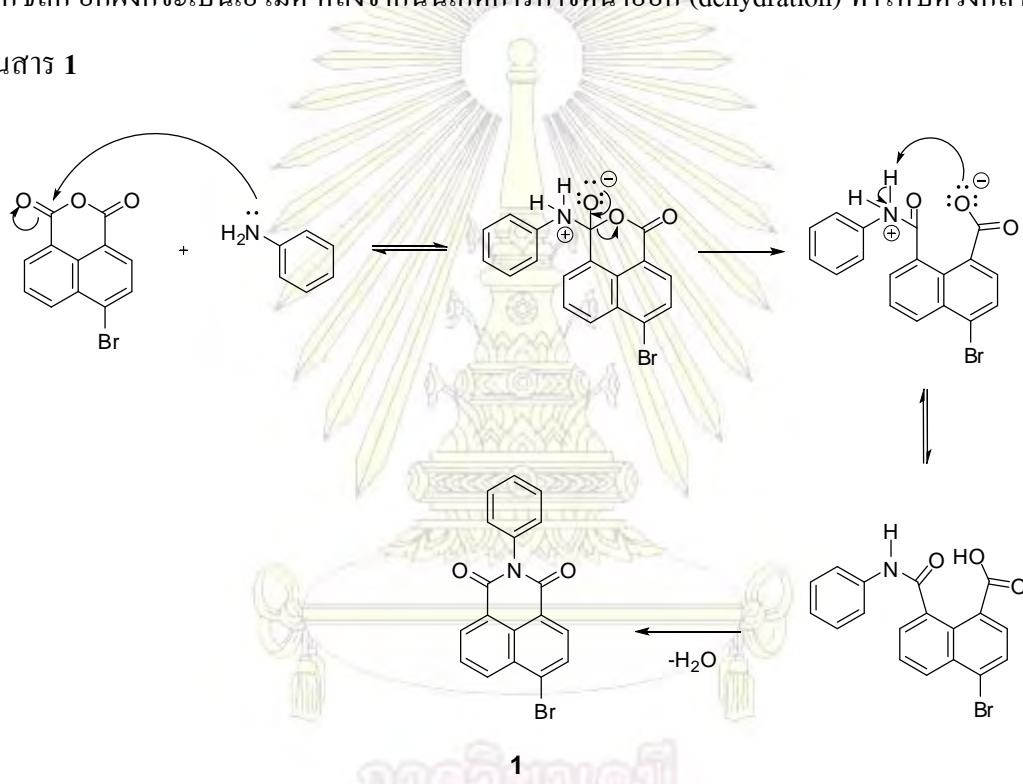
3.1 การสังเคราะห์

โครงการนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ 1,8-naphthalimide ที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน เพื่อนำมาเปรียบเทียบสมบัติทางแสง เช่น การดูดกลืนและคายพลังงานของแสง UV-visible ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ เป็นต้น



รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์ 1,8-naphthalimide ที่ทำการสังเคราะห์

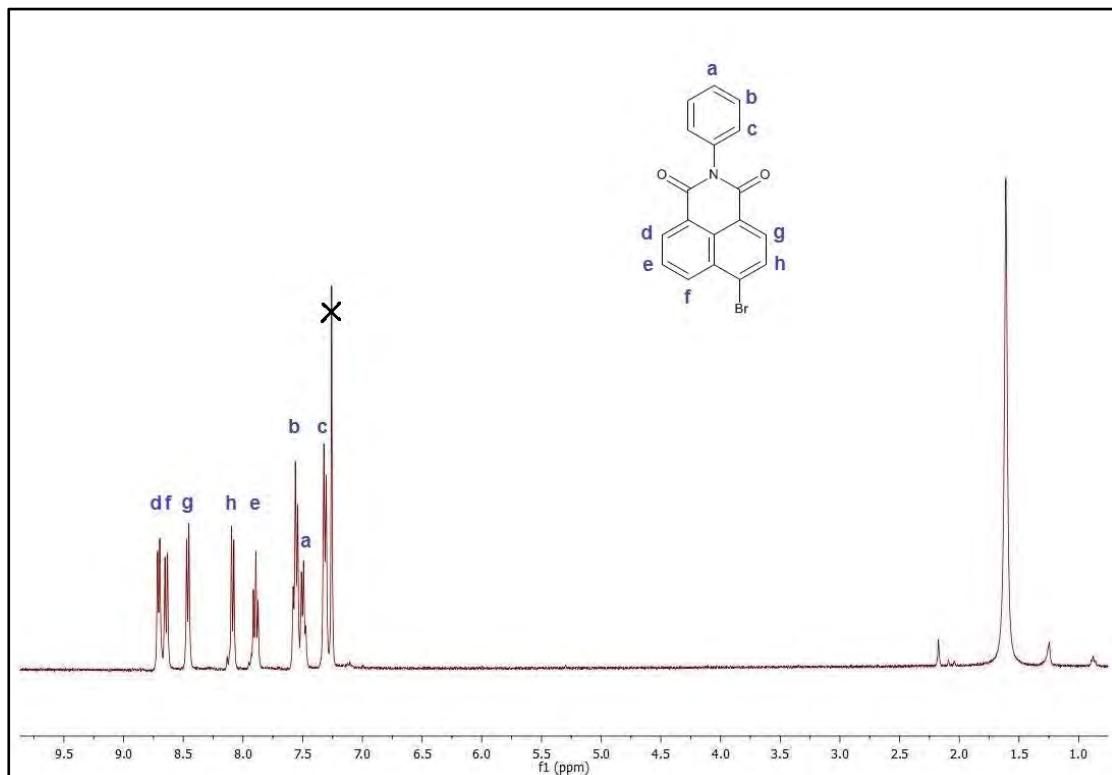
เริ่มต้นจากการสังเคราะห์สาร 1 ที่นำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์อนุพันธ์ 1,8-naphthalimide อีน่า และพิสูจน์ทราบโครงสร้างของสารโดยอาศัยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (รูปที่ 3.2) โดยการนำ 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride มาทำปฏิกิริยาอิมิเดชันกับ aniline ในกรดอะซิติก ได้สารผลิตภัณฑ์คิดเป็นร้อยละ 97 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังแสดงใน แผนภาพที่ 3.1 ในโครงurenของ aniline จะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งการบอนิลของ 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride จากนั้นก็เกิดการแตกออกของวง acid anhydride เกิดเป็นคาร์บอชิลेट ไอออน และถูก protonate กล้ายเป็นคาร์บอชิลิก อีกฝั่งก็จะเป็นเอไมด์ หลังจากนั้นเกิดการกำจัดน้ำออก (dehydration) ทำให้ปิดวงกลามมาเป็นสาร 1



แผนภาพที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของสาร 1

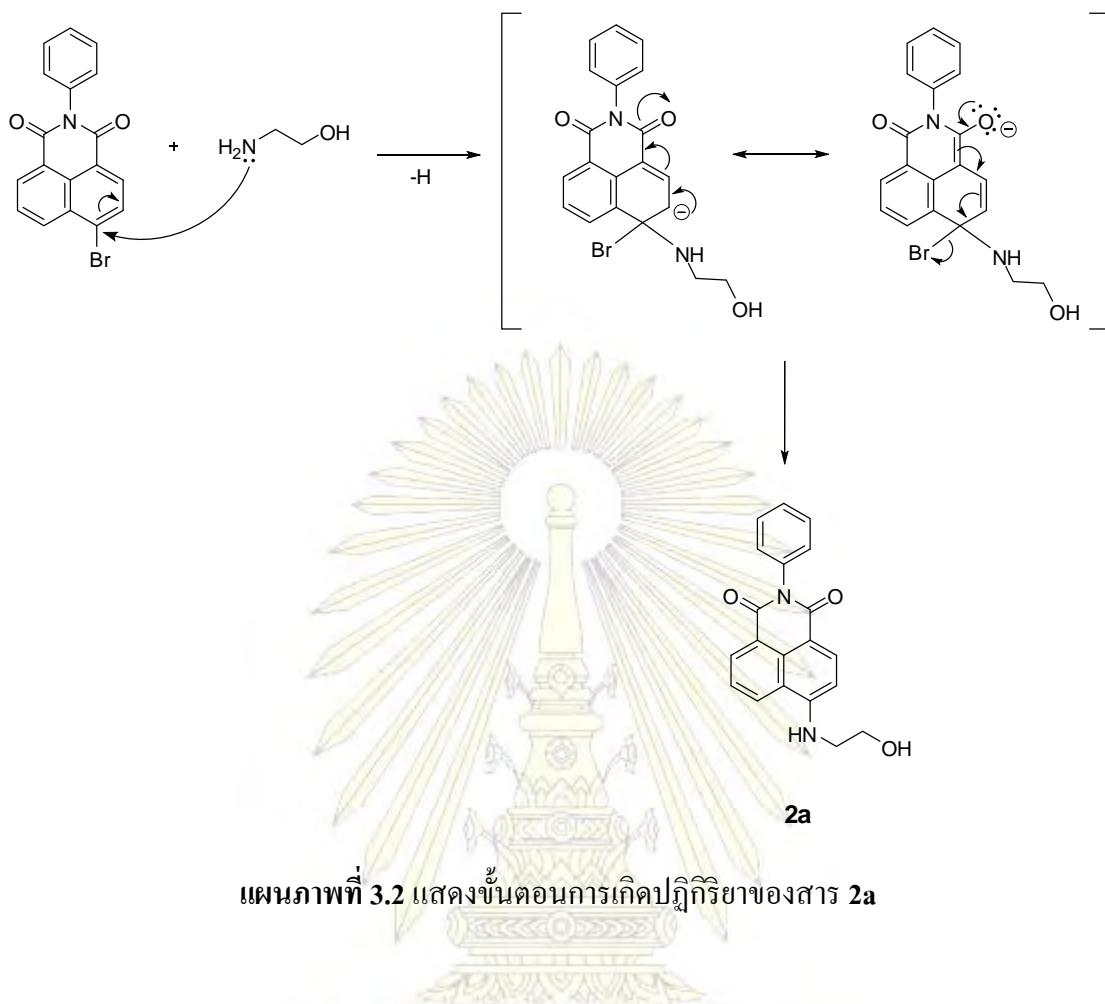
จากスペกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 1 ที่ได้จะพบว่า โปรตอนที่อยู่บนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง a, b และ c จะให้สัญญาณ triplet, triplet และ doublet ที่ 7.51, 7.56 และ 7.31 ppm ตามลำดับ ซึ่งจะมีค่า chemical shift ต่ำกว่า โปรตอนที่อยู่บน naphthalimide เนื่องจากมีในโครงurenเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน เมื่อสังเกต โปรตอนที่อยู่บน naphthalimide ที่ตำแหน่ง e จะพบสัญญาณ triplet ที่ 7.89

ppm ซึ่งมีค่า chemical shift น้อยที่สุดและที่ตำแหน่ง d จะพบสัญญาณ doublet ที่ 8.71 ppm ที่มีค่า chemical shift มากที่สุดบน naphthalimide เป็นผลมาจากการหมุนร่องน้ำที่เป็นหมุนดึงอิเล็กตรอน

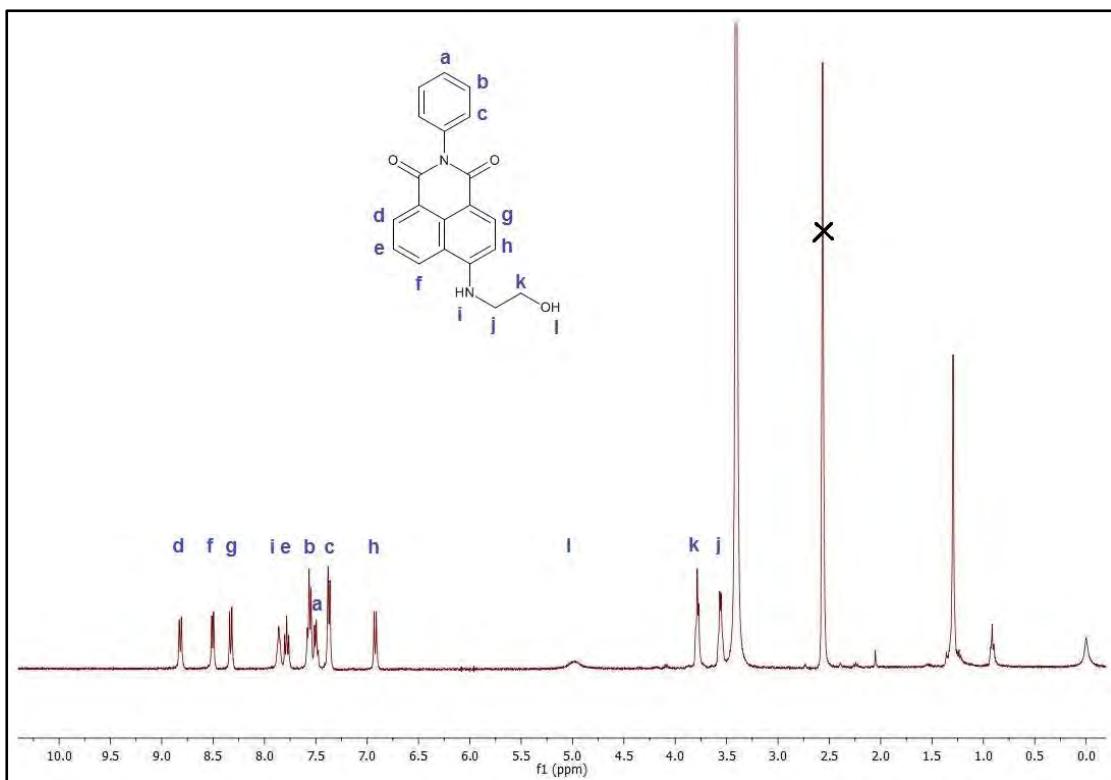


รูปที่ 3.2 แสดง ^1H -NMR ของสาร 1 ใน CDCl_3

จากนั้นนำสาร 1 มาเป็นสารตัวต้นในการลังเคราะห์อนุพันธ์ 1,8-naphthalimide เริ่มจากสาร 2a ทำการลังเคราะห์โดยใช้สาร 1 มาทำปฏิกิริยา Nucleophilic aromatic substitution กับ ethanolamine ใน DMSO ได้สารผลิตภัณฑ์คิดเป็นร้อยละ 80 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2 ในต่อเงินของหมู่อเมโนเจ้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งเดียวกันกับ บอร์มีน ทำให้เกิดการ resonance ของอิเล็กตรอนและ บอร์มีนหลุดออก ได้เป็นสาร 2a

