# เอซาคราวน์อีเทอร์เชื่อมกับ 1,4-ไดไฮโดรพิริดีนเพื่อเป็นฟลูออเรสเซนซ์คีโมเซ็นเซอร์ชนิดใหม่


นายวโรธร ไพรสุวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556

# AZACROWN ETHER LINKED WITH 1,4-DIHYDROPYRIDINE AS NEW FLUORESCENCE CHEMOSENSORS

Mr. Waroton Paisuwan

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 | AZACROWN ETHER LINKED WITH 1,4-DIHYDROPYRIDINE AS NEW FLUORESCENCE CHEMOSENSORS |
| By | Mr. Waroton Paisuwan |
| Field of Study | Chemistry |
| Thesis Advisor | Anawat Ajavakom, 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
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Anawat Ajavakom, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor
(Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)

.....Examiner
(Luxsana Dubas, Ph.D.)

.....External Examiner
(Assistant Professor Boon-ek Yingyongnarongkul, Ph.D.)

**วโรธร ไพรสุวรรณ : เอซาคราวน์อีเทอร์เชื่อมกับ 1,4-ไดไฮโดรพิริดีนเพื่อเป็นฟลูออเรสเซนซ์คีโมเซ็นเซอร์ชนิดใหม่. (AZACROWN ETHER LINKED WITH 1,4-DIHYDROPYRIDINE AS NEW FLUORESCENCE CHEMOSENSORS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ. ดร.อนวัช อาชวาคม, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ์, 85 หน้า.**

**ฟลูออเรสเซ็นต์เซ็นเซอร์ที่มีสมบัติการละลายน้ำที่ดีเป็นที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนของโลหะในตัวทำละลายน้ำ งานวิจัยนี้จึงสังเคราะห์โมเลกุลที่ประกอบด้วยหน่วยของ 1,4-ไดไฮโดรพิริดีน (DHP) ทำหน้าที่เป็นหน่วยให้สัญญาณฟลูออเรสเซ็นต์และหน่วยของเอซาคราวน์อีเทอร์ทำหน้าที่เป็นหน่วยจับที่มีสมบัติในการละลายน้ำที่ดี การสังเคราะห์อนุพันธ์ 1,4-ไดไฮโดรพิริดีนที่เชื่อมกับวงเอซาคราวน์อีเทอร์สามารถเตรียมได้ภายใน 3 ขั้นตอน เริ่มต้นจากการปิดวงแบบไซโคลไตรเมอไรเซชันของเบต้าอะมิโนอคริเลทได้เป็น Et-DHP-OH ต่อด้วยการเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหมู่ทอซิเลตผ่านปฏิกิริยาทอซิลเลชันได้เป็น Et-DHP-OTs ตามด้วยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเอซาคราวน์อีเทอร์ได้เป็น Et-DHP-AC(1-3) จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงในน้ำมิลลิคิว พบว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 367, 369, และ 362 นาโนเมตร และค่าการคายแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นเหมือนกันที่ 439 นาโนเมตรที่ประสิทธิภาพการคายแสง ($\phi f$) ที่ 0.41, 0.45, และ 0.46 ตามลำดับ พบว่า Et-DHP-AC(3) มีความจำเพาะกับทอง(III) ที่ความเข้มข้นต่ำสุด 50 $\mu M$ ด้วยการระงับสัญญาณฟลูออเรสเซ็นต์ซึ่งคาดว่าเกิดออกซิเดชันของวงไดไฮโดรพิริดีน กลายเป็นวงพิริดิเนียมตามผลที่แสดงใน 1H NMR ยิ่งไปกว่านั้น Et-DHP-AC(1-3) ยังใช้เป็นฟลูออเรสเซ็นต์เซ็นเซอร์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเตตระไฮโดรฟิวแรนหรืออะซิโตไนไตรล์กับน้ำมิลลิคิวซึ่งส่งผลทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซ็นต์เพิ่มขึ้น จากผลการศึกษาพบว่า Et-DHP-AC(2) แสดงการเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซ็นต์กับโครเมียม(III) อย่างจำเพาะเจาะจงมากที่สุดแล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอัตราส่วนระหว่าง Et-DHP-AC(2):Cr3+ เท่ากับ 3:1 ในเตตระไฮโดรฟิวแรนกับน้ำมิลลิคิว (อัตราส่วนปริมาตร 1:1)**

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต วโรธร ไพรสุวรรณ

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

# # 5472094623 : MAJOR CHEMISTRY
KEYWORDS: ACID INDUCED CYCLOTRIMERIZATION / AZACROWN ETHER / 1-4 DHP / FLUORESCENT CHEMOSENSORS / METAL ION DETECTION

WAROTON PAISUWAN: AZACROWN ETHER LINKED WITH 1,4-DIHYDROPYRIDINE AS NEW FLUORESCENCE CHEMOSENSORS. ADVISOR: ANAWAT AJAVAKOM, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. MONGKOL SUKWATTANASINITT, Ph.D., 85 pp.

