ฟลูออเรสเซนซ์คีโมเซ็นเซอร์จากสารประกอบคอนจูเกตพอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนที่มีหมู่ชาลิไซลัลดีไฮด์สำหรับตรวจวัดแอนไอออน

นางสาวชนัญธิดา จงโวหาร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556

Fluorescence chemosensors from conjugated phenylene ethynylene compounds containing salicylaldehyde group for anion detection.

Miss Chanantida Jongwohan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Thesis Title	Fluorescence chemosensors from conjugated phenylene ethynylene compounds containing salicylaldehyde group for anion detection.
By	Miss Chanantida Jongwohan
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Sumrit Wacharasindhu, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Sumrit Wacharasindhu, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)

.....Examiner

(Associate Professor Voravee Hoven, Ph.D.)

.....External Examiner

(Sung Smanmoo, Ph.D.)

ชนัญธิดา จงโวหาร : ฟลูออเรสเซนซ์คีโมเซ็นเซอร์จากสารประกอบคอนจูเกตพอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนที่มีหมู่ซาลิไซลัลดีไฮด์สำหรับตรวจวัดแอนไอออน. (Fluorescence chemosensors from conjugated phenylene ethynylene compounds containing salicylaldehyde group for anion detection.) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร. มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ์, 81 หน้า.

ฟลูออเรสเซนซ์โมเลกุลชนิดใหม่ เช่น พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนชนิดที่หนึ่งถึงสี่ และฟีนิลีนเอไทนิลีนชนิดที่หนึ่งและสอง ที่มีหมู่ซาลิซาลัลดีไฮด์เป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง ถูกเตรียมมาเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดหาไอออนของไซยาไนด์ พอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนชนิดที่หนึ่ง สอง และพอลิฟีนิลีนเอไทนิลีนชนิดที่สามถูกสังเคราะห์ได้จาก แคลเซียมคาร์ไบด์ที่เป็นตัวให้แก๊สอเซทิลลีน ในขณะที่พอลิเมอร์แบบสลับชนิดที่สี่ถูกสังเคราะห์มาจาก อนุพันธ์ของไดไอน์ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ดังกล่าวอยู่ในช่วง 6.21×10^3 – 1.86×10^4 ดาลตัน ส่วน โมเลกุลขนาดเล็ก หรือฟีนิลลีน เอไทนิลีนชนิดที่หนึ่งและสอง ถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเข้าคู่กัน ได้ผลิตภัณฑ์ร้อยละ 44 และร้อยละ 42 ตามลำดับ คุณสมบัติทางกายภาพของทั้งพอลีฟีนิลีน เอไทนิลีนทั้งสี่ชนิด และฟีนิลีนเอไทนิลีนทั้งสองชนิด มีความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ในช่วง 315-475 นาโนเมตร และคายแสงสูงสุดอยู่ในช่วง 363-508 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามความสามารถในการให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของพอลีฟีนิลีน เอไทนิลีนชนิดที่สองถึงสี่ กับไอออนลบทั้งสิบสองชนิดจะให้การเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ต่ำในตัวทำละลายผสมระหว่าง เตตระไฮโดรฟิวเรนกับเฮปเปส บัฟเฟอร์ สำหรับในกรณีของพอลิฟีนิลีน เอไทนิลีนชนิดที่หนึ่งการเติมสารละลายโซเดียม ไซยาไนด์ที่ความเข้มข้น 1 ไมโครโมลาร์ สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จะเพิ่มขึ้น 9.69 เท่า แต่เนื่องจาก พอลีฟีนิลีน เอไทนิลีนชนิดที่หนึ่งมีความสามารถในการละลายต่ำในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวเรนจึงไม่สามารถนำมาใช้เป็นตัวตรวจจับได้ ในกรณีของโมเลกุลขนาดเล็ก (ฟีนิลีนชนิดที่หนึ่ง) มีความจำเพาะเจาะจงในการจับกับไอออนของไซยาไนด์ และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้อยู่ที่ 2.5 ไมโครโมลาร์ ในขณะที่ ฟีนิลีน เอไทนิลีนชนิดที่สอง มีความจำเพาะต่อไอออนลบน้อย แต่สามารถตรวจจับไอออนของฟลูออไรด์ออกจากเฮไลด์ไอออนตัวอื่นๆ โดยความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจจับได้อยู่ที่ 30 ไมโครโมลาร์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้พอลิฟีนิลีน เอไทนิลีนชนิดที่หนึ่ง และฟีนิลีน เอไทนิลีนชนิดที่หนึ่งเป็นตัวตรวจจับไอออนของไซยาไนด์ และใช้ฟีนิลีน เอไทนิลีนชนิดที่สองตรวจจับไอออนของฟลูออไรด์ออกจากไฮไลด์ไอออนชนิดอื่นๆ

ภาควิชา เคมี	ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา เคมี	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....
ปีการศึกษา 2556	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

5471938123 : MAJOR CHEMISTRY
KEYWORDS: CYANIDE SENSOR / FLUORESCENSOR / SONOGASHIRA COUPLING

CHANANTIDA JONGWOHAN: Fluorescence chemosensors from conjugated phenylene ethynylene compounds containing salicylaldehyde group for anion detection.. ADVISOR: ASST. PROF. SUMRIT WACHARASINDHU, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. MONGKOL SUKWATTANASINITT, Ph.D., 81 pp.