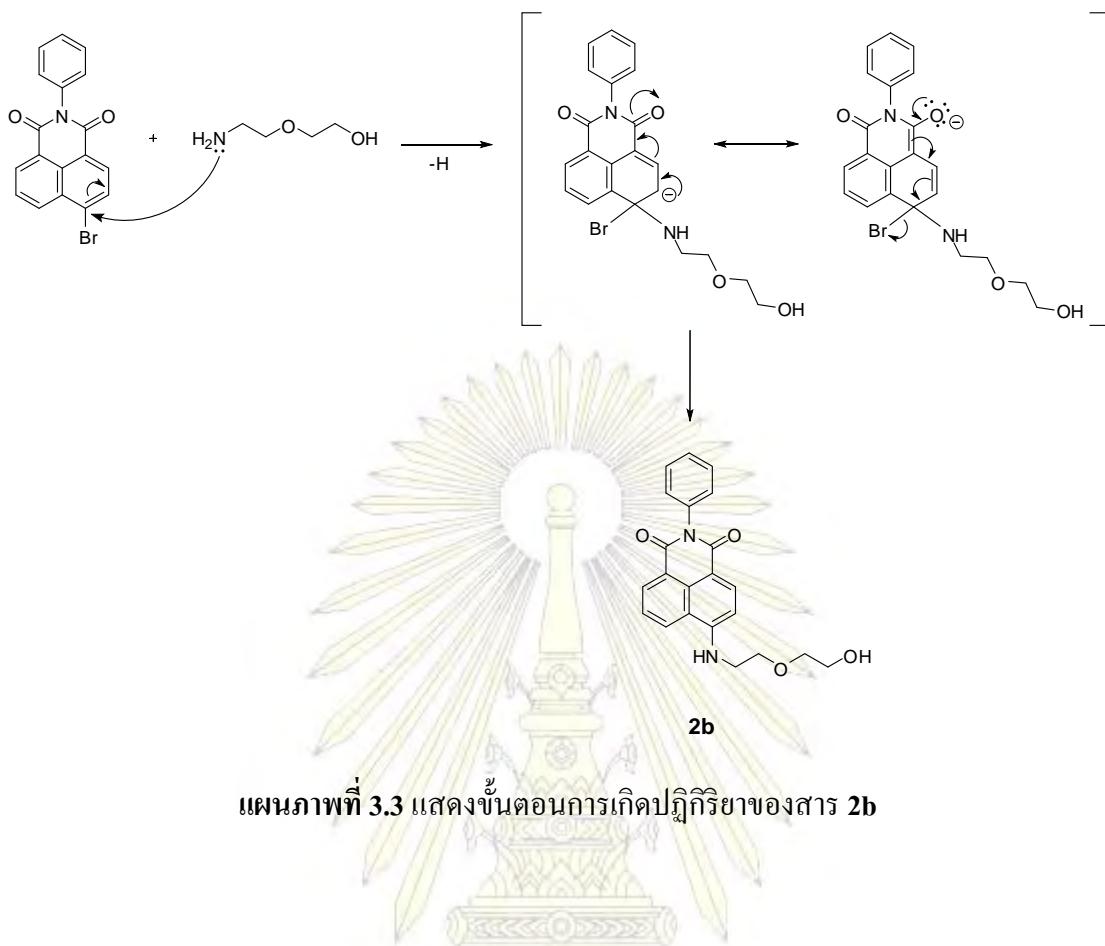


จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 2a ที่ได้จะพบว่า โปรตอนตำแหน่ง h ที่ให้สัญญาณ doublet จะถูก shield ลงมาที่ 6.92 ppm ซึ่งต่ำกว่า โปรตอนที่ตำแหน่ง e เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยา Nucleophilic aromatic substitution โดยมีนิวเคลียสที่ถูกแทนที่ด้วยไฮดรเจนซึ่งเป็นหมู่ไฮเดอเรตันอนิโรมีน ให้สัญญาณ shielded มากกว่าเดิม นิวเคลียสที่ถูกแทนที่ด้วยไฮดรเจนซึ่งเป็นหมู่ไฮเดอเรตันอนิโรมีน ให้สัญญาณ singlet ที่ 7.86 ppm โปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 1 จะให้สัญญาณที่ 5.06-4.92 ppm เป็นพีคที่มีลักษณะกว้างและเตี้ย (broad peak) แทนที่จะมีลักษณะเหมือนพีคอื่นๆ เป็นผลมาจากการที่ต้องกัดกร่อนของ ethanolamine ที่ตำแหน่ง j และ k ให้สัญญาณ triplet ที่ 3.56 และ 3.78 ppm ตามลำดับ

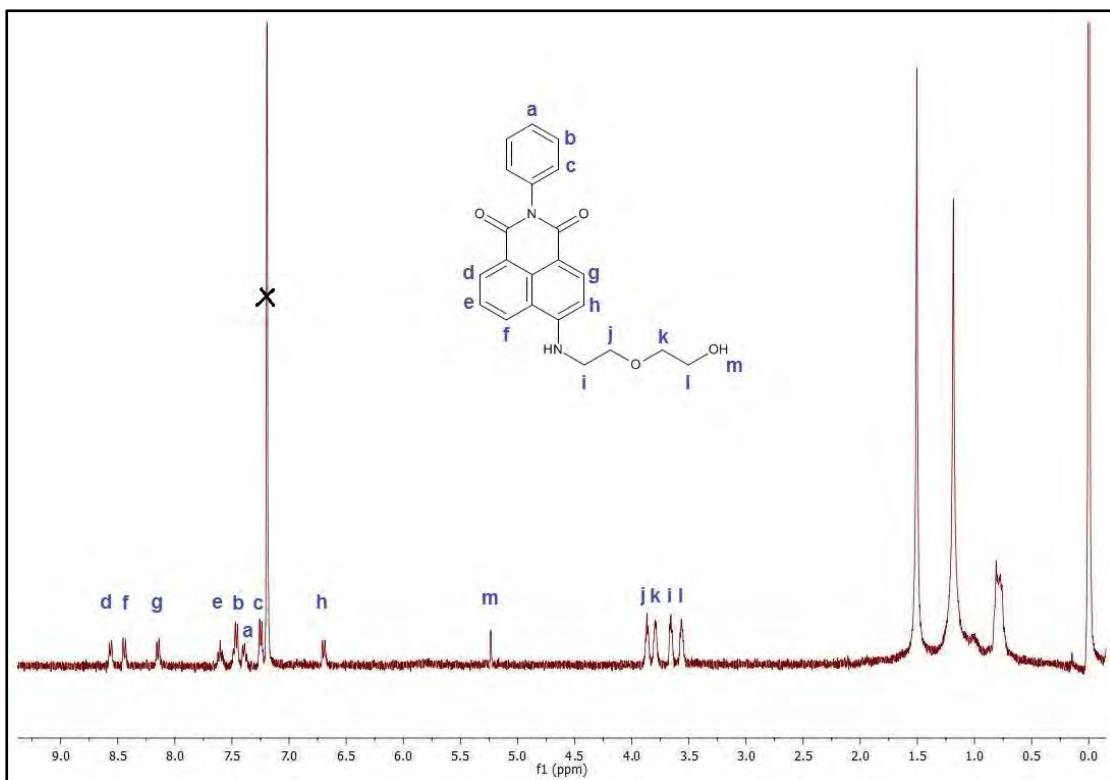


รูปที่ 3.3 แสดง ^1H -NMR ของสาร **2a** ใน DMSO-D_6

การสังเคราะห์สาร **2b** ทำได้โดยการเกิดปฏิกิริยาของสาร **1** กับ 2-(2-aminoethoxy)-ethanol ผ่านปฏิกิริยา Nucleophilic aromatic substitution ใน DMSO ได้สารผลิตภัณฑ์คิดเป็นร้อยละ 55 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังแสดงใน แผนภาพที่ 3.3 เกิดผ่านกลไกชั้นเดียวกับสาร **2a**

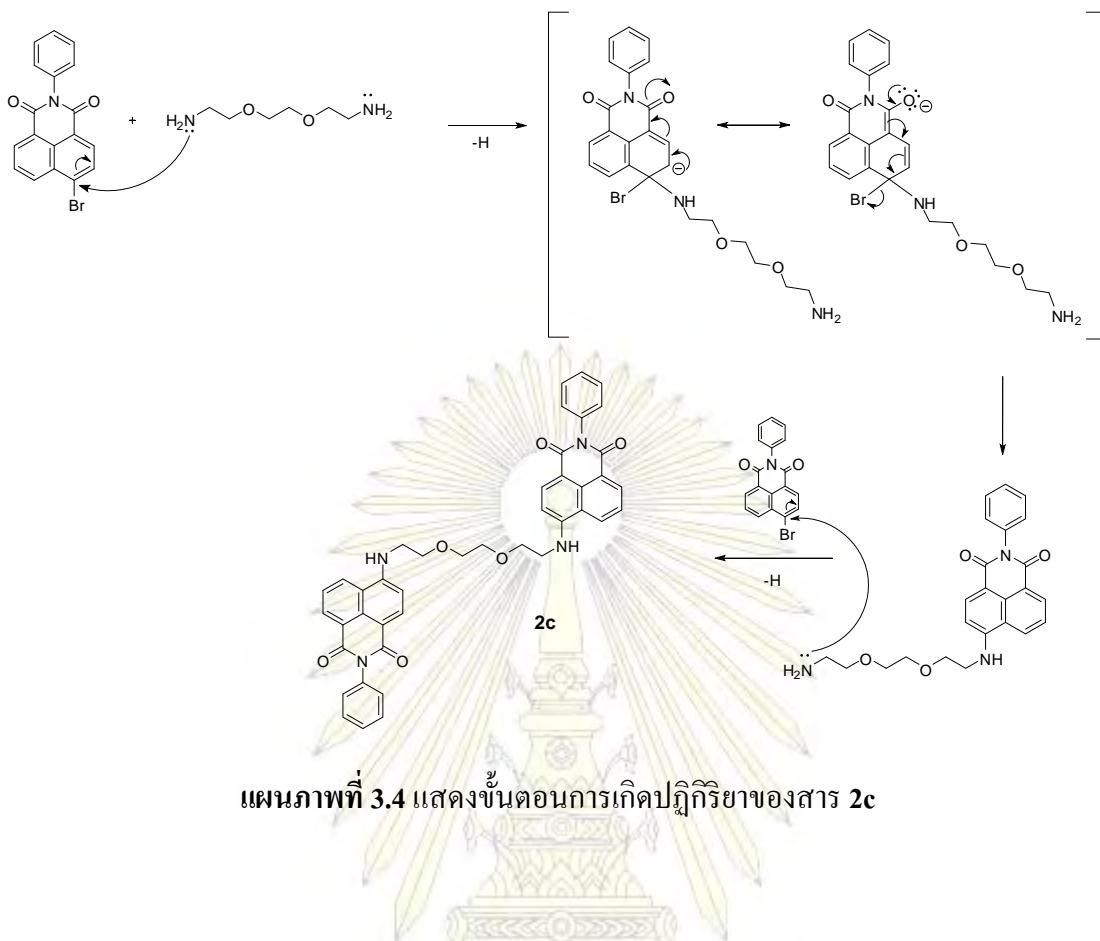


จากスペクトروم ¹H-NMR ของสาร 2b ที่ได้จะพบว่า โปรตอนที่ตำแหน่ง h จะถูก shield เหมือนกับ โปรตอนที่ตำแหน่ง h ของสาร 2a โดย โปรตอนที่ตำแหน่ง h จากเดิมที่ให้สัญญาณ doublet ที่ 8.09 ppm ถูก shield ลงมาที่ 6.69 ppm เป็นผลมาจากการปฏิกิริยา Nucleophilic aromatic substitution ทำให้ไบร์มีนถูกแทนที่ด้วยไนโตรเจนเข่นเดียวกันกับสาร 2a นอกจากนี้ยังพบ โปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง m ให้สัญญาณ singlet ที่ 5.23 ppm และพบ โปรตอนของสายอะลิฟติกไฮドราคาร์บอนที่ตำแหน่ง i, j, k และ l ให้สัญญาณ doublet ที่ 3.66, 3.87, 3.80 และ 3.57 ตามลำดับ จะสังเกตเห็นว่า โปรตอนที่ตำแหน่ง j และ k จะถูก deshield มากกว่า โปรตอนที่ตำแหน่ง i และ l เนื่องจากอยู่ติดกับออกซิเจนที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี้ (Electronegativity : EN) สูง จึงเป็นหมู่ดึงอิเล็กtron โดยเกิดการดึงอิเล็กtron ผ่าน inductive effect ส่วน โปรตอนที่ตำแหน่ง i และ l จะถูก shield เนื่องจากอยู่ติดกับหมู่เอมีนและหมู่ไฮดรอกซิลตามลำดับ