Water soluble fluorescent sensors are of interest for sensing the metal ion in aqueous media. The target molecules possessing a DHP moiety as fluorophore and azacrown ring as a receptor and water soluble moiety were synthesized. The synthetic preparation of the series of 1,4-dihydropyridine (DHP) derivatives linked with various sizes of azacrown ring involves 3 steps of reaction. Firstly, Et-DHP-OH can be obtained from the cyclotrimerization of β-amino acrylates. Then, the hydroxyl group of Et-DHP-OH was tosylated followed by the substitution with the azacrown ether (n=1-3) to afford the corresponding Et-DHP-AC(1-3). According to the investigation results of photophysical property in milliQ water, these Et-DHP-AC(1-3) exhibited the absorption maxima at 367, 369, and 362 nm and the similar emission peak at 439 nm with the florescence quantum efficiencies (ϕf) of 0.41, 0.45, and 0.46, respectively. The Et-DHP-AC(3) showed selective fluorescence quenching by gold(III) with the the lowest detectable concentration of 50 μM. The fluorescence quenching occurred through the oxidation reaction of the DHP into a pyridinium ring also confirmed by the 1H NMR results. Moreover, when Et-DHP-AC(1-3) were used as sensors in THF or acetonitrile and milliQ water, they gave fluorescence enhancement signals. As a result, Et-DHP-AC(2) was found to demonstrate the best selective enhancement with chromium(III) that formed complexation with the ratio of Et-DHP-AC(2):Cr3+ equal to 3:1 in THF/milliQ water (v/v=1:1).

Department: Chemistry
Field of Study: Chemistry
Academic Year: 2013

Student's Signature Waroton Paisuwan
Advisor's Signature
Co-Advisor's Signature

# ACKNOWLEDGEMENTS

The accomplishment of this thesis can be attributed to the assistance and support from Dr. Anawat Ajavakom as my thesis advisor. I would like to express my sincere gratitude to him for valuable advice, guidance and encouragement throughout the course of this research.

I would like to deeply thank my co-advisor, Associate Professor Dr. Mongkol Sukwattanasinitt for his generous assistance, precious guidance and kindness throughout this research. I also would like to thank Associate Professor Dr. Paitoon Rashatasakhon and Assistant Dr. Sumrit Wacharasindhu for his attention and suggestion in our group meeting.

I would like to appreciate many members of Material Advancement and Proficient Synthesis (MAPS) Group; Mr. Thirawat Sirijindalert, Mr. Oran Pinrat, Ms. Daranee Homraruen, Mr. Watcharin Ngampueng, Ms. Pornpat Sam-ang and Ms. Kanoktorn Boonkitpatarakul for their helpful suggestion, Mr. Akachai Khumsri, and everyone in MAPS group for a greatest relationships and kind encouragement.

In particular, I am thankful to the National Nanotechnology Center for supporting my thesis.

Finally, I would like to specially thank my family and friends for their encouragement and understanding throughout. I would not be able to reach this success without them.

# CONTENTS

Page

Page

Page

# LIST OF TABLES

Page

# LIST OF FIGURES

Page

Page

Page

Page

# LIST OF SCHEMES

Page

## LIST OF ABBREVIATIONS

| | |
|---|---|
| ACN | acetonitrile |
| Ar | aryl group |
| a.u. | arbitrary unit |
| calcd | calculated |
| $^{13}$C NMR | carbon-13 nuclear magnetic resonance |
| $CDCl_3$ | deuterated chloroform |
| $CH_2Cl_2$ | methylene chloride |
| DHP | 1,4-dihydropyridine |
| $D_2O$ | deuterium oxide |
| d | doublet (NMR) |
| dd | doublet of doublet (NMR) |
| ESI | electrospray ionization mass spectrometry |
| EtOAc | ethyl acetate |
| equiv | equivalent (s) |
| FT-IR | fourier transform infrared spectroscopy |
| g | gram (s) |
| $^{1}$H NMR | proton nuclear magnetic resonance |
| Hz | hertz |
| HRMS | high resolution mass spectrum |
| h | hour (s) |
| IR | Infrared |
| *J* | coupling constant |
| m | multiplet (NMR) |
| mg | milligram (s) |
| mL | milliliter (s) |
| mM | millimolar |
| mmol | millimole (s) |

| | |
|---|---|
| *m/z* | mass per charge |
| M.W. | molecular weight |
| M | molar |
| MHz | megahertz |
| nm | nanometer (s) |
| q | quartet (NMR) |
| R | alkyl group |
| rt | room temperature |
| s | singlet (NMR) |
| t | triplet (NMR) |
| THF | tetrahydrofuran |
| TLC | thin layer chromatography |
| UV | ultraviolet |
| $\delta$ | chemical shift |
| °C | degree Celsius |
| µL | microliter (s) |
| µM | micromolar (s) |
| $\varepsilon$ | molar absorptivity |
| $\lambda$ | wavelength |
| $\Phi$ | quantum yield |
| % yield | percentage yield |