The new fluorescence molecules PPE I – PPE IV and PE I and PE II, containing salicylaldehyde group as a receptor unit are prepared and the sensing ability toward CN^- are investigatigated. The homopolymer PPE I - II and random copolymer III are prepared from calcium carbide as the acetylene source while the alternate copolymer PPE IV are prepared from the corresponding diyne derivative. The molecular weights of PPEs are determined with GPC showing in the range of $6.21x10^3$ -$1.86x10^4$ Da. On the other hands, the small molecule PE I and PE II are prepared by Sonogashira coupling reaction to give the yellow solid in 44 % and 42% yield, respectively. The NMR spectroscopy and mass spectrometry data confirm the structures of PE I and PE II. The photophysical properties of PPEs and PEs showed absorption at ca. 315-457 nm and emission at 363-508 nm. However, the fluorescence sensing ability of PPE II, III and IV toward a variety of 12 anions shows small fluorescence enhancement signal in mixture of THF/ aqueous HEPES buffer. In case of PPE I, the addition of NaCN solution at 1 mM concentration increases the fluorescence signal of PPE I giving I/I0 ratio = 9.69. However, due to its poor solubility of PPE I, the sensing ability cannot be quantified and further investigated. In case of small molecule, PE I shows fluorescence enhancement specifically toward CN^- with the detection limits of 2.5 μM while PE II gave a lower selectivity upon testing with the same set of anions. Interestingly, PE II shows specific fluorescence enhancement with F^- over other halide ion with the detection limits of 30 μM. These results suggest the high potential use of PPE I and PE I for the detection of cyanide ion while the identification of F^- from other halide ion can be done with PE II.

Department:	Chemistry	Student's Signature	Chananti da
Field of Study:	Chemistry	Advisor's Signature	
Academic Year:	2013	Co-Advisor's Signature	

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to ecpress my gratitude to my adviser, Assistant Professor Dr. Sumrit Wacharasindhu, my co-adviser Associate Professor Dr. Mongkol Sukwattanasinitt, invaluable guidance and encouragement throughout the course of this research.

I would like to gratefully acknowledge the committee, Associate Professor Vudhichai Parasuk, Associate Professor Voravee Hoven, and Dr. Sung Smanmoo for their comments, guidance and extending cooperation over my presentation. I would like to thank Dr. Anawat Ajavakom and Assistant Professor Dr. Paitoon Rashatasakhon for their attention and suggestions during our research group meeting.

Furthermore, I gratefully thank to my friends for their genuine, Ms. Nopparat Thavornsin, Ms. Manutchanok Boonsri, Mr. Janewit Khaokeaw, Mr. Thus La-ongnuan, Mr. Sattawat Dueansawang and everyone in MAPS group for spirit, smile, good wish and their helps in everything.

I would like to express my gratitude to Organic Synthesis Research Unit (OSRU), Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing the chemicals and facilities throughout the course of study.

This study is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF-RSA5480004) and National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA (NN-B-22-FN9-10-52-06), Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University. This work is part of the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture supported by the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555, SP2), Asahi Glass Foundation, and also the National Research University Project of CHE (AM1006A).

Finally, I would like to express my thankfulness to my beloved parents who always stand by my side during both of my pleasant and hard time.

CONTENTS

Page

Page

Page

LIST OF TABLE

LIST OF FIGURE

LIST OF SCHEME

LIST OF ABBREVIATIONS

cald	calculated
^{1}H-NMR	proton nuclear magnetic resonance
^{13}C-NMR	carbon-13 nuclear magnetic resonance
$CDCl_3$	deuterated chloroform
d	doublet (NMR)
dd	doublet of doublet (NMR(
t	triplet (NMR)
m	multiplet (NMR)
s	singlet (NMR)
J	coupling constant
FT-IR	fourier transform infrared spectroscopy
Hz	Hertz
Mg	milligram (s)
mL	milliliter (s)
mmol	millimole (s)
g	gram (s)
IR	infrared
H	hour (s)
Equiv	equivalent (s)
M.W.	molecular weight
M	molar
MHz	megahertz
Rt	room temperature
m/z	mass per charge
HRMS	high resolution mass spectrum

THF	tatrahydrofuran
DMSO	dimethylsulfoxide
UV	ultraviolet
°C	degree Celsius
% yield	percentage yield
μM	micromolar (s)
μL	microliter (s)
δ	chemical shift
Φ	quantum yield
PPE	poly(phenylene ethynylene)
PE	phenylene ethynylene
K_2CO_3	potassium carbonate
DBU	1,8-Diazabicycloundec-7-ene
CuI	copper iodided
CH_2Cl_2	methylene chloride
M.W.	molecular weight
Pd	palladium
$PdCl_2(PPh_3)_2$	bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride
TMS	trimethysilyl
TEA	triethylamine
Na_2SO_4	sodium sulfate
$Na_2S_2O_3$	sodium thiosulfate
KI	potassium iodide
ppm	Parts per million
PPh_3	triphenylphosphene
DMSO-d_6	Deuterated dimethyl sulfoxide
N_2	nitrogen gas
PE	phenylene ethynylene

$NaHCO_3$	sodium bicarbonate
ICT	internal charge transfer
ε	Molar absorptivity
λ	Lambda