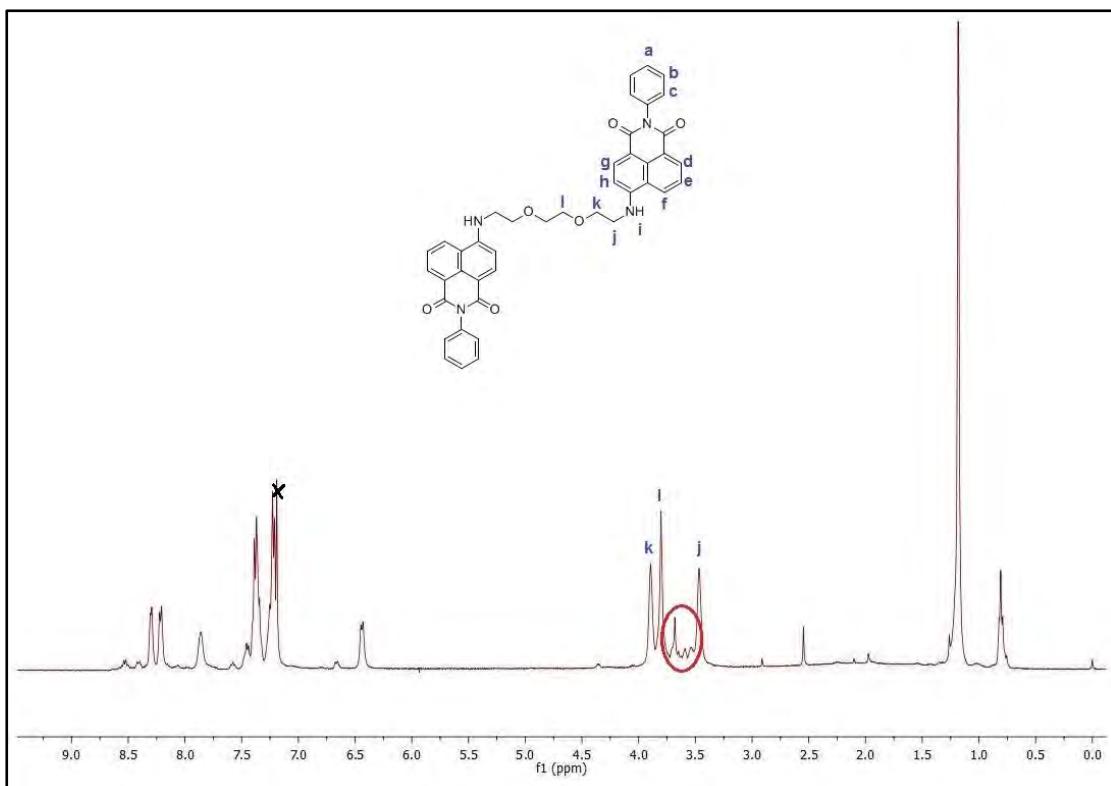


รูปที่ 3.4 แสดง ^1H -NMR ของสาร **2b** ใน CDCl_3

การสังเคราะห์สารชนิดสุดท้ายในกลุ่มของ hydrophilic aliphatic คือ สาร **2c** ทำได้โดยการเกิดปฏิกิริยาของสาร **1** กับ 2-2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) ผ่านปฏิกิริยา Nucleophilic aromatic substitution ใน DMSO ซึ่งสารผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเกิดการเข้าของสาร **1** ได้ทั้ง 1 โมเลกุล และ 2 โมเลกุล เนื่องจาก amino glycol ที่ใช้มีปลายทั้งสองข้างเป็นหมู่อเมน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังแสดงใน แผนภาพที่ 3.4

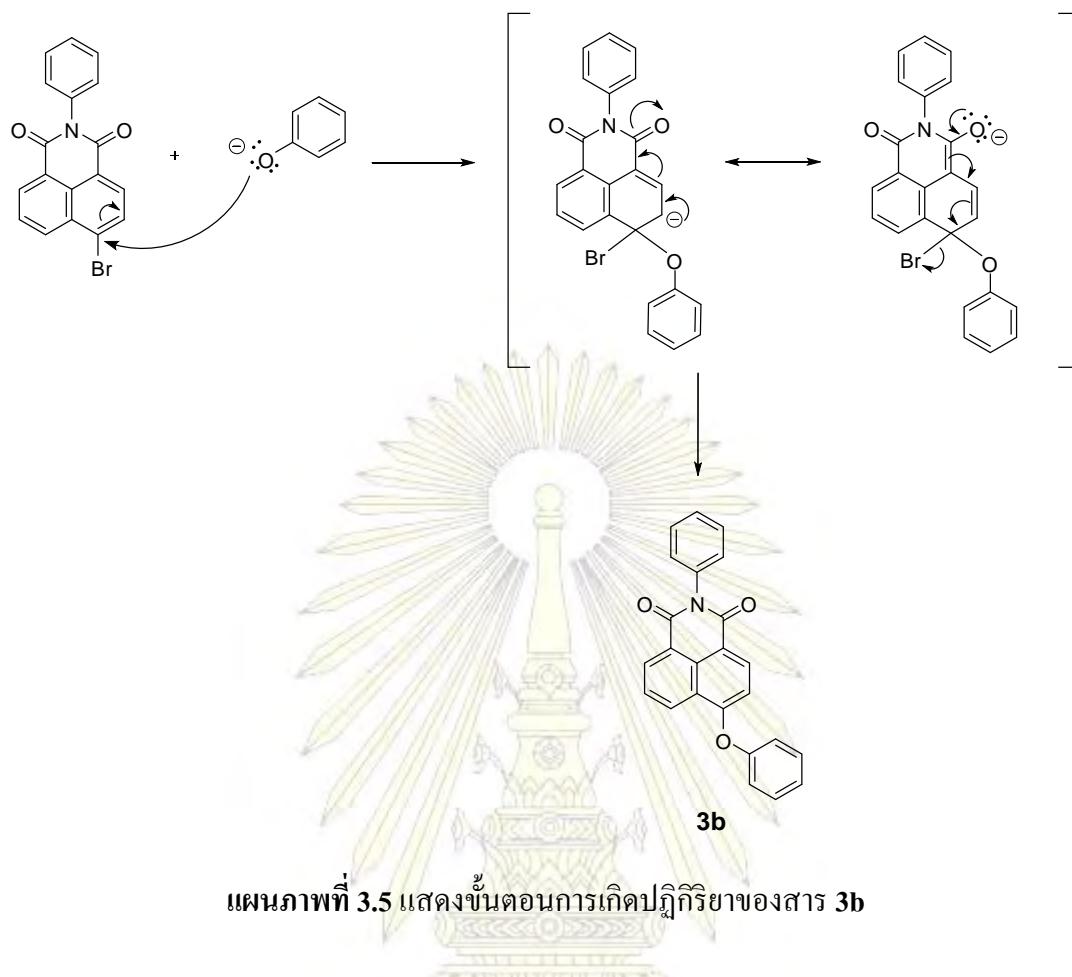


จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 2c ที่ได้จะพบว่า โปรตอนบนวงอะโรมาติกบริเวณ 8.50-6.50 ppm จะไม่ชัดเจน ยกต่อการวิเคราะห์ และจะพบโปรตอนของสายอะลิฟติกไสโตรคาร์บอนที่ตำแหน่ง j, k และ l ให้สัญญาณที่ 3.47, 3.89 และ 3.80 ppm จะสังเกตเห็นว่าระหว่างพีค 1 และ j จะพบพีคขนาดเล็ก 3 พีค ซึ่งเป็นโปรตอนของสายอะลิฟติกไสโตรคาร์บอนเช่นกัน ในการผิวที่เกิดการต่อกับสาร 1 เพียงข้างเดียว จะทำให้เกิดชนิดของโปรตอนในโมเลกุลทั้งหมด 6 ชนิด จากขั้นตอนการสังเคราะห์พบว่าการแยกสารด้วยเทคนิคคลัมน์โกรามาโทกราฟีที่ใช้ชิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับเป็นไปได้ยาก ค่า Rf ของสารมีค่าใกล้เคียงกันมาก จึงไม่สามารถทำให้สารบริสุทธิ์ได้ ดังนั้นจากสเปกตรัมแสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของผสมระหว่างการเข้าเพียง 1 โมเลกุลกับ 2 โมเลกุลของสาร 1

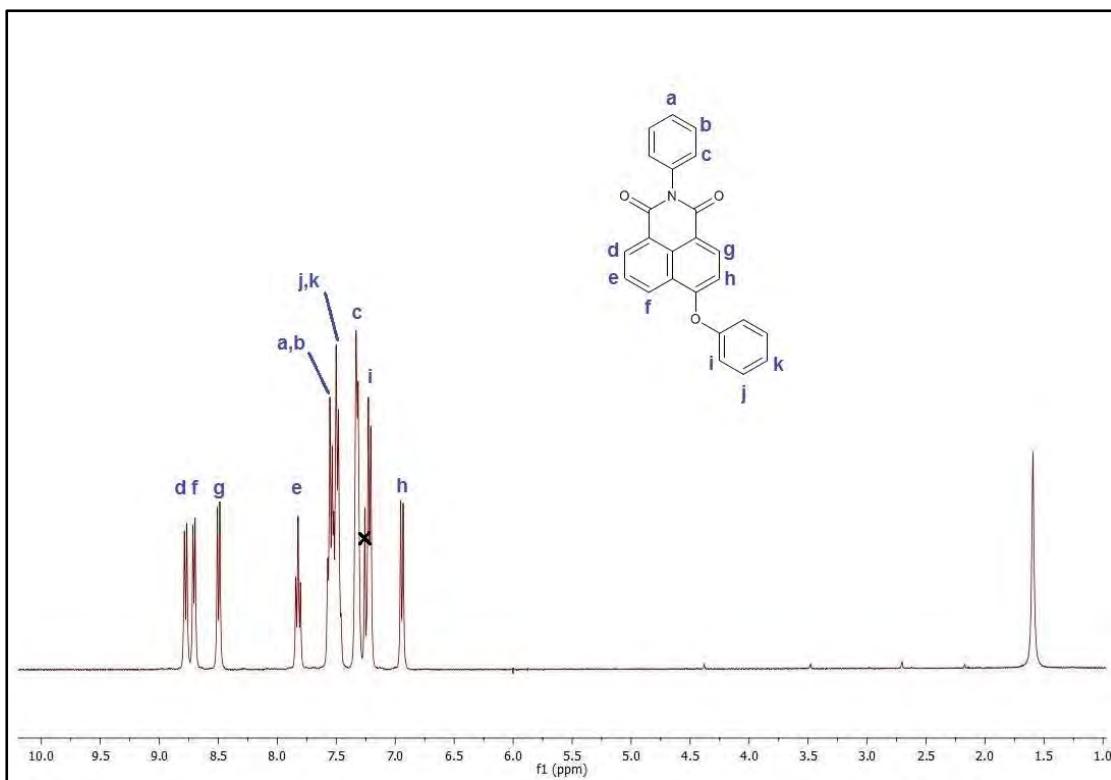


รูปที่ 3.5 แสดง ^1H -NMR ของสาร 2c ใน CDCl_3

การสังเคราะห์สาร 3b ทำได้โดยการเกิดปฏิกิริยาของสาร 1 กับ phenol ผ่านปฏิกิริยา Nucleophilic aromatic substitution ใน DMF และใช้ K_2CO_3 เป็นเบส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังแสดงในแผนภาพที่ 3.5



จากスペกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 3b ที่ได้จะพบว่า โปรตอนที่ตำแหน่ง h จะถูก shield เหมือนกับโปรตอนที่ตำแหน่ง h ของสาร 2a และ 2b เป็นผลมาจากการปฏิกิริยา Nucleophilic aromatic substitution ทำให้ไบร์มีนถูกแทนที่ด้วยออกซิเจน นอกจากนี้ยังพบ โปรตอนที่ตำแหน่ง i, j และ k ของ phenol ที่ต่อเข้ามา โดย โปรตอนที่ตำแหน่ง j และ k ให้สัญญาณช้อนทับกันกับ โปรตอนที่ตำแหน่ง a และ b อญี่ในบริเวณ 7.58-7.49 ppm ส่วน โปรตอนที่ตำแหน่ง i จะให้สัญญาณ doublet ที่ 7.22 ppm



รูปที่ 3.6 แสดง ^1H -NMR ของสาร 3b ใน CDCl_3

จากนั้นได้มีการสังเคราะห์สาร 3a, 3c, 3d และ 3e ที่เป็นสารประกอบ hydrophobic aromatic จากการทดลองจะพบว่าการสังเคราะห์สารทั้งหมด ผลของスペกตรัม ^1H -NMR (ดังแสดงในภาคผนวก)

เริ่มจากสาร 3a (หน้า 47) จากการทำ TLC พบว่า จุดของสารผลิตภัณฑ์มีมากกว่า 1 จุด และ มีค่า Rf ที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR สเปกตรัมที่ได้พบว่ามีพีคของสารตั้งต้นหรือสาร 1 คงอยู่ และพบริบุบเพิ่มขึ้น ซึ่งไม่สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร 3a ถ้าเกิดการแทนที่ของ aniline จะต้องพบโปรตอนตำแหน่ง k ที่บีบต่ำกว่า 7 ppm จากสเปกตรัม ^1H -NMR ของสาร 3a จึงไม่สามารถระบุโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์

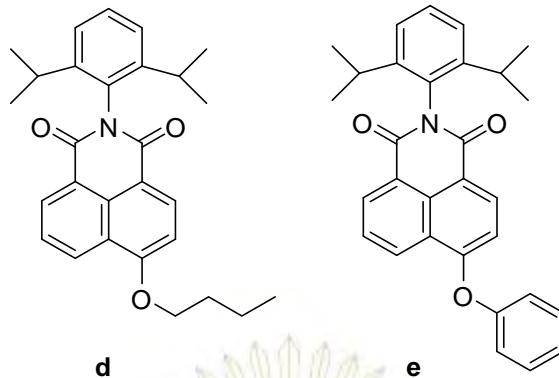
สาร 3c (หน้า 49) จากการทำ TLC พบว่า จุดของสารผลิตภัณฑ์มีมากกว่า 1 จุด และมีค่า Rf ที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR สเปกตรัมที่ได้จะพบพีคเพิ่มขึ้นใหม่เป็น

จำนวนมาก ซึ่งไม่สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร **3c** เนื่องจากสาร **3c** เป็นโมเลกุลที่มีสมมาตร คาดว่าเกิดเป็นของผสมระหว่างการต่อ กับ naphthalimide โมเลกุลเดียวกับ 2 โมเลกุล ถ้าเกิดการแทนที่ของ hydroquinone ทั้งสองด้านจะพบ โปรดอนของ hydroquinone ที่ตำแหน่ง i เพิ่มขึ้นเพียงตำแหน่งเดียว

ส่วนสาร **3d** (หน้า 50) จากการทำ TLC พบว่า จุดของสารผลิตภัณฑ์มีมากกว่า 1 จุด และ เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR สเปกตรัมที่ได้จะมีลักษณะเหมือนกับสารตั้งต้น จะไม่พบพิกไนท์ที่คาดว่าจะเกิดการต่อ กับ 1,4-phenylenediamine เนื่องจากโครงสร้างของสาร **3d** มีสมมาตร เช่นเดียวกับสาร **3c** ถ้าเกิดการต่อ กับจะพบพิกไนท์ของ 1,4-phenylenediamine ที่ตำแหน่ง j อาจพบพิกไนท์ของ hydroquinone ที่ตำแหน่ง i

และสุดท้ายสาร **3e** (หน้า 51-52) จากการทำ TLC พบว่า จุดของสารผลิตภัณฑ์มีมากกว่า 1 จุด และมีค่า RF ที่ใกล้เคียงกัน เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR สเปกตรัมที่ได้พบว่ามีความซับซ้อนมาก อาจเกิดของผสมหลายชนิด เนื่องจากสารที่ใช้คือ 4-aminophenol มีทั้งส่วนที่เป็นหมู่เอมินและหมู่ไฮดรอกซิล สามารถเกิดการเข้าของโมเลกุลได้หลายรูปแบบ แต่สาร **3e** ที่ต้องการสังเคราะห์ จะพบ โปรดอนที่ตำแหน่ง h และ l ที่ลูก shield ซึ่ง โปรดอนในส่วนของวง naphthalimide ทั้งสองข้างจะให้สัญญาณที่ตำแหน่งต่างกัน เพราะ โมเลกุลไม่มีสมมาตรเหมือนกับสาร **3c** และ **3d** นอกจากนี้จะพบพิกที่เพิ่มขึ้นมาคือพิกของ โปรดอนที่ตำแหน่ง j และ k ที่ตำแหน่งต่างกัน ให้สัญญาณ doublet เป็นผลมาจากการหมู่เอมินและหมู่ไฮดรอกซิลที่ต่ออยู่ และอาจพบพิก โปรดอนของหมู่เอมินที่ตำแหน่ง i

จากการพิจารณาสาร **3a** ที่ทำการสังเคราะห์โดยใช้สาร 1 ทำปฏิกิริยากับ aniline ที่เป็นหมู่ aminophenyl นั้นทำการสังเคราะห์ได้ยาก ทั้งที่การสังเคราะห์สาร **2a** และ **2b** โดยใช้ amino glycol เกิดได้ง่ายกว่ามากและให้ผลผลิตที่สูง ดังนั้นการสังเคราะห์สาร **3d** และ **3e** ก็จะเกิดได้ยากเช่นกัน เนื่องจากมีส่วนที่เป็นหมู่ aminophenyl เมื่อนำมาลดการสังเคราะห์ที่ได้ไปเบริญเทียบกับสารที่ได้มีผู้วิจัยสังเคราะห์ก่อนหน้านี้^[7] โดยพบว่าการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ naphthalimide ที่ใช้ aliphatic alcohol และ aromatic alcohol สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย (รูปที่ 3.7) ดังนั้นจากการสังเคราะห์สารทั้งหมดข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า ตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.7 โครงสร้างของอนุพันธ์ naphthalimide (d) aliphatic alcohol และ (e) aromatic alcohol

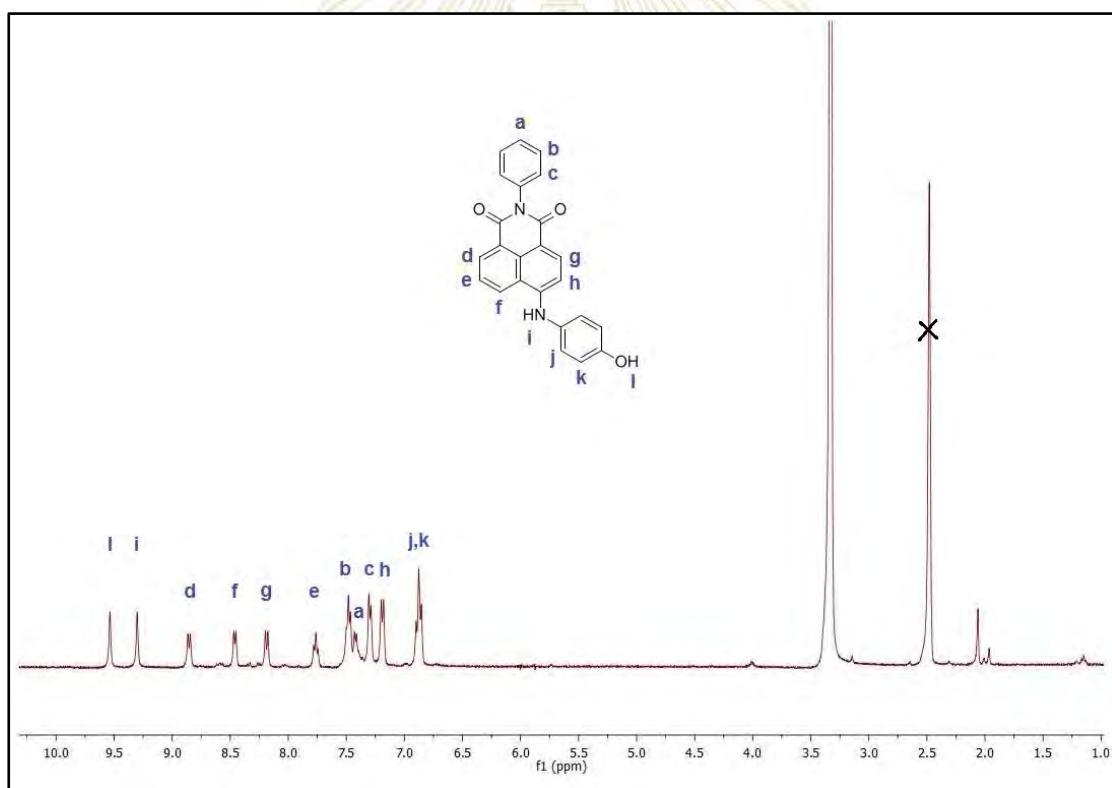
ตารางที่ 3.1 แสดงผลการสังเคราะห์ของอนุพันธ์ 1,8-naphthalimide จากสาร 1

สาร	สารที่เข้าทำปฏิกิริยา	ตัวทำละลาย	เบส	อุณหภูมิ (°C)	%Yield
2a	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	DMSO	-	100	80
2b	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$	DMSO	-	100	55
2c	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	DMSO	-	100	N/A
3a		DMSO	-	100	-
3b		DMF	K_2CO_3	120	87
3c		DMSO	K_2CO_3	100	-
3d		DMSO	-	100	-
3e		DMSO	K_2CO_3	100	-

หมายเหตุ “N/A” หมายถึง หาไม่ได้ และ “-” หมายถึง ไม่มีข้อมูล

ภายหลังจากการทดลองจึงได้มีการค้นคว้าเพิ่มเติมเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารที่ใช้ aromatic amine ในการทำปฏิกิริยา กับสารในกลุ่มของ naphthalimide^[8] จึงทำการสังเคราะห์โดยใช้ Pd(OAc)₂, PPh₃, *t*-BuOK และ toluene ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งก็อีกสาร 3f

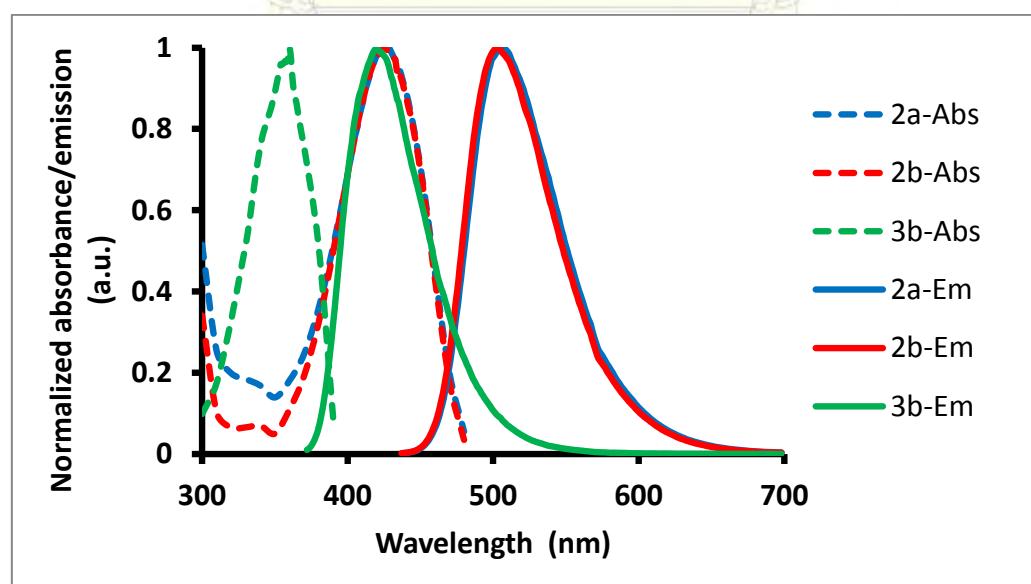
การสังเคราะห์สาร 3f เริ่มจากสาร 1 ทำปฏิกิริยา กับ 4-aminophenol โดยมี Pd(OAc)₂, PPh₃ และใช้ *t*-BuOK เป็นเบส ในตัวทำละลาย toluene ผ่านปฏิกิริยา Palladium-catalyzed coupling สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีแดงและปริมาณน้อย จากสเปกตรัม ¹H-NMR ของสาร 3f (รูปที่ 3.8) ที่ได้จะพบโปรตอนตำแหน่ง *j* และ *k* ให้สัญญาณ doublet ซ้อนทับกันที่ 6.87 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของวง aminophenol ที่เข้ามาต่อ และยังพบโปรตอนตำแหน่ง *i* และ 1 ให้สัญญาณ singlet ที่ 9.30 และ 9.53 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนหมู่อเมนและหมู่ไฮดรอกซิล



รูปที่ 3.8 แสดง ¹H-NMR ของสาร 3f ใน DMSO-D6

3.2 การศึกษาสมบัติทางแสง

การศึกษาสมบัติทางแสงของสารที่สังเคราะห์ได้ ในที่นี้จะทำการวัดค่าการดูดกลืนและค่าการ吖พลังงานแสงในช่วง UV-visible โดยนำสาร **2a**, **2b** และ **3b** มาทำการวัดในตัวทำละลาย THF ผลที่ได้คือ สาร **2a** มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร และค่าการ吖พลังงานแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 507 นาโนเมตร สาร **2b** มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร และค่าการ吖พลังงานแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 502 นาโนเมตร และสาร **3b** มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร และค่าการ吖พลังงานแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร (รูปที่ 3.9) จะสังเกตว่าสาร **2a** และ **2b** ที่มี amino glycol จะให้ความยาวคลื่นไปทางด้าน red shift หรือด้านที่มีความยาวคลื่นสูง มีค่าการดูดกลืนและ吖พลังงานที่ใกล้เคียงกัน แสดงว่าสารที่มีโครงสร้างคล้ายกันหรือมีระบบคอนจูเกตที่ใกล้เคียงกันจะมีสมบัติทางแสงที่คล้ายกัน ในที่นี้สาร **2a** และ **2b** จะให้แสงสีเขียวเหลืองกัน เมื่อเปรียบเทียบกับสาร **3b** ที่มีหมู่ phenoxy จะมีความยาวคลื่นต่ำกว่าสาร **2a** และ **2b** และให้แสงสีฟ้า ซึ่งสารที่มีออกซิเจนต่ออยู่กับตำแหน่งที่ 4 ของ 1,8-naphthalimide จะให้แสงที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 300-400 นาโนเมตรหรือให้แสงสีฟ้าตามงานวิจัยในเอกสารอ้างอิง [7] คือสาร **d** ใน รูปที่ 3.7 นำมาเปรียบเทียบกับสาร **3b** ได้ดัง ตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.9 แสดง Normalized absorption และ emission spectra ของสาร **2a**, **2b** และ **3b** ใน THF

ตารางที่ 3.2 แสดงการเปรียบเทียบความยาวคลื่น (นาโนเมตร) ของสาร 3b กับสาร d

สาร	ค่าการดูดกลืนแสง	ค่าการคายพลังงาน
	$\lambda_{ดูด}$ (นาโนเมตร)	$\lambda_{คาย}$ (นาโนเมตร)
3b	360	420
d	268	307



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์อนุพันธ์ 1,8-naphthalimide 2 กลุ่ม คือ กลุ่มของสารประกอบ hydrophilic aliphatic ที่มีหมู่ amino glycol เป็นหมู่แทนที่ได้แก่ สาร 2a, 2b และ 2c ส่วนอีกกลุ่ม คือ กลุ่มของสารประกอบ hydrophobic aromatic ที่มีหมู่ aminophenyl หรือ phenoxy เป็นหมู่แทนที่ได้แก่ สาร 3a, 3b, 3c, 3d, 3e และ 3f พบว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ทั้งหมด 5 ชนิด ได้แก่ สาร 2a, 2b, 2c, 3b และ 3f สามารถนำมาศึกษาสมบัติทางแสงได้ 3 ชนิด คือ 2a, 2b และ 3b พบว่า สาร 2a มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร และค่าการคายพลังงานแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 507 นาโนเมตร สาร 2b มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร และค่าการคายพลังงานแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 502 นาโนเมตร และสาร 3b มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร และค่าการคายพลังงานแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร นอกจากนี้ สารในกลุ่มที่มีหมู่ amino glycol คือ สาร 2a และ 2b มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี เนื่องจากเกิดการสูญเสียสาร ในขั้นตอนการสกัด ส่วนสารในกลุ่มที่มีหมู่ aminophenyl หรือ phenoxy คือ สาร 3b และ 3f สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ จึงไม่มีการสูญเสียสารลงไปในน้ำ

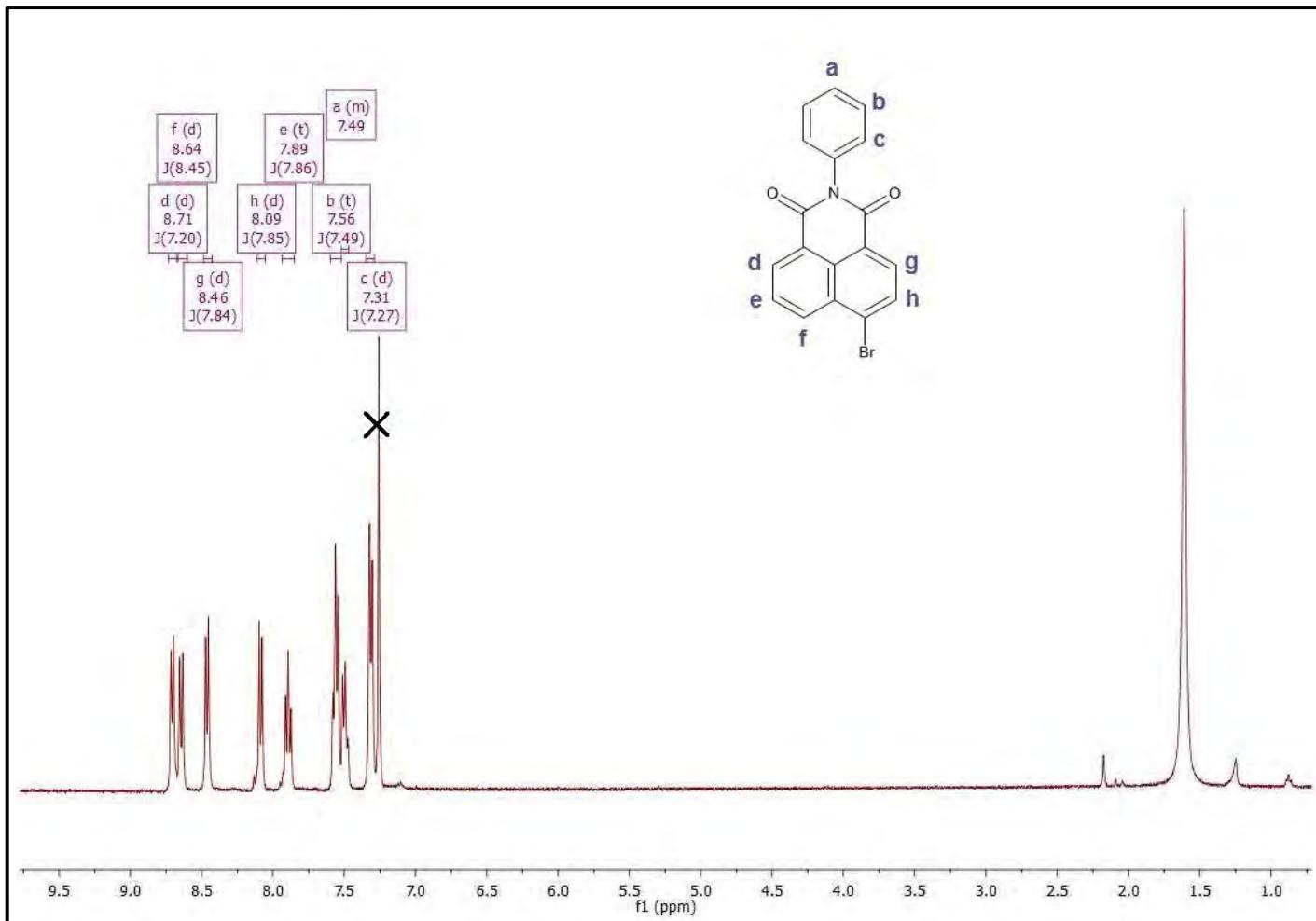
บรรณานุกรม

1. Gharanjig, K.; Arami, M.; Bahrami, H.; Movassagh, B.; Mahmoodi, N. M.; Rouhani, S. Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester-1,8-naphthalimide to polyester. *Dyes Pigments.* **2008**, 76, 684-689.
2. Shaki, H.; Gharanjig, K.; Rouhani, S.; Khosravi, A. Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, 216, 44-50.
3. Jung, S. O.; Yuan, W.; Ju, J. U.; Zhang, S.; Kim, Y. H.; Je, J. T.; Kwon, S. K. A New Orange-Light-Emitting Materials Based on (N-naphthyl)-1,8-naphthalimide for OLED Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, 514, 45-54.
4. Lee, J.; Hsu, S. Green polymer-light-emitting-diodes based on polyfluorenes containing N-aryl-1,8-naphthalimide and 1,8-naphthoilene-arylimidazole derivatives as color tuner. *Polymer.* **2009**, 50, 5668–5674.
5. Panchenko, P. A.; Fedorov, Y. V.; Perevalov, V. P.; Jonusauskas, G.; Fedorova, O. A. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 4118–4122.
6. Bekere, L.; Gachet, D.; Loshin, V.; Marine, W.; Khodorkovsky, V. Synthesis and spectroscopic properties of 4-amino-1,8-naphthalimide derivatives involving the carboxylic group: a new molecular probe for ZnO nanoparticles with unusual fluorescence features. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 1311-1318.
7. เที่ยรชัย ชุปภา, การสังเคราะห์อนุพันธ์พาราคิวมิลฟีนออกซิ-1,8-แนฟทาลิไมด์เพื่อเป็นสารเพิ่มความสว่าง. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิตสาขาวิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555.
8. Umeda, R.; Nishida, H.; Otono, M.; Nishiyama, Y. π -Sufficient heteroaromatic compounds fused naphthalimide unit as novel solvatochromic fluorophores. *Tetra Lett.* **2011**, 52, 5494-5496.

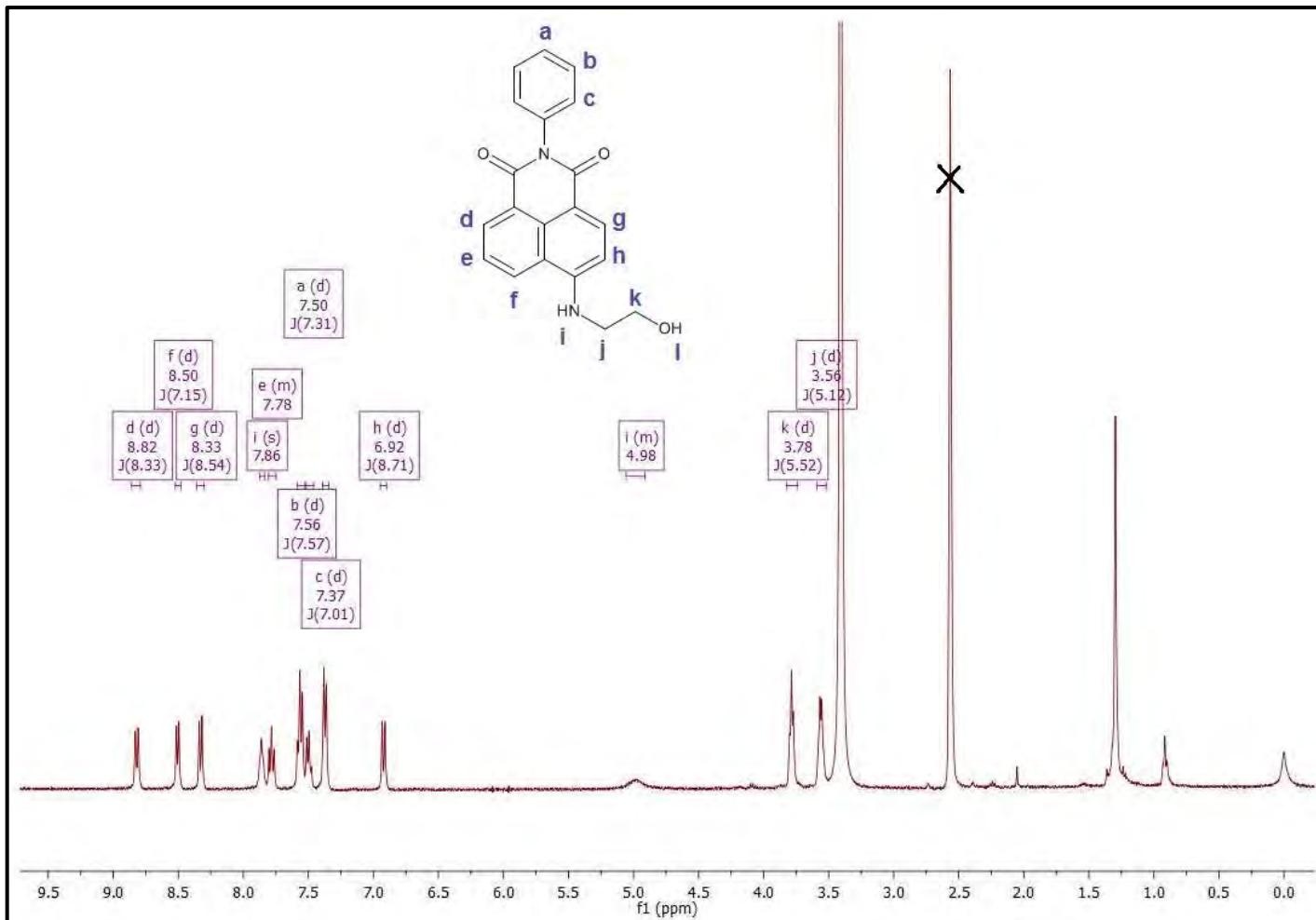


ภาคผนวก¹H-NMR, UV-Vis และ Fluorescent สเปกตรัม

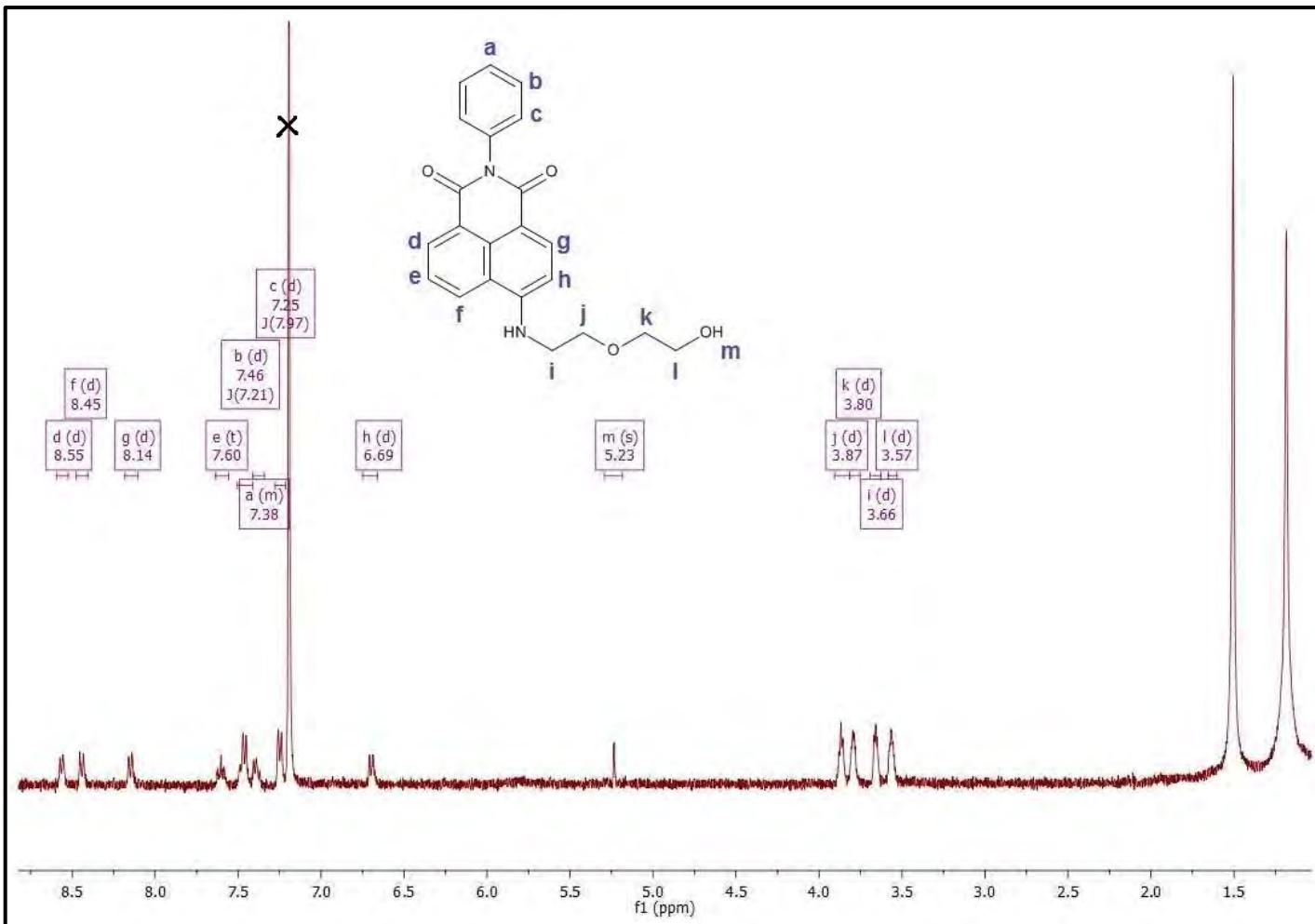
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



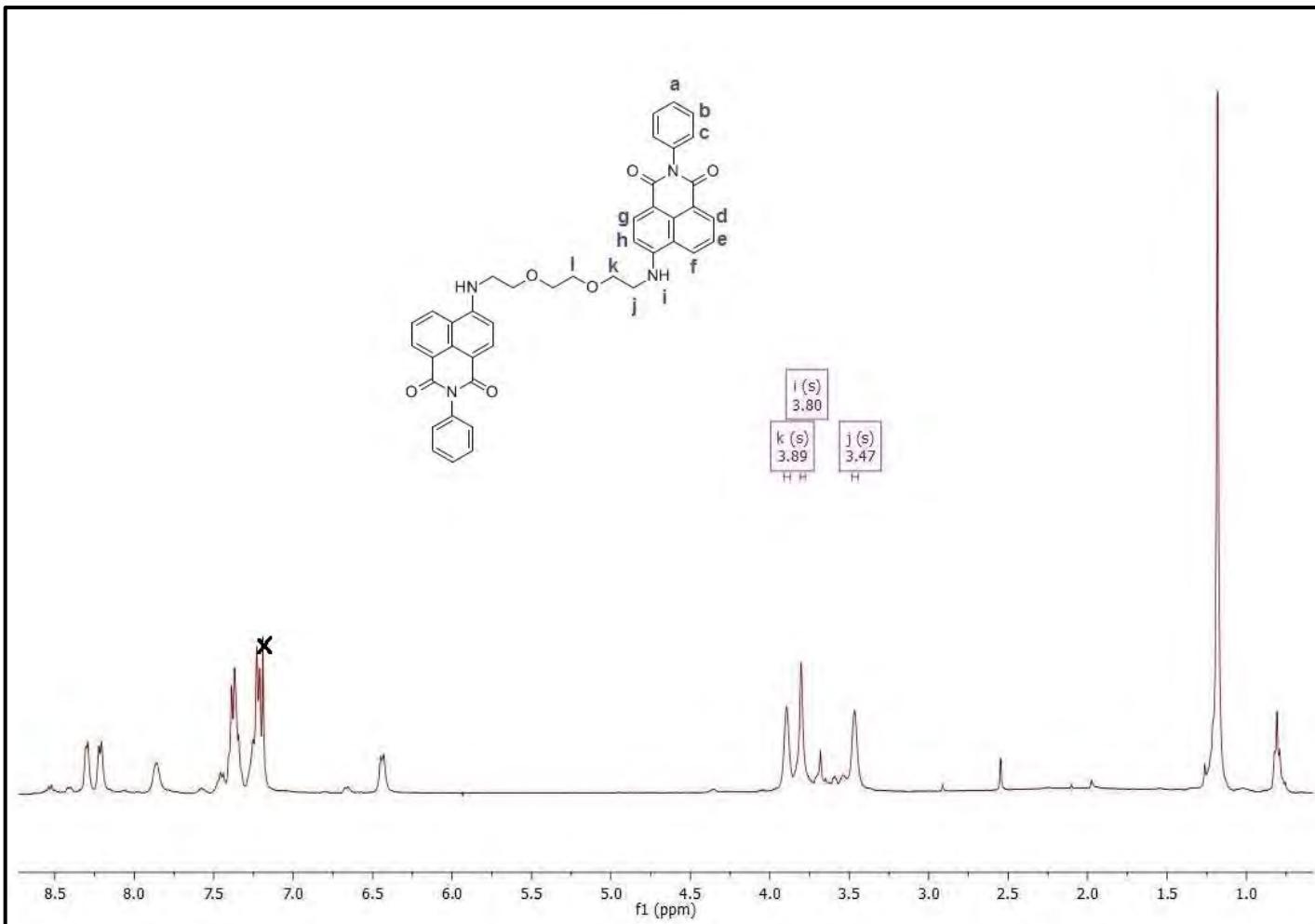
รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร 1



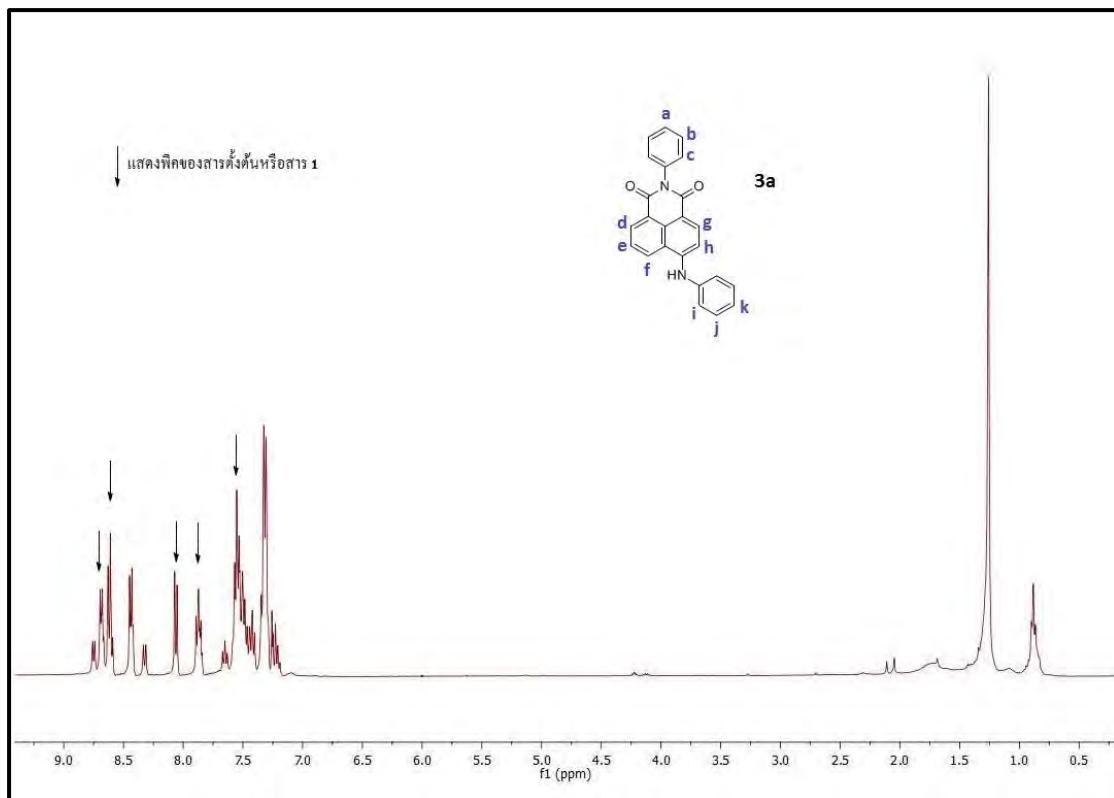
รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, DMSO-D₆) ของสาร **2a**



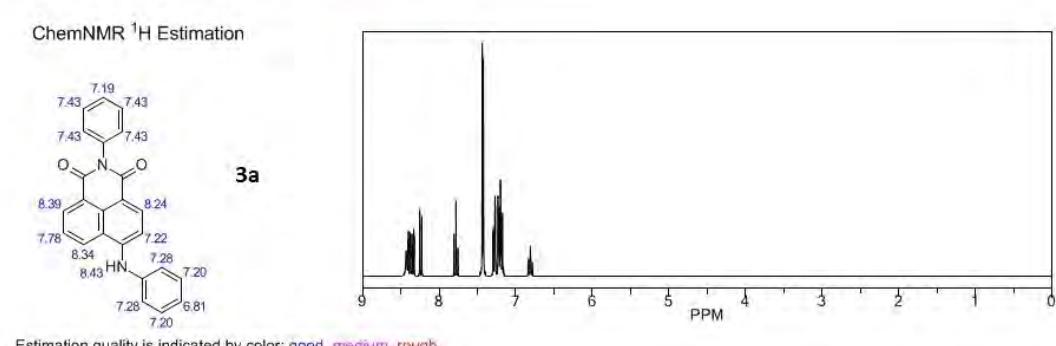
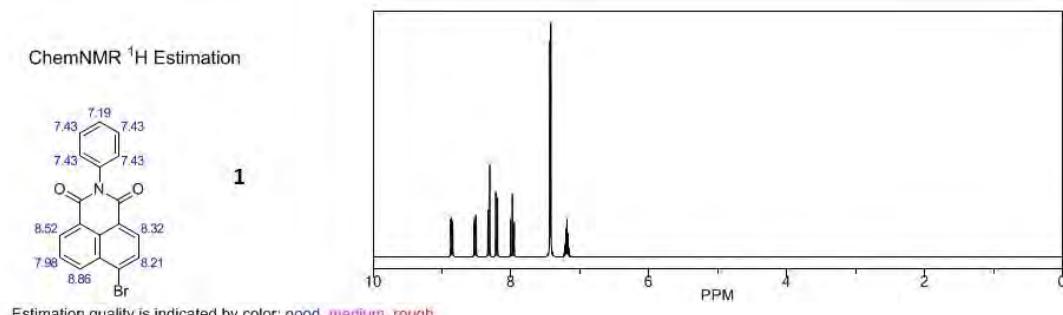
รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร **2b**



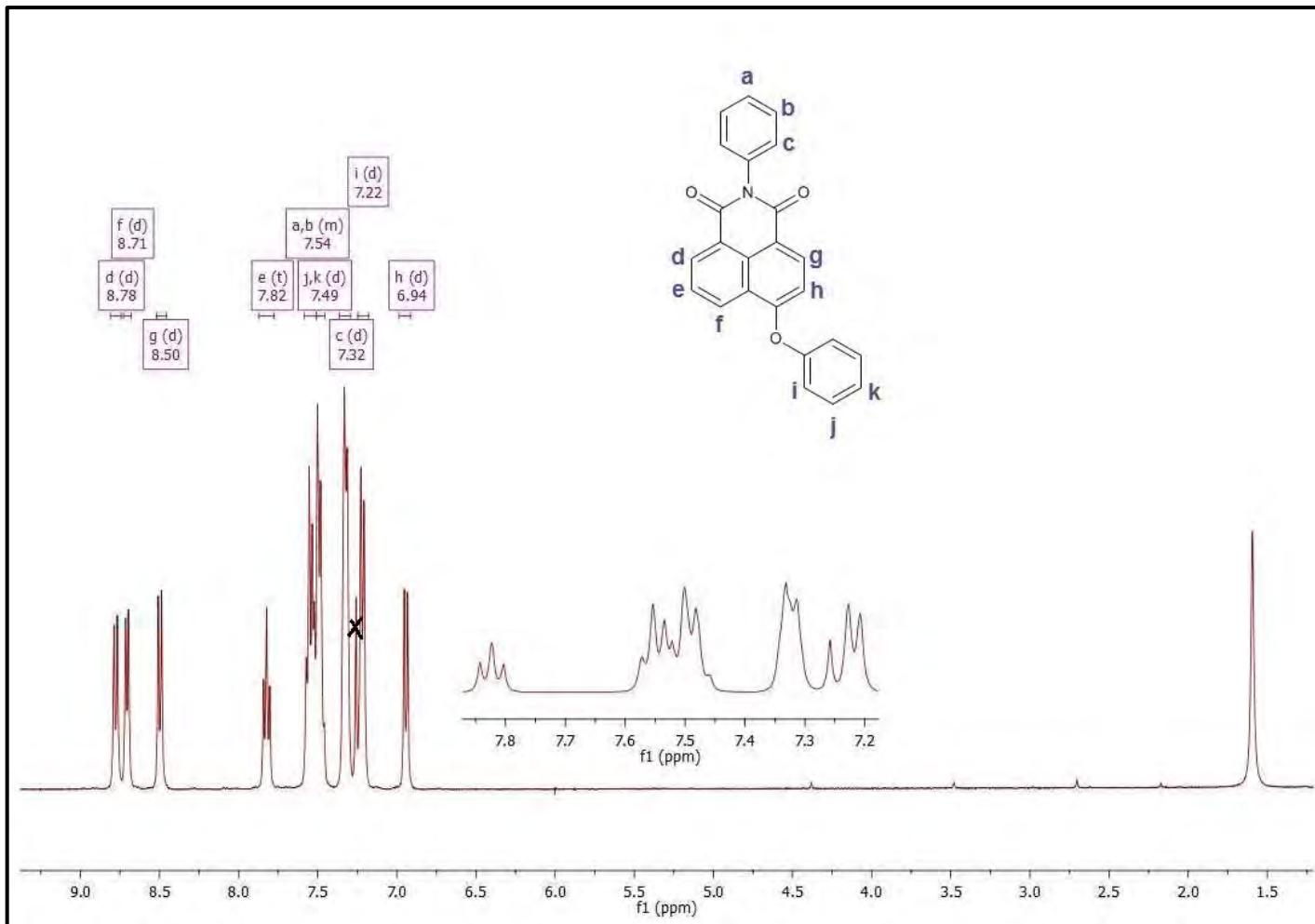
รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร **2c**



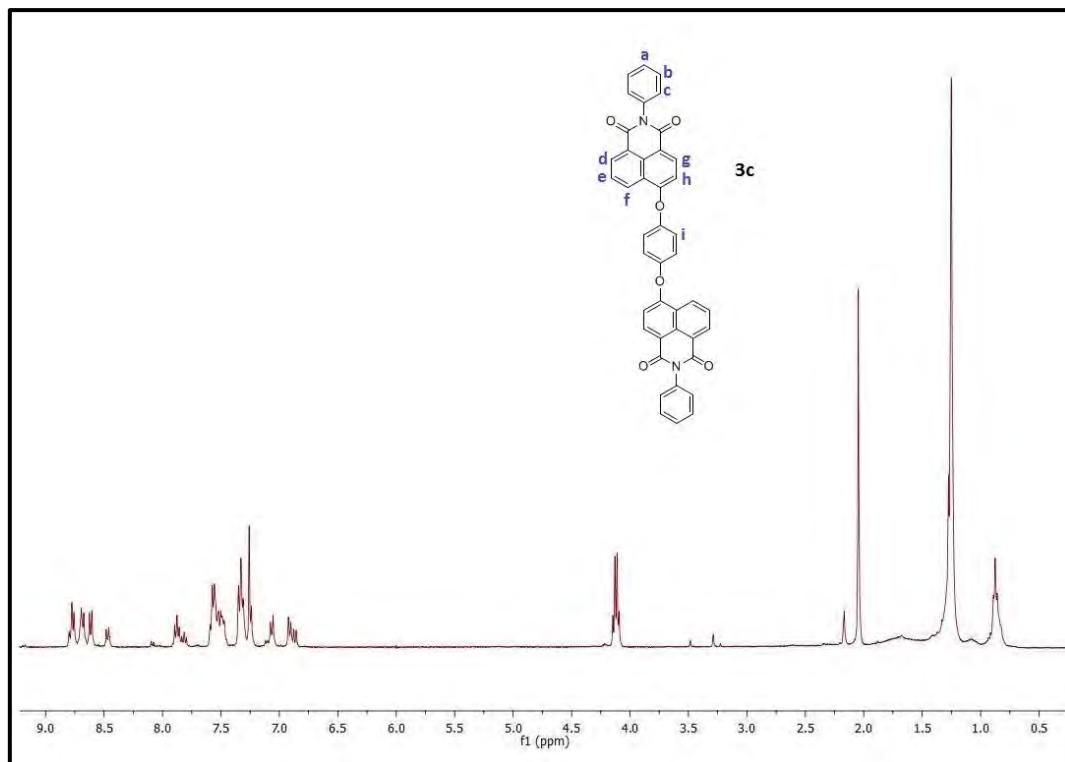
รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร 3a



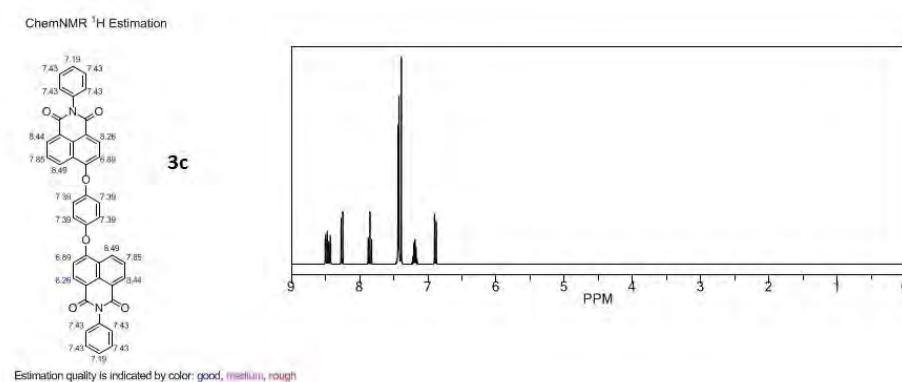
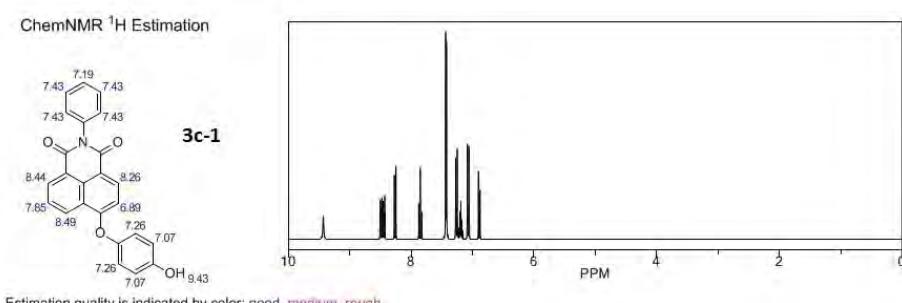
รูปแสดง ChemNMR ^1H Estimation ของสาร 3a เทียบกับสาร 1



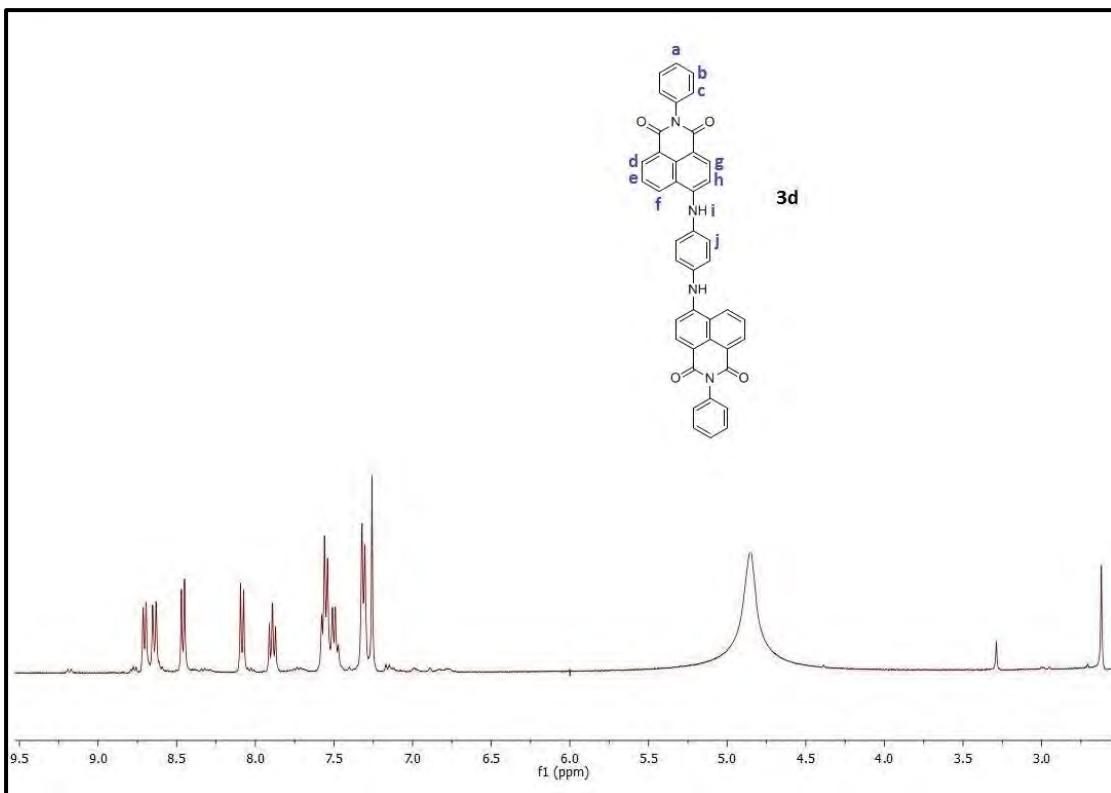
รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร **3b**



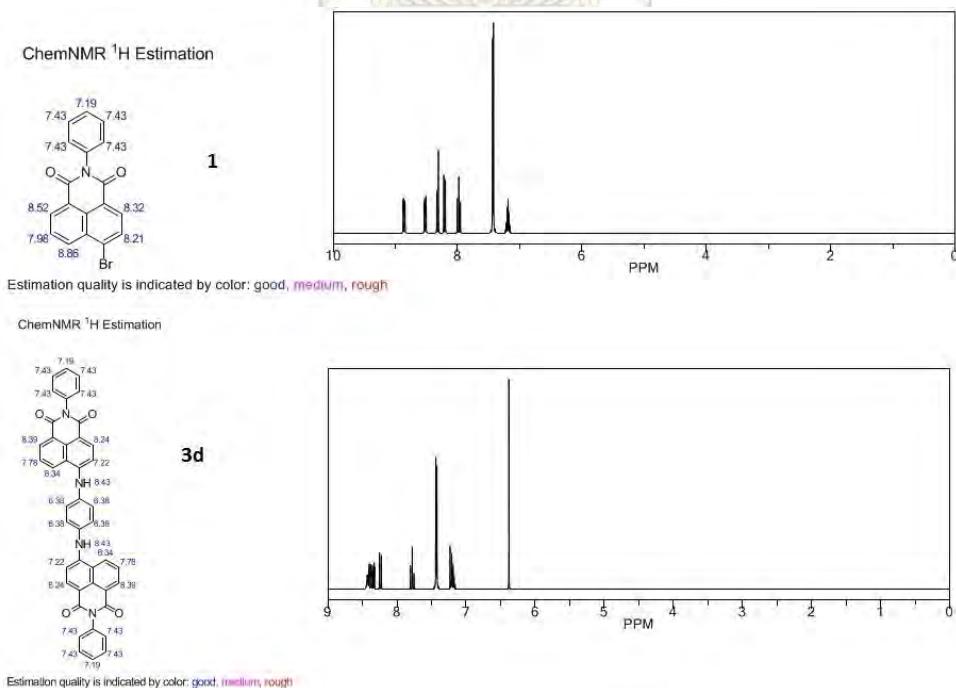
รูปแสดง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร 3c



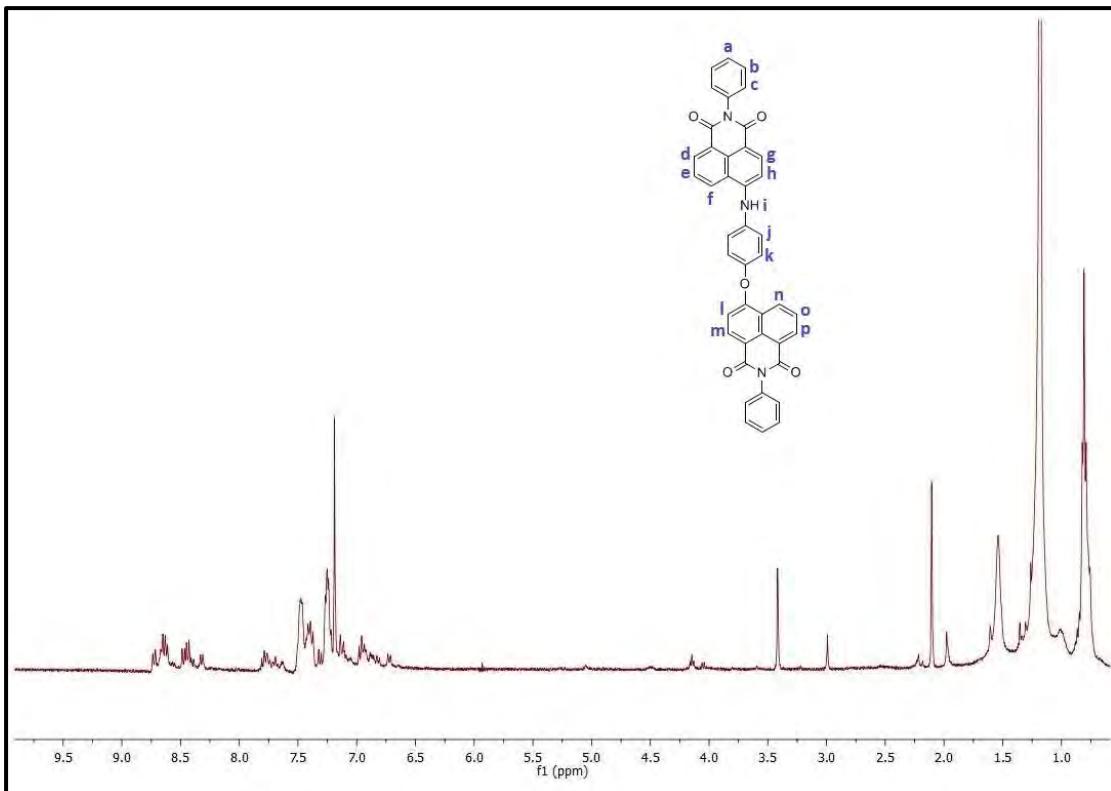
รูปแสดง ChemNMR ^1H Estimation ของสาร 3c เทียบกับสาร 3c-1 (เข้าด้านเดียว)



รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร **3d**

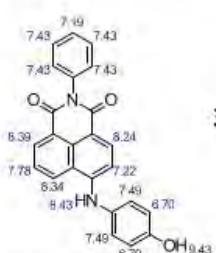
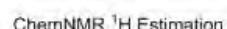


รูปแสดง ChemNMR ^1H Estimation ของสาร **3d** เทียบกับสาร **1**

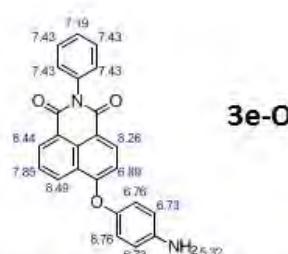
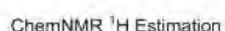
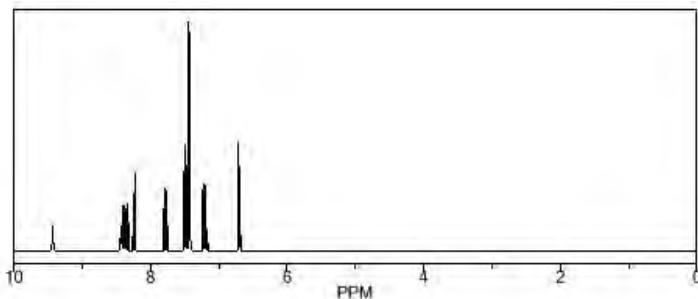


รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl_3) ของสาร 3e

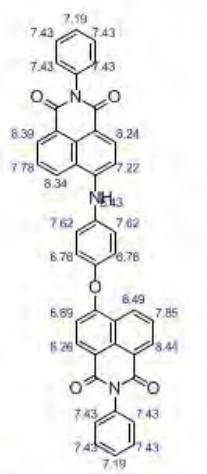
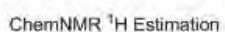
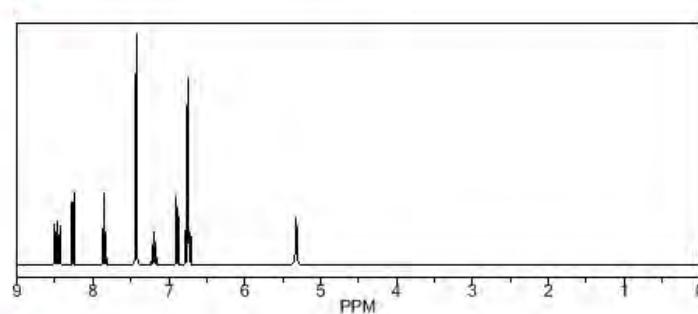
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



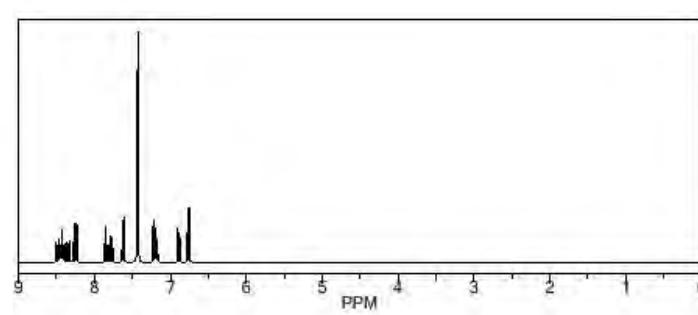
Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



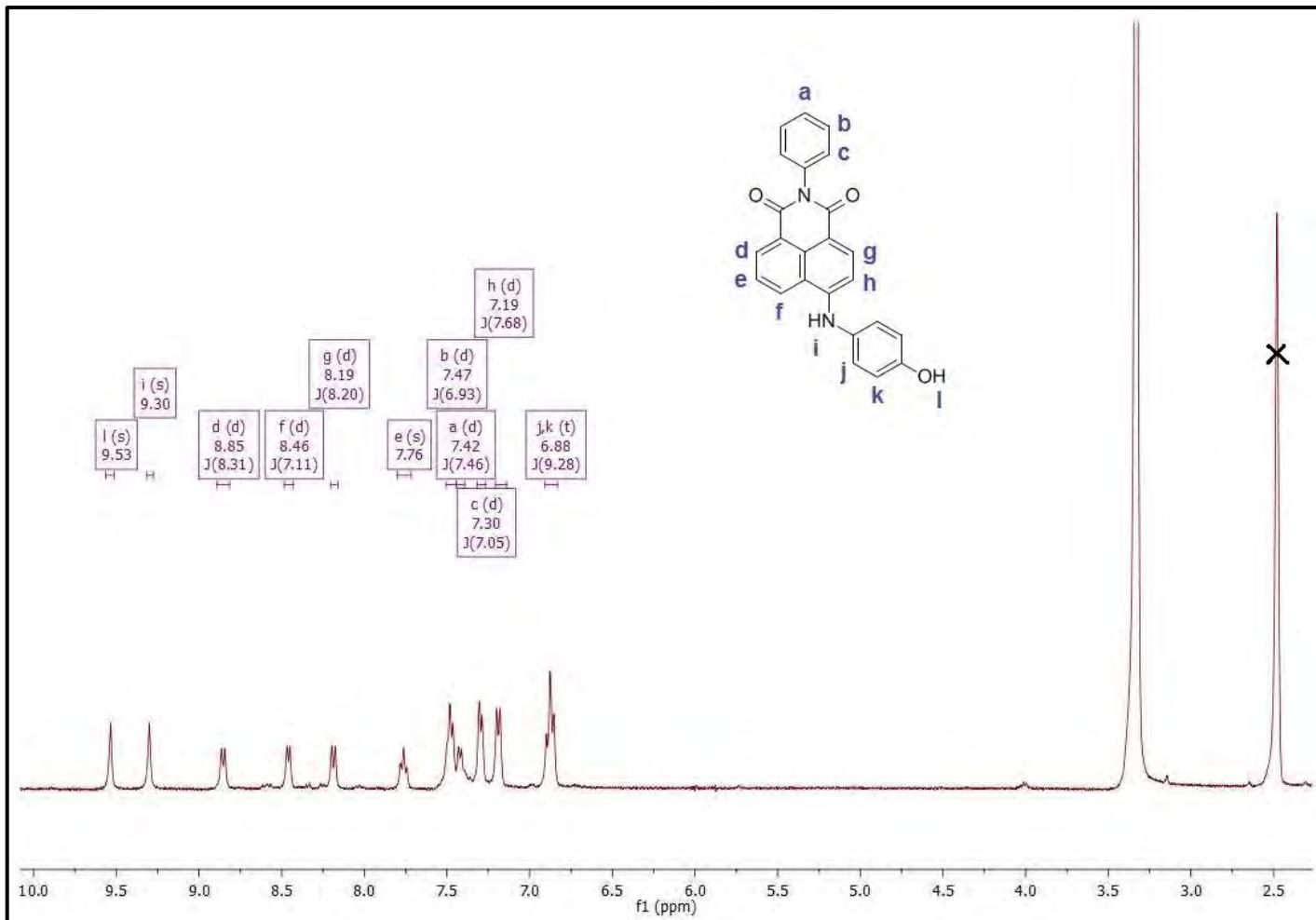
Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



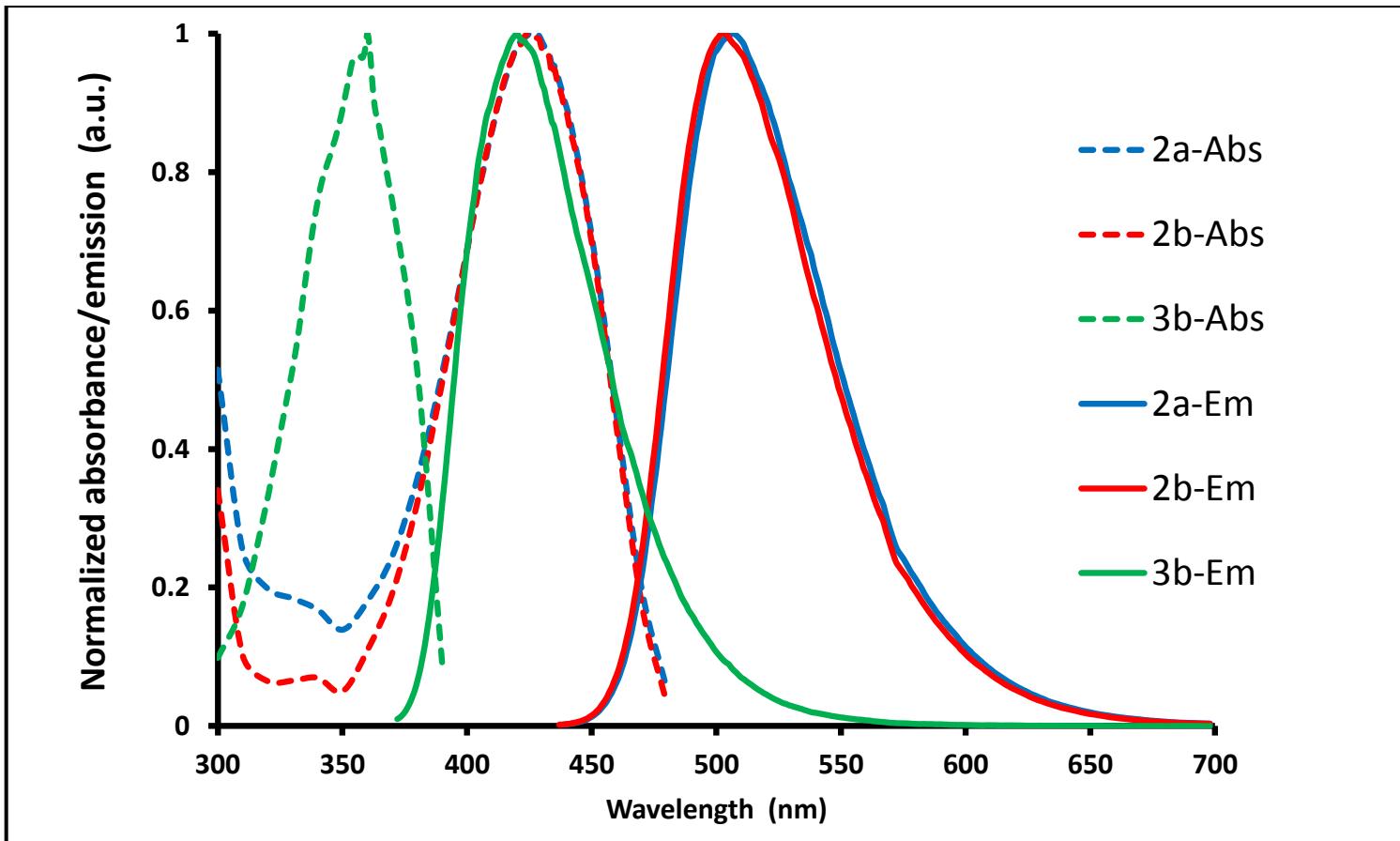
Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



รูปแสดง ChemNMR ^1H Estimation ของสาร 3d เทียบกับสาร 3e-N (เข้าด้าน N)
และ 3e-O (เข้าด้าน O)



รูปแสดง ^1H -NMR สเปกตรัม (400 MHz, DMSO-D₆) ของสาร **3f**



รูปแสดง Normalized absorption และ emission spectra ของสาร 2a, 2b และ 3b ใน THF

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวเมธิรา ชัยตระกูลเสรี เกิดเมื่อวันที่ 22 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2534 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนการเรียน วิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสตรีสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ เมื่อปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 223/45 หมู่ที่ 5 ถนนศรีนครินทร์ ตำบลบางเมือง อำเภอเมืองสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ 10270

นางสาวฐิติมา วุฒิจามร เกิดเมื่อวันที่ 10 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดชัยภูมิ สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสตรีชัยภูมิ จังหวัดชัยภูมิ เมื่อปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 84 หมู่ที่ 3 ตำบลโพนทอง อำเภอเมืองชัยภูมิ จังหวัดชัยภูมิ 36000

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย