



โครงการ

## การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

**ชื่อโครงการ** การสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีสมบัติเชิงแสงเพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์  
Synthesis of organic compounds with optical properties for solar cell applications

**ชื่อนิสิต** นางสาวไฉวัล มะสุวรรณ

**ภาควิชา** เคมี

**ปีการศึกษา** 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีสมบัติเชิงแสงเพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์

Synthesis of organic compounds with optical properties  
for solar cell applications

โดย

นางสาววไรวัล มะสุวรรณ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ปีการศึกษา 2560


โครงการ การสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีสมบัติเชิงแสงเพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์


โดย นางสาวไธวัล มะสุวรรณ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

  
..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุชาติ)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรวารรณ อินทศิริ)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ ..... เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีสมบัติเชิงแสงเพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์  
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวไธวัล มะสุวรรณ เลขประจำตัว 5733153923  
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เอซาโบดิพีที่เชื่อมต่อกับพอร์ไฟริน โดยสามารถสังเคราะห์  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (สาร 5) มีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 668 นาโนเมตร สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงแสงสีเขียว ส่วน [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II) (สาร 8) ที่สังเคราะห์ได้มีค่าการดูดกลืนแสงที่ดีที่สุดที่ความยาวคลื่น 452 นาโนเมตร และมีค่าการดูดกลืนแสงรองลงมาที่ความยาวคลื่น 597 และ 642 นาโนเมตร สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของสารโดยอาศัยเทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโกปี นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงเบื้องต้นโดยเทคนิคยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรสโกปี เนื่องจากพอร์ไฟรินดูดกลืนแสงได้น้อยในช่วงแสงสีเขียว (500-600 นาโนเมตร) ดังนั้นเมื่อทำการเชื่อมต่อกับพอร์ไฟริน (สาร 8) เข้ากับเอซาโบดิพี (สาร 5) ผลลัพธ์ที่ได้เมื่อนำไปพิสูจน์ด้วยเทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี พบว่าพีคที่เกิดขึ้นมีแค่พีคของตัวเอซาโบดิพี ไม่พบพีคของพอร์ไฟริน ซึ่งจากสภาวะการทดลองที่ได้ทดลองไปพบว่าไม่เกิดผลิตภัณฑ์ หากมีโอกาสในภายภาคหน้าควรทำการทดลองในสภาวะที่มีประสิทธิภาพและมีความเหมาะสมที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

คำสำคัญ : โบดิพี, พอร์ไฟริน, เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

Project Title            Synthesis of organic compounds with optical properties for solar cell applications

Student Name            Miss Wataiwan Masuwan            Student ID 5733153923

Advisor Name            Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

### Abstract

In this work, a aza-BODIPY-porphyrin conjugated system has been designed and synthesized.  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (**5**) has been successfully synthesized. The compound showed absorption at 668 nm, which can strongly absorb light in green region. [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II) (**8**) showed strong absorption at 452 nm and weak absorption at 597 and 642 nm. All synthesized compounds were characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Furthermore, their optical properties were analyzed by UV-visible spectroscopy. Due to porphyrin systems showed less absorption in green region (500–600 nm). Porphyrin (**8**) and aza-BODIPY (**5**) were interconnected. The product was analyzed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The results revealed only the peak of aza-BODIPY, none from porphyrin. According to experiment conditions, the product did not occur. If there are opportunities in the future, the experiment conditions should be more efficiency and suitably to provide the product, which enhance the absorption in given region and can be applied to dye-sensitized solar cells.

Keywords : BODIPY, porphyrin, dye-sensitized solar cells

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ท่านได้ใส่ใจ ดูแล ช่วยเหลือ และให้คำแนะนำในการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดระยะเวลาในการทำวิจัยรวมทั้งท่านได้ให้คำปรึกษาในการเขียนรายงานฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุชาตล ที่กรุณาสละเวลาเพื่อตรวจทาน แก้ไข และให้เกียรติเป็นประธานกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรวารรณ อินทศิริ ที่ท่านได้ให้คำปรึกษา และคำแนะนำเพิ่มเติมเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ อีกทั้งท่านยังได้กรุณาสละเวลาเพื่อตรวจทาน แก้ไข และให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คุณณัฐกร อุปถัมภ์ ที่คอยให้คำปรึกษาชี้แนะ ให้ความรู้ในการใช้เครื่องมือ และให้ความช่วยเหลือทุกด้านที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์ และสารเคมี ต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูป	ช
สัญลักษณ์และคำย่อ	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย	3
1.3 ทฤษฎีและแนวความคิดที่นำมาใช้ในงานวิจัย	3
1.3.1 เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง	3
1.3.2 โบดิปี (BODIPY) หรือโบรอนไดไพร์โรมีทีน (borondipyrrromethene)	5
1.3.3 พอร์ไฟริน (Porphyrins)	5
1.3.4 แนวความคิดและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
1.4 ประโยชน์ที่จะได้จากการวิจัย	7
<b>บทที่ 2 การทดลอง</b>	<b>8</b>
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์	8
2.2 รายการสารเคมี	8
2.2.1 สารเคมี	8
2.2.2 ตัวทำละลาย	9
2.3 วิธีการทดลอง	9
2.3.1 สังเคราะห์ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine	9
2.3.2 สังเคราะห์ [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II)	13
2.3.3 สังเคราะห์ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II)	16

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.4 การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน	17
2.3.5 การศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อน	17
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	<b>18</b>
3.1 การสังเคราะห์ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine	18
3.1.1 การสังเคราะห์ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde	18
3.1.2 การสังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one	19
3.1.3 การสังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one	19
3.1.4 การสังเคราะห์ 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine	19
3.1.5 การสังเคราะห์ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine	20
3.2 การสังเคราะห์ [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II)	21
3.2.1 การสังเคราะห์ 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin	22
3.2.2 การสังเคราะห์ [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II)	22
3.2.3 การสังเคราะห์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II)	22
3.3 การสังเคราะห์ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II)	23
<b>บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง</b>	<b>25</b>
เอกสารอ้างอิง	26
ภาคผนวก	28
ประวัติผู้วิจัย	33



## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1	โครงสร้างของโบดิปี	2
2	โครงสร้างทั่วไปของสารกลุ่มเอซาโบดิปี	2
3	โครงสร้างของพอร์ไฟริน	2
4	ส่วนประกอบ และการไหลของอิเล็กตรอนใน DSSC	4
5	Jablonski diagram	6
6	โครงสร้างของ B,B-diporphyrinbenzyloxy-BODIPY dyes	6
7	โครงสร้างของ Pt( <sup>BDP</sup> TPBP)	6
8	UV-vis spectrum ของ Pt( <sup>BDP</sup> TPBP)	7
9	โครงสร้างของ zinc porphyrin-BODIPY dyes	7
10	การสังเคราะห์ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine	9
11	การสังเคราะห์ [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II)	13
12	UV-visible spectrum ของ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine <b>(5)</b>	21
13	UV-visible spectrum ของ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) <b>(8)</b>	23
14	<sup>1</sup> H NMR spectrum ของ BF <sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) <b>(9)</b>	24
A-1	<sup>1</sup> H NMR spectrum ของ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde <b>(1)</b>	29
A-2	<sup>1</sup> H NMR spectrum ของ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one <b>(2)</b>	29
A-3	<sup>1</sup> H NMR spectrum ของ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one <b>(3)</b>	30

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
A-4	$^1\text{H}$ NMR spectrum ของ 5-(4-bromophenyl)- <i>N</i> -(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (4)	30
A-5	$^1\text{H}$ NMR spectrum ของ $\text{BF}_2$ chelate of 5-(4-bromophenyl)- <i>N</i> -(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (5)	31
A-6	$^1\text{H}$ NMR spectrum ของ 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin (6)	31
A-7	$^1\text{H}$ NMR spectrum ของ [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II) (7)	32
A-8	$^1\text{H}$ NMR spectrum ของ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (8)	32



### สัญลักษณ์และคำย่อ

คำย่อ	=	
$\delta$	=	chemical shift
J	=	coupling constant
$^{\circ}\text{C}$	=	degree Celsius
$\text{CDCl}_3$	=	deuterated chloroform
d	=	doublet (NMR)
dd	=	doublet of doublets (NMR)
ddd	=	doublet of doublet of doublets (NMR)
DSSC	=	dye-sensitized solar cell
g	=	gram
Hz	=	hertz
mg	=	milligram
mL	=	milliliter
mmol	=	millimole
nm	=	nanometer
NMR	=	nuclear magnetic resonance
%	=	percent
s	=	singlet (NMR)
t	=	triplet (NMR)

## บทที่ 1

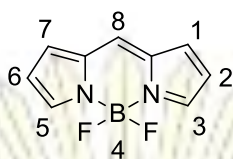
### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันพลังงานแสงอาทิตย์มีบทบาทในการเป็นพลังงานทางเลือกที่ใช้ในชีวิตประจำวันมากขึ้น การแปลงแสงอาทิตย์มาเป็นพลังงานไฟฟ้าผ่านเซลล์แสงอาทิตย์ มีการพัฒนาออกมาหลายรูปแบบ ที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในปัจจุบันเป็นเซลล์โฟโตโวลเทอิก (photovoltaic cell) ที่ผลิตจากสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึกซิลิกอน (silicon crystal) แต่ต้นทุนการผลิตเซลล์ประเภทนี้มีราคาสูง และเซลล์ไม่เสถียรต่อความชื้น จึงได้มีการคิดค้นเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง (Dye – Sensitized Solar Cells, DSSC) ซึ่งเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประสิทธิภาพขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรับแสง (sensitizer) [1] มีหลักการทำงานโดยอาศัยการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า มีกลไกคล้ายกับกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชซึ่งไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงเป็นเซลล์ซึ่งมีเซนซีไทเซออร์ซึ่งเป็นสีย้อมไวแสงเคลือบบนสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นทางเลือกใหม่ที่ได้รับความนิยม เซลล์ต้นแบบเป็นของ Grätzel [2] เซนซีไทเซออร์นี้ไปได้ทั้งสีย้อมของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ จากงานวิจัยของ Funaki [3] พบว่าการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดประมาณ 10% ซึ่งประสิทธิภาพเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-8% [4] นักวิจัยมีความพยายามในการปรับปรุงคุณภาพของสีย้อมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า และสร้างทางเลือกในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อม เช่น รายงานผลการวิจัยของ Suman [5] ระบุว่าสีย้อมไวแสงที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของรูทีเนียม – ไบไพริดีน (ruthenium–bipyridine) มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ถึง 10% แต่สีย้อมไวแสงที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ รูทีเนียม - ไบไพริดีน มีราคาสูงมาก ทำให้ต้นทุนในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีราคาสูงไม่คุ้มค่ากับการใช้งาน

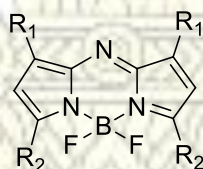
โบดิปี (BODIPY) หรือโบรอนไดไพร์โรมีทีน (borondipyrromethene) เป็นสารประกอบชนิดหนึ่งในกลุ่มสารเรืองแสง (fluorescence compounds) ซึ่งมีระบบพายคอนจูเกชัน ( $\pi$ -conjugation) ภายในวงแหวนที่มีความเป็นระนาบ ทำให้มีสมบัติเชิงแสงที่น่าสนใจ อีกทั้งยังหาวิธีการสังเคราะห์และปรับเปลี่ยนโครงสร้างหรือเพิ่มต่อระบบพายคอนจูเกตได้หลากหลายตำแหน่งได้ด้วยหลายวิธี นอกจากนี้อนุพันธ์ต่าง ๆ ของโบดิปียังมีสมบัติและข้อดีด้านอื่น ๆ ที่น่าสนใจ เช่น มีค่าการดูดกลืนแสงที่สูง มีแถบการคายแสงที่ช่วงความยาวคลื่นที่สูง โครงสร้างเสถียรในสภาพแวดล้อมต่าง ๆ และสามารถออกแบบโครงสร้างให้ละลายได้ในน้ำ [6] และตัวทำละลายอินทรีย์หลายชนิด [7]



รูปที่ 1 โครงสร้างของโบดิพี

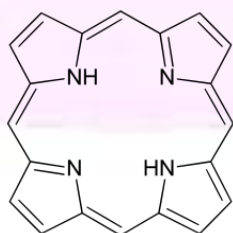
จากสมบัติด้านต่าง ๆ ที่น่าสนใจของสารประกอบโบดิพีและอนุพันธ์ ทำให้มีการนำสารประกอบในกลุ่มนี้ไปประยุกต์ใช้งานในรูปแบบที่หลากหลายทั้งในด้านที่ใช้เป็นส่วนประกอบของวัสดุต่าง ๆ เช่น ใช้เป็นส่วนประกอบของระบบเซลล์สุริยะ (solar cell) ใช้เป็นฟลูออเรสเซนต์โพรบ (fluorescent probe) ในการตรวจวัดสาร นอกจากนี้ยังมีการใช้ประโยชน์ในงานเชิงชีวภาพอีกด้วย

อีกตัวอย่างหนึ่งของการปรับปรุงโครงสร้างของอนุพันธ์โบดิพีที่สำคัญ คืออนุพันธ์เอซาโบดิพีที่มีการแทนที่ที่ตำแหน่ง 1, 3, 5 และ 7 [8] ด้วยหมู่ฟีนิล (phenyl-substituted aza-BODIPY) ดังรูปที่ 2 พบว่าความสามารถในการเรืองแสงของโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการแทนที่ด้วยไนโตรเจนที่คาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งที่ 8 ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการคอนจูเกตให้กับโครงสร้างหลักและระดับพลังงาน HOMO (highest occupied molecular orbital) ในโมเลกุลมีค่าสูงขึ้นในขณะที่ระดับพลังงาน LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) มีค่าค่อนข้างคงที่ ส่งผลให้แถบพลังงาน (band gap) มีค่าแคบลง จึงทำให้ค่าความยาวคลื่นของการคายแสง (emission wavelength) มีค่ามากขึ้น



รูปที่ 2 โครงสร้างทั่วไปของสารกลุ่มเอซาโบดิพี

พอร์ไฟริน (Porphyrins) เป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยวงแหวนที่มีไนโตรเจน 4 วง เรียกว่า ไพร์โรล (pyrrole) โดยพอร์ไฟรินมีโครงสร้างหลักที่มีลักษณะแบนราบ ดังรูปที่ 3 วงดังกล่าวมีการเชื่อมกันด้วยคาร์บอนชนิดที่ไม่อิ่มตัวตลอดวง ทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวงได้ง่าย [9] วงของพอร์ไฟรินจะมีลักษณะค่อนข้างยืดหยุ่นได้ ทั้งนี้เนื่องจากการมีพันธะเดี่ยวสลับคู่ตลอดทั้งวงและเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านระบบ  $\pi$ -delocalized ทำให้สารเหล่านี้มีสมบัติเชิงแสงที่น่าสนใจ



รูปที่ 3 โครงสร้างของพอร์ไฟริน

สมบัติทางกายภาพของพอร์ไฟรินและอนุพันธ์ได้รับความนิยมในการศึกษามากในระยะเวลาที่ผ่านมา ทั้งนี้ เนื่องจากการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายทั้งทางแสงเลเซอร์ การบำบัดทางแสง เป็นตัวชี้วัดทางเคมี [10-13]

โดยปกติพอร์ไฟรินจะมีค่าการดูดกลืนที่ต่ำในช่วงสีน้ำเงิน-เขียว (450-550 nm) วิธีหนึ่งที่จะสามารถพัฒนาสมบัติการดูดกลืนของพอร์ไฟรินในช่วงสีน้ำเงิน-เขียวได้คือนำไปต่อกับ chromophores ที่มีสมบัติการดูดกลืนที่ดีในช่วงนั้น โบดีพีเป็นตัวย้อมเรืองแสงที่มีค่าการดูดกลืนที่ดีในช่วงสีน้ำเงิน-เขียวและสามารถเป็นส่วนเติมเต็มให้กับพอร์ไฟรินได้

จากข้อมูลข้างต้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะสังเคราะห์สารในกลุ่มเอซาโบดิพีที่ต่อกับพอร์ไฟริน เพื่อเพิ่มสมบัติบางประการที่อาจทำให้สารมีการเรืองแสงที่ดีขึ้น และศึกษาสมบัติเชิงแสงของเอซาโบดิพีที่ต่อกับพอร์ไฟริน เพื่อนำไปใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

## 1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

สังเคราะห์ aza-BODIPY ที่สามารถนำไปต่อกับ porphyrin เพื่อใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง และศึกษาสมบัติเชิงแสงของ aza-BODIPY ที่ต่อกับ porphyrin

## 1.3 ทฤษฎีและแนวความคิดที่นำมาใช้ในงานวิจัย

### 1.3.1 เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

#### 1.3.1.1 องค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

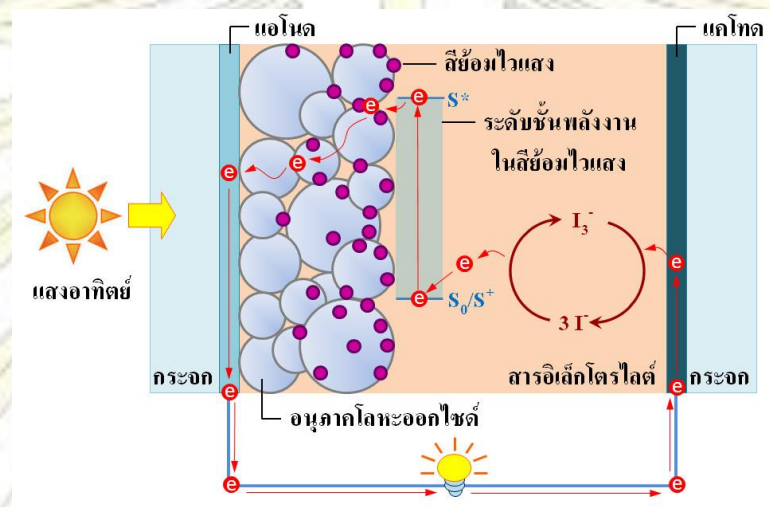
1.3.1.1.1 โฟโตอิเล็กโทรด (Photoelectrode) ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำในกลุ่มโลหะออกไซด์ และเซนซีไทเซออร์ชนิดสีย้อม สารกึ่งตัวนำในกลุ่มโลหะออกไซด์จะไม่ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล เซนซีไทเซออร์ชนิดสีย้อมทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงวิสิเบิล เซนซีไทเซออร์ชนิดสีย้อมจะต้องมีสมบัติที่สำคัญคือ มีความเสถียรเมื่ออยู่ในสภาวะที่ถูกออกซิไดซ์ที่สถานะพื้น และสถานะกระตุ้น มีค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ในช่วงวิสิเบิลสูง และสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลกว้างครอบคลุมใกล้อินฟราเรด (near infrared)

1.3.1.1.2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) สมบัติที่ดีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายเพื่อชดเชยอิเล็กตรอนให้แก่เซนซีไทเซออร์ที่อยู่ในรูปตัวออกซิไดซ์ที่สถานะพื้นได้อย่างรวดเร็ว

1.3.1.1.3 เคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (counter electrode) ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากภายนอกกลับเข้าสู่สารอิเล็กโทรไลต์ เคาน์เตอร์อิเล็กโทรดที่ดีต้องมีสมบัติคือ มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี มีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวสูง มีความเป็นรูพรุนสูง

1.3.1.1.3 แก้วเคลือบด้วยสารนำไฟฟ้าโปร่งแสง สารนำไฟฟ้าโปร่งแสงมีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าได้ดี แต่ในขณะที่เดียวกันก็ยอมให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านได้

### 1.3.1.2 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



รูปที่ 4 ส่วนประกอบ และการไหลของอิเล็กตรอนใน DSSC

(ที่มา : <http://www.kmutt.ac.th/hynae/โซล่าเซลล์สารอินทรีย์>)

ส่วนประกอบ และการไหลของอิเล็กตรอนใน DSSC แสดงได้ดังรูปที่ 4 กล่าวคือ เมื่อมีแสงมาตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์ สีย้อมไวแสงที่อยู่ภายในจะทำหน้าที่ดูดกลืนแสงแล้วอิเล็กตรอนของสีย้อมไวแสงเองจะมีระดับพลังงานที่สูงขึ้น และสามารถเคลื่อนที่เข้าไปสู่แถบการนำของผลึกสารกึ่งตัวนำแบบแถบพลังงานกว้างที่มีขนาดผลึกอยู่ในระดับนาโนเมตร จากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งแสง (กระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง) และไหลผ่านอุปกรณ์ไฟฟ้าภายนอกและจะเคลื่อนที่มายังขั้วไฟฟ้าอีกข้างหนึ่งซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะแพลททินัม (Pt) หรือสารจำพวกคาร์บอน (C) เคลือบอยู่ แล้วอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารอิเล็กโทรไลต์โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน (Redox) ท้ายที่สุดอิเล็กตรอนจะไหลกลับมายังเม็ดสีที่อยู่ภายในเซลล์แสงอาทิตย์อย่างเดิม โดยกระบวนการอย่างนี้จะเกิดซ้ำไปเรื่อย ๆ トラบใดที่ยังมีแสงตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์

### 1.3.2 โบดิพี (BODIPY) หรือโบรอนไดไพร์โรมีทีน (borondipyrromethene)

โบดิพี (BODIPY) เป็นสารประกอบที่สำคัญซึ่งมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในหลายสาขา เช่น วิทยาศาสตร์ทางชีวภาพ การแพทย์สมัยใหม่ และวิทยาศาสตร์กายภาพ โบดิพี ถูกค้นพบเมื่อปี พ. ศ. 2511 โดย Triebbs และ Kreuzer พบว่าปฏิกิริยา acylation ของ 2,4-dimethylpyrrole ถูกเร่งปฏิกิริยาได้โดยกรด การควั่นในขั้นตอนต่อไปกับสารอะซิติกแอนไฮไดรด์จะช่วยรักษาสภาพสารตั้งต้นแรก ทำให้เมื่อเติมสารประกอบโบรอนไตรฟลูออไรด์ส่งผลให้เกิดสารฟลูออเรสเซนต์

เอซาโบดิพีเป็นโครงสร้างหนึ่งของโบดิพี เป็นการแทนที่ของคาร์บอนหลักในแกนกลางโบดิพีด้วยอะตอมไนโตรเจน (2 pyrrole rings ต่อกับอะตอมไนโตรเจน) เอซาโบดิพีเป็น fluorophores ไกล้อินฟราเรดที่มีสมบัติสเปกตรัมที่พิเศษ เช่น fluorescent quantum yields ที่มีค่าสูงถึง 700 nm และมีค่า extinction coefficients ที่มาก เอซาโบดิพียังสามารถประยุกต์ใช้งานเป็น photosensitizers สำหรับ photodynamic therapy , NIR fluorescent probes, chemosensors และเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไวแสง

### 1.3.3 พอร์ไฟริน (Porphyrins)

พอร์ไฟริน (Porphyrins) เป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยวงแหวนที่มีไนโตรเจน 4 วง เรียกว่า ไพร์โรล (pyrrole) โดยพอร์ไฟรินมีโครงสร้างหลักที่มีลักษณะแบนราบ วงดังกล่าวมีการเชื่อมกันด้วยคาร์บอนชนิดที่ไม่อิ่มตัวตลอดวง ทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวงได้ง่าย วงของพอร์ไฟรินจะมีลักษณะค่อนข้างยืดหยุ่นได้ ทั้งนี้เนื่องจากการมีพันธะเดี่ยวสลับคู่ตลอดทั้งวงและเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านระบบ  $\pi$ -delocalized อนุพันธ์ของไพร์โรลเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน ของโมเลกุลฮีโมโกลบิน ไมโอโกลบิน ไซโทโครม และคลอโรฟิลล์

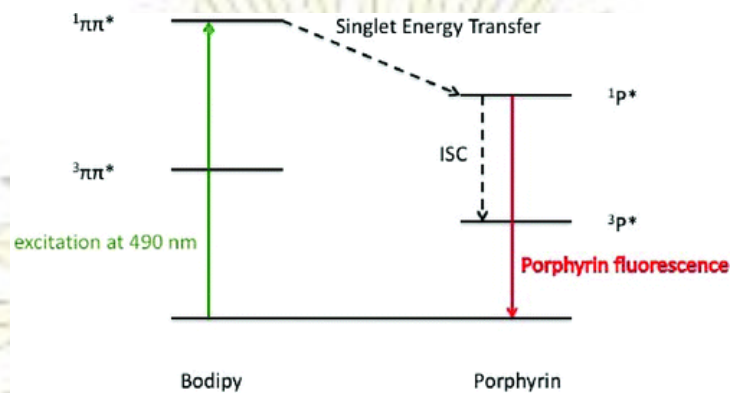
พอร์ไฟรินเป็นสารที่มีโครงสร้างที่เป็นคอนจูเกตภายในวง จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงจะพบการดูดกลืนแสงในช่วง UV (370-430 nm) เป็นช่วงที่เรียกว่า solet band (S-band) ซึ่งการตรวจพบพีคนี้จะเป็นเอกลักษณ์ของพอร์ไฟรินที่มีลักษณะของ 18- $\pi$  electrons system [14] ในการทดลองได้ติดตามอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงของค่าดังกล่าวเปรียบเทียบกับหมู่แทนที่ในตำแหน่งพาราของวงเบนซีนกลุ่มพีคอีกกลุ่ม มักจะตรวจพบในช่วง visible light (500-700 nm) ตัวเลขดังกล่าวนี้เรียกว่า Q-bands

### 1.3.4 แนวความคิดและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Coutssolelos และคณะ [15] ศึกษาการสังเคราะห์ BODIPY-porphyrin ที่เชื่อมต่อกับ cyanuric chloride โดยที่ BODIPY จะเพิ่มศักยภาพในการเก็บแสงของ porphyrin chromophore excited state ตามที่แสดงใน Jablonski diagram ดังรูปที่ 5 การกระตุ้นของ BODIPY-based  $\pi - \pi^*$  excited states จะ



ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ถ่ายเทไปยัง porphyrin-based ที่มี 1 excited states อัตราการถ่ายเทพลังงานของ BODIPY ไปยัง porphyrin จะเร็วกว่า BODIPY-porphyrin dyads ที่เป็น non-conjugated bridge



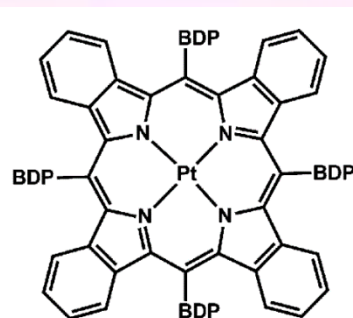
รูปที่ 5 Jablonski diagram

Harvey และคณะ [16] ได้สังเคราะห์ *B,B*-diporphyrinbenzyloxy-BODIPY dyes ใน %yields ที่สูง ซึ่งแสดงให้เห็นการ overlap ของสเปกตรัมระหว่าง donor เรืองแสง (BODIPY) และการดูดกลืนของตัวรับ (porphyrin) การย้อม BODIPY เป็น chromophore ที่ดีสำหรับ antenna และporphyrin



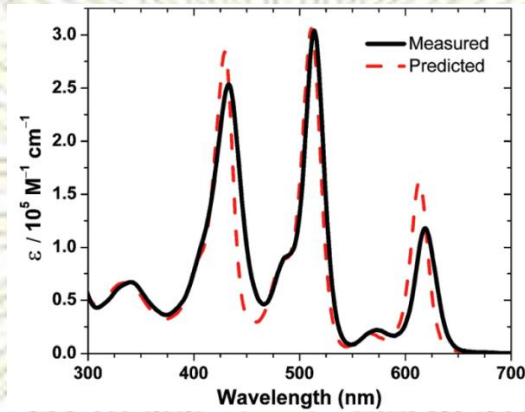
รูปที่ 6 โครงสร้างของ *B,B*-diporphyrinbenzyloxy-BODIPY dyes

ในปี 2011 Thompson และคณะ [17] ได้สังเคราะห์สารโดยนำ platinum benzoporphyrin มาต่อกับ BODIPY ( $\text{Pt}(\text{BDP})\text{TPBP}$ ) 4 ตัว ดังรูปที่ 7



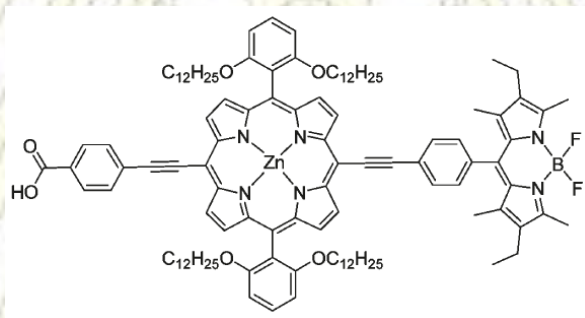
รูปที่ 7 โครงสร้างของ  $\text{Pt}(\text{BDP})\text{TPBP}$

สารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Pt}(\text{BDP-TPBP})$  มีค่า UV-vis spectrum ดังรูปที่ 8 การดูดกลืนสเปกตรัมของ Platinum benzoporphyrin จะแสดง S-band ที่ความยาวคลื่น 433 นาโนเมตร และแสดง Q-band ที่ความยาวคลื่น 619 นาโนเมตร ส่วน BODIPY มีค่าความยาวคลื่นสูงสุดที่ 514 นาโนเมตร



รูปที่ 8 UV-vis spectrum ของ  $\text{Pt}(\text{BDP-TPBP})$

Lee และ Hupp [18] ได้สังเคราะห์ zinc porphyrin-BODIPY dyes ดังรูปที่ 7 การเรืองแสงและการดูดกลืนแสงของสเปกตรัมมีการถ่ายเทพลังงานที่มีประสิทธิภาพจาก BODIPY ไปยัง zinc porphyrin



รูปที่ 9 โครงสร้างของ zinc porphyrin-BODIPY dyes

นอกจากนี้ zinc porphyrin-BODIPY ถูกนำไปใช้ใน dye-sensitized solar cell (DSSC) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้า เมื่อเทียบกับ zinc porphyrin ทำให้สามารถคาดการณ์ได้ว่าการเชื่อมกันระหว่าง porphyrin กับ aza-BODIPY จะทำให้สารประกอบที่มีการดูดกลืนแสง UV-VIS ในช่วงสเปกตรัมที่กว้างขึ้นโดยมีค่า molar absorptivity ที่ดี

#### 1.4 ประโยชน์ที่จะได้จากการวิจัย

ได้ aza-boron-dipyromethene (aza-BODIPY) ที่ต่อกับ porphyrin มีสมบัติเชิงแสง และสามารถนำไปใช้กับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงได้

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์

1. analytical balance (เครื่องชั่งวิเคราะห์น้ำหนัก) ของบริษัท METTLER TOLEDO
2. UV-visible spectrophotometer (ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์) ของบริษัท Hewlett Packard
3. NMR spectrometer (เครื่องเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรมิเตอร์)
4. rotary evaporator (เครื่องกลั่นระเหยสารสุญญากาศ) ของบริษัท BUCHI Rotavator R-200
5. ultraviolet lamp (เครื่องให้กำเนิดแสง ยูวี)
6. vacuum pump (เครื่องปั๊มสุญญากาศ)
7. TLC (แผ่นทีแอลซี)
8. filter paper (กระดาษกรอง)

#### 2.2 รายการสารเคมีที่ใช้

##### 2.2.1 สารเคมี

- |  |  |
|--|--|
| 1. 1-bromododecane ( $C_{12}H_{25}Br$ )                            | 11. potassium carbonate ( $K_2CO_3$ )        |
| 2. 4-bromoacetophenone ( $C_8H_7BrO$ )                             | 12. potassium hydroxide (KOH)                |
| 3. diisopropylethylamine ( $C_8H_{19}N$ )                          | 13. pyrrole ( $C_4H_5N$ )                    |
| 4. triphenylphosphine ( $(C_6H_5)_3P$ )                            | 14. nitromethane ( $CH_3NO_2$ )              |
| 5. 4-hydroxybenzaldehyde ( $C_7H_6O_2$ )                           | 15. silica gel ( $SiO_2$ )                   |
| 6. boron trifluoride diethyl etherate ( $BF_3C_4H_{10}O$ )         | 16. magnesium sulfate ( $MgSO_4$ )           |
| 7. trimethylsilylpropynal ( $C_6H_{10}OSi$ )                       | 17. zinc acetate ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ) |
| 8. ammonium acetate ( $C_2H_7NO_2$ )                               | 18. copper iodide (CuI)                      |
| 9. Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium ( $C_{51}H_{42}O_3Pd_2$ ) |  |
| 10. 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone ( $C_8Cl_2N_2O_2$ )  |  |

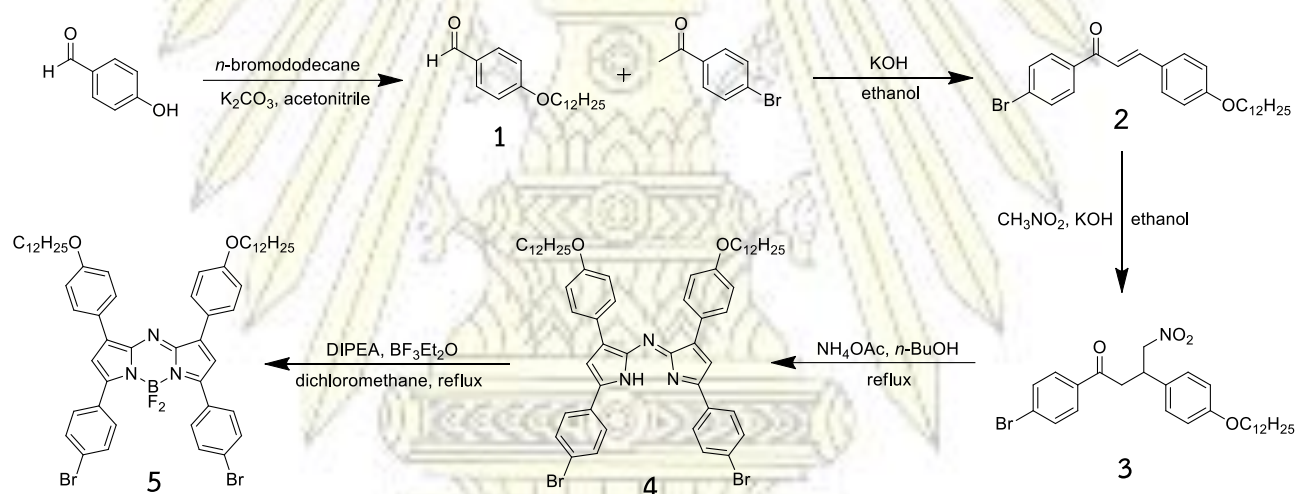
## 2.2.2 ตัวทำละลาย

1. acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN)
2. ethanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)
3. ethyl acetate (CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)
4. hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)
5. tetrabutylammonium fluoride (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NF
6. tetrahydrofuran (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)
7. chloroform (CHCl<sub>3</sub>)
8. 1-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH)
9. methanol (CH<sub>3</sub>OH)
10. dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)
12. toluene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

## 2.3 วิธีการทดลอง

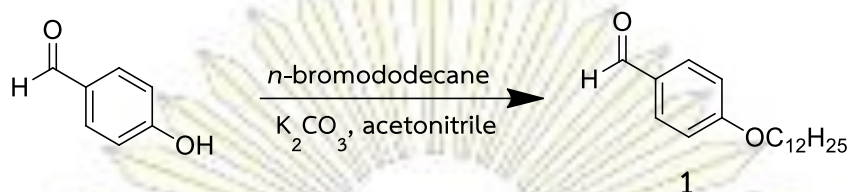
### 2.3.1 สังเคราะห์ BF<sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine

การสังเคราะห์สารนี้ จะมีการดำเนินการใน 5 ขั้นตอน ดังรูปที่ 10



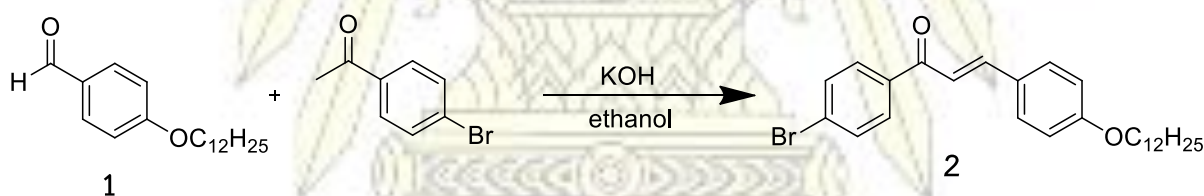
รูปที่ 10 การสังเคราะห์ BF<sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine

### 2.3.1.1 สังเคราะห์ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (1)



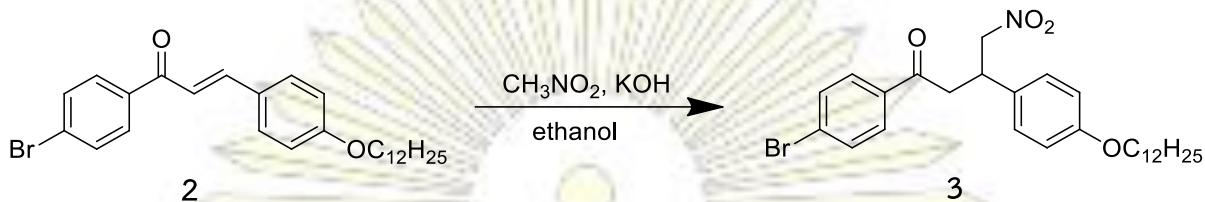
ซึ่ง 4-hydroxybenzaldehyde (1.2212 g, 10.0 mmol) และ potassium carbonate (2.073 g, 15.0 mmol) ในขวดก้นกลม จากนั้นใส่ acetonitrile 20 mL และเติม 1-bromododecane (3.6 mL, 15.0 mmol) นำไปตั้ง reflux เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำของผสมที่ได้มาสกัดด้วยเอทิลอะซิเตท (3x30 mL) ในกรวยแยก แยกสารโดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ไว้แล้วนำมาเติมแมกนีเซียมซัลเฟต เพื่อให้ได้สารที่มีแต่ชั้นสารอินทรีย์ จากนั้นนำสารที่ได้มากลั่นระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator แล้วทำให้สารที่ได้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการทำ silica-gel column chromatography (hexane/ethyl acetate (4:1)) แล้วนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator จะได้ผลิตภัณฑ์ (1) (2.7302 g, 94%) เป็นของแข็งสีขาว  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.90 (s, 1H), 7.85 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.01 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 4.06 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 1.89 - 1.77 (m, 2H), 1.54 - 1.20 (m, 18H), 0.90 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H).

### 2.3.1.2 สังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one (2)



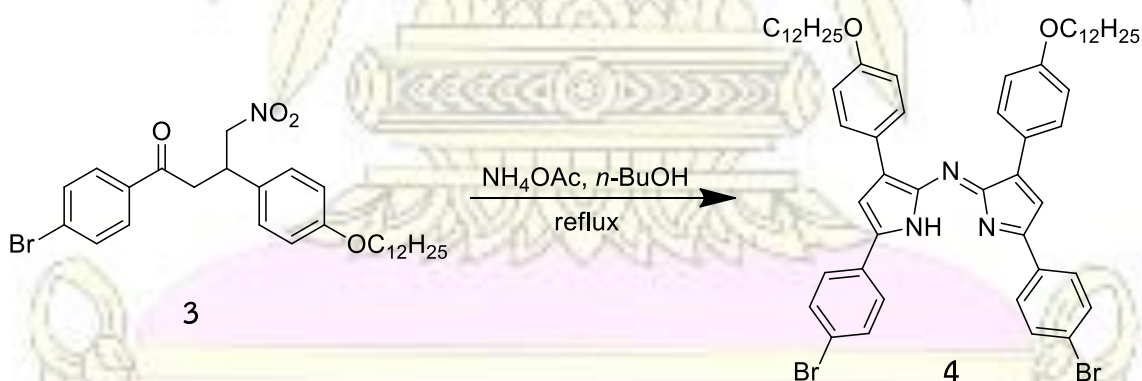
ซึ่ง 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (1) (2.9044 g, 10 mmol) และ 4-bromoacetophenone (2.9858 mL, 15.0 mmol) ในขวดก้นกลม เติมเอทานอล 10 mL และเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (0.0393 g, 0.7 mmol) ใน 1 mL deionized water ในขวดก้นกลม จากนั้นคนของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองสารด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และล้างสารด้วยเอทานอล จากนั้นทำให้สารบริสุทธิ์ขึ้นด้วยวิธี recrystallization ด้วยเอทานอล กรองผลึกที่ได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ จะได้ผลิตภัณฑ์ (2) (4.0547 g, 86%) เป็นผลึกของแข็งสีเหลือง  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.03 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 7.81 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 7.62 (d, 2H), 7.52 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.43 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 6.95 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 4.03 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.88 - 1.77 (m, 2H), 1.53 - 1.20 (m, 18H), 0.91 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H).

### 2.3.1.3 สังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one (3)



ซึ่ง 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one (**2**) (4.7148 g, 10.0 mmol) ในขวดก้นกลม เติมไนโตรมีเทน (15 mL, 200 mmol) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (0.6733 g, 12 mmol) ละลายในเอทานอล 15 mL นำไปตั้ง reflux เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตั้งให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator ละลายสารที่ได้ด้วยเอทิลอะซิเตท และสกัดด้วย deionized water (3x30 mL) ในกรวยแยก แยกสารโดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ไว้แล้วนำมาเติมแมกนีเซียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำ จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator จะได้ผลิตภัณฑ์ (**3**) (3.9255 g, 76%) เป็นของเหลวสีเหลืองน้ำตาล  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.94 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.48 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.20 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 6.87 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 4.74 (ddd,  $J = 20.2, 12.3, 7.3$  Hz, 2H), 4.24 - 4.12 (m, 1H), 3.93 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 3.51 - 3.37 (m, 2H), 1.83 - 1.72 (m, 2H), 1.51 - 1.19 (m, 18H), 0.91 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H).

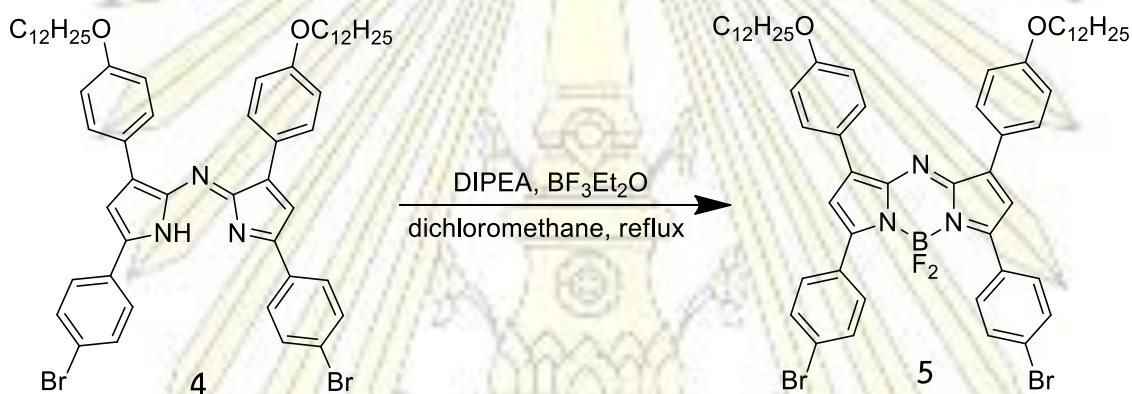
### 2.3.1.4 สังเคราะห์ 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (4)



ซึ่ง 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one (**3**) (1.0330 g, 2.0 mmol) และแอมโมเนียมอะซิเตท (5.3958 g, 70.0 mmol) ละลายในบิวทานอล 50 mL ในขวดก้นกลม นำไปตั้ง reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตั้งให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลาย

ด้วยเครื่อง rotary evaporator ทำให้สารที่ได้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการทำ silica-gel column chromatography (hexane/ dichloromethane (2:1)) แล้วนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator จะได้ผลิตภัณฑ์ (4) (0.7222 g, 37%) เป็นของแข็งสีน้ำเงินเข้ม  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.02 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.94 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 7.52 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.95 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 4.03 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 1.83 (dd,  $J$  = 14.5, 6.8 Hz, 2H), 1.38 (d,  $J$  = 89.7 Hz, 18H), 0.88 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 3H).

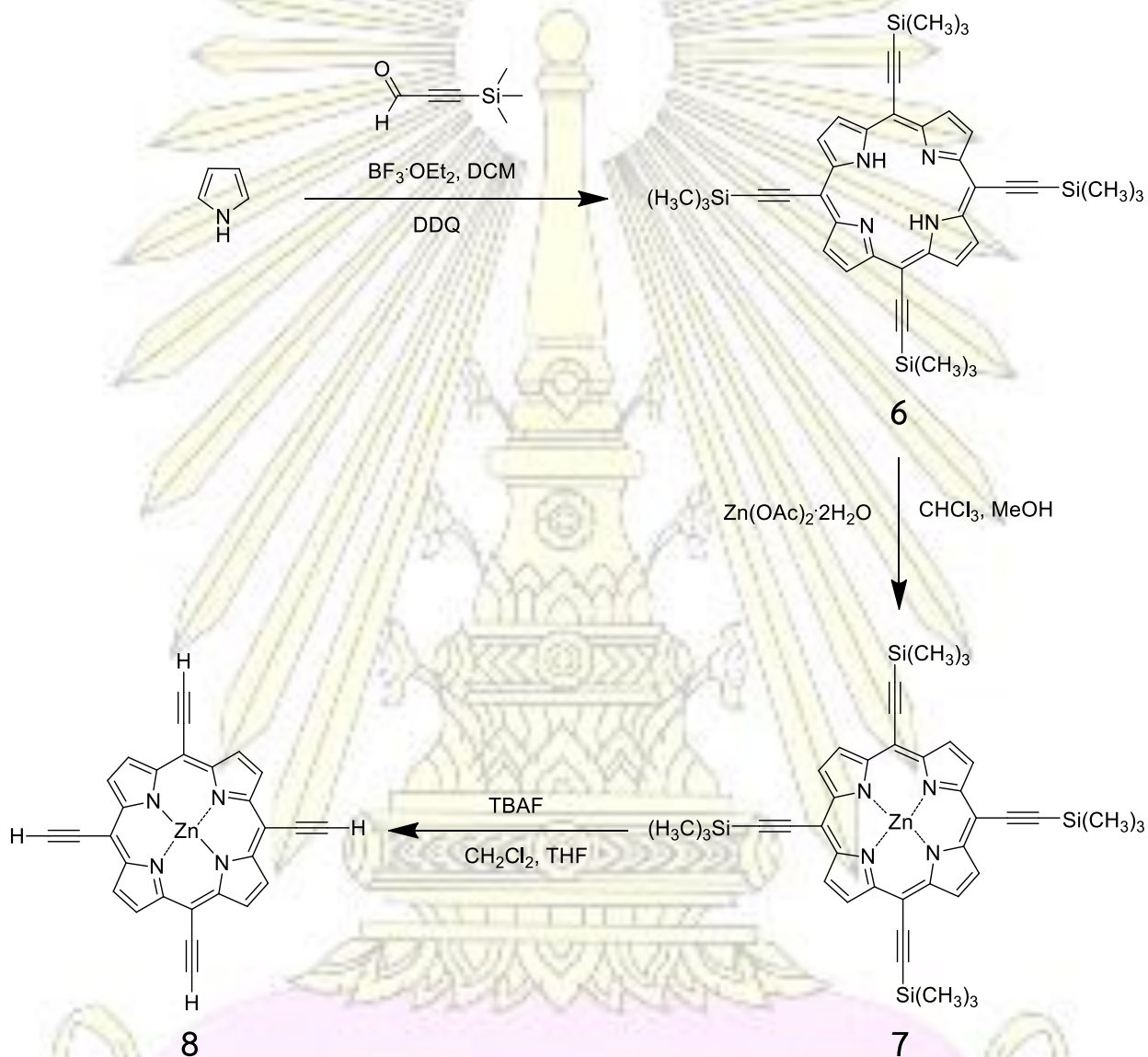
### 2.3.1.5 สังเคราะห์ $\text{BF}_2$ chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (5)



ซึ่ง 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (4) (0.202 g, 0.2 mmol) ในขวดก้นกลม ใส่ตัวทำละลาย dry dichloromethane 30 mL เติม diisopropylethylamine (0.35 mL, 2.0 mmol) และ boron trifluoride diethyl etherate (0.37 mL, 3.0 mmol) จากนั้นคนของผสมภายใต้ nitrogen gas เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator ทำให้สารที่ได้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการทำ silica-gel column chromatography โดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย นำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator จะได้ผลิตภัณฑ์ (5) (0.1658 g, 81%) เป็นของแข็งสีน้ำเงินเข้ม UV/vis (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  = 668 nm.  $^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.12 - 8.01 (m, 4H), 7.49 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 3H), 6.98 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 6.90 (s, 1H), 4.04 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 1.88 - 1.77 (m, 2H), 1.58 - 1.17 (m, 18H), 0.88 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 3H).

### 2.3.2 สังเคราะห์ [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II)

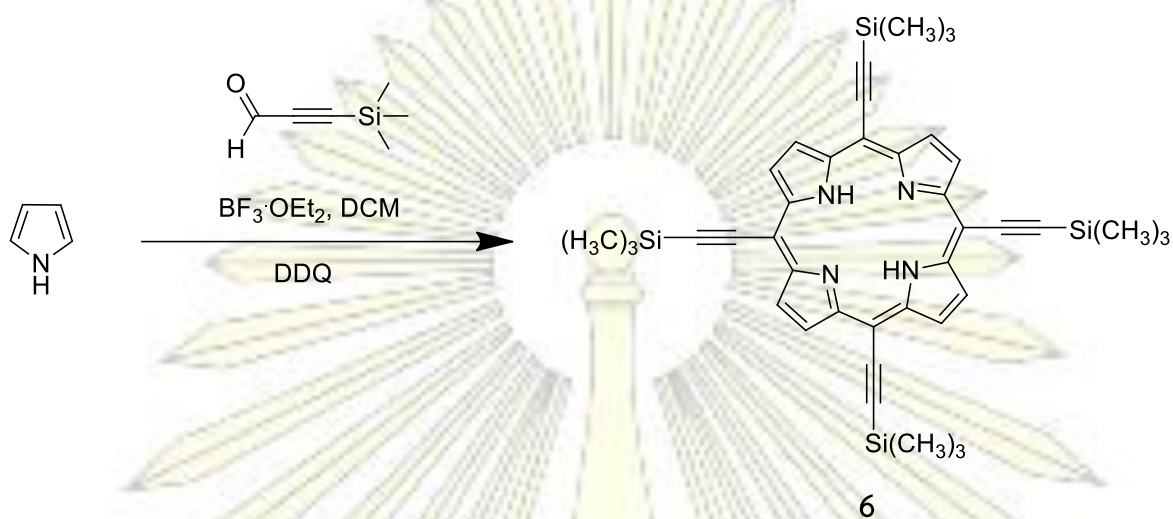
การสังเคราะห์ [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II) ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 9 โดยเริ่มจากทำปฏิกิริยาของ pyrrole กับ 3-trimethylsilylpropynal จากนั้นใช้ zinc (II) acetate เข้าทำปฏิกิริยา ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยา desilylation



รูปที่ 11 การสังเคราะห์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II)

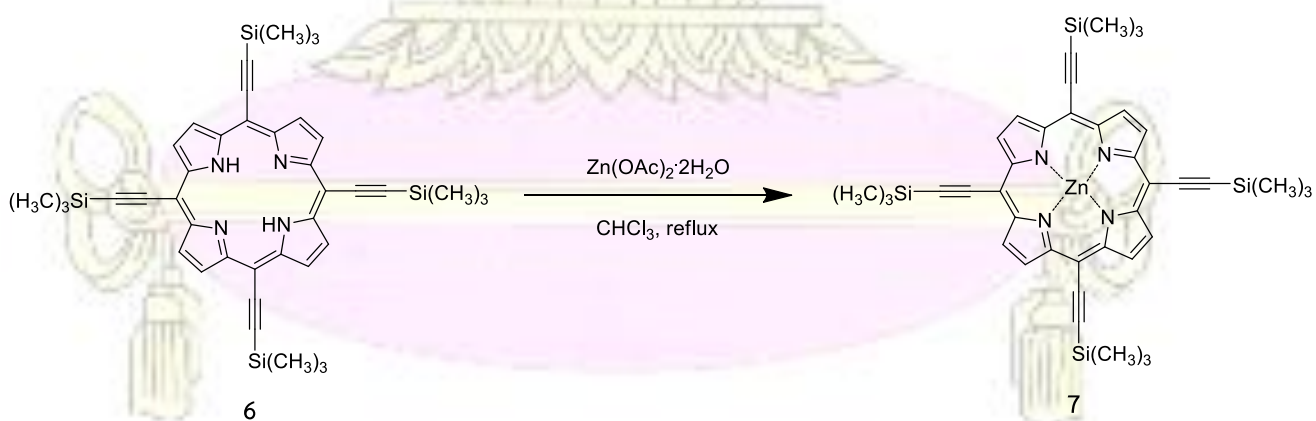


### 2.3.2.1 สังเคราะห์ 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin (6)



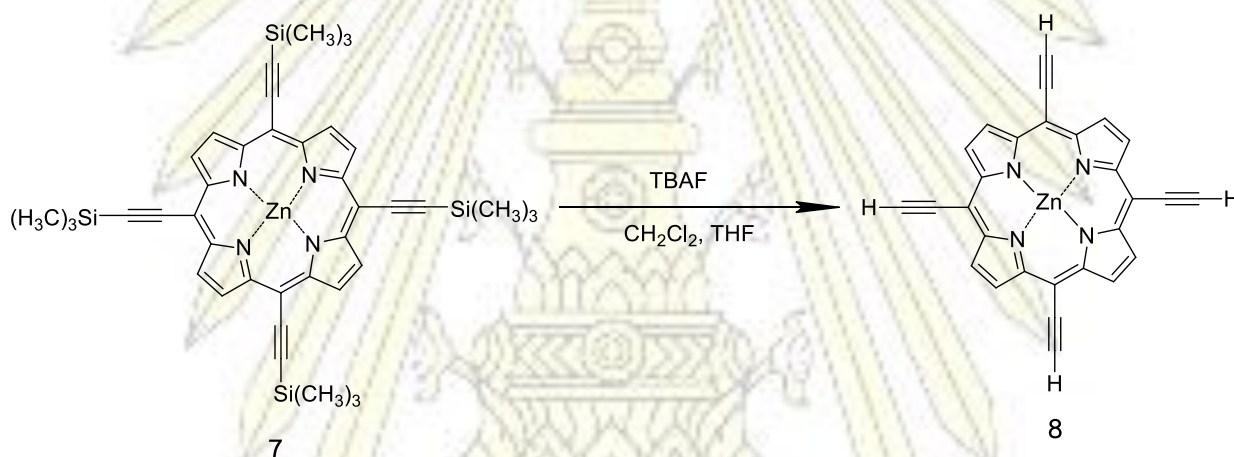
เตรียม dry dichloromethane 250 mL คนสารภายใต้ nitrogen gas ที่อุณหภูมิ  $-78^\circ\text{C}$  จากนั้นเติม pyrrole (175  $\mu\text{L}$ , 2.5 mmol) และเติม 3-trimethylsilylpropynal (370  $\mu\text{L}$ , 2.5 mmol) ที่ละลายในไดคลอโรมีเทน จากนั้นค่อยๆ เติม boron trifluoride diethyl etherate (40  $\mu\text{L}$ , 325  $\mu\text{mol}$ ) ในสารผสม คนของผสมทิ้งไว้ข้ามคืนและปล่อยให้อุณหภูมิกลับสู่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติม 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, DDQ (570 mg, 2.5 mmol) ลงไปในสารผสม จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator ทำให้สารที่ได้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการทำ silica-gel column chromatography โดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย จะได้ผลิตภัณฑ์ (6) (65.8 mg, 15%) เป็นของแข็งสีขาวเข้ม  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.10 (s, 8H), 1.25 (s, 36H).

### 2.3.2.2 สังเคราะห์ [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II) (7)



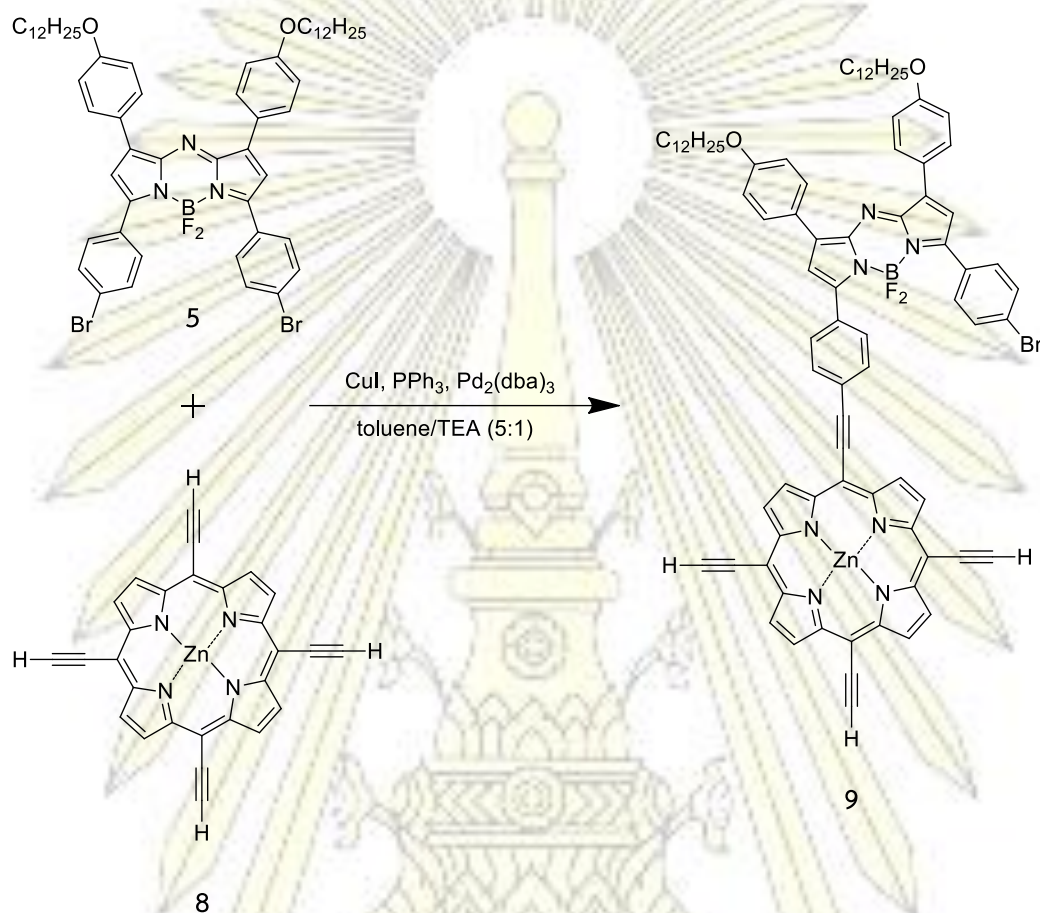
ซึ่ง 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin (**6**) (68.5 mg, 0.095 mmol) ในขวดก้นกลม ใส่ตัวทำละลาย chloroform 10 mL และ methanol 3 mL จากนั้นเติม zinc acetate (188 mg, 0.885 mmol) คนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator และสกัดด้วย deionized water (3x30 mL) ในกรวยแยก แยกสารโดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ไว้ แล้วนำมาเติมแมกนีเซียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำ จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator ทำให้สารที่ได้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการทำ silica-gel column chromatography โดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย นำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator จะได้ผลิตภัณฑ์ (**7**) (56.0 mg, 77%) เป็นของแข็งสีขาว  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.19 (s, 8H), 1.18 (s, 36H).

### 2.3.2.3 สังเคราะห์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**8**)



ซึ่ง [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II) (**7**) (45.2 mg, 0.059 mmol) ในขวดก้นกลม ใส่ตัวทำละลาย dichloromethane 6.8 mL และ tetrahydrofuran, THF 3.4 mL จากนั้นเติม tetrabutylammonium fluoride, TBAF (0.36 mL, 1M in THF) คนสารภายใต้ nitrogen gas เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติม deionized water 4.55 mL จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator กรองสารด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และล้างสารด้วย deionized water จะได้ผลิตภัณฑ์ (**8**) (19.1 mg, 55%) เป็นของแข็งสีขาวเข้ม UV/vis (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 452, 597, 642 \text{ nm}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.98 (s, 8H), 5.02 (s, 4H).

2.3.3 สังเคราะห์ BF<sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**9**)



ซึ่ BF<sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (**5**) (0.104 g, 0.102 mmol), [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**8**) (40 mg, 0.085 mmol, CuI (8.1 mg, 0.043 mmol) และ triphenylphosphine (22.3 mg, 0.085 mmol) ในขวดก้นกลม เติมตัวทำละลาย TEA/toluene (1:5 v/v) 10 mL คนสารภายใต้ nitrogen gas จากนั้นเติม Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (19.5 mg, 0.021 mmol) คนของผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator ทำให้สารที่ได้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการทำ silica-gel column chromatography โดยใช้ไดคลอโรมีเทน/เมทานอล (95:5 v/v) เป็นตัวทำละลาย จะได้ผลิตภัณฑ์ (**9**) เป็นของแข็งสีน้ำเงิน

## 2.3.4 การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน

### 2.3.2.1 นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (NMR spectroscopy)

การยืนยันโครงสร้างโดยใช้เทคนิค  $^1\text{H}$  NMR ซึ่งเป็นเทคนิคพื้นฐานในการวิเคราะห์จำนวนโปรตอนที่มีอยู่ในโครงสร้าง ตัวทำละลายที่ใช้คือ ดิวทีเรต คอโรฟอร์ม ( $\text{CDCl}_3$ ) ที่ความถี่ 400 MHz

## 2.3.5 การศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อน

### 2.3.3.1 ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-visible spectroscopy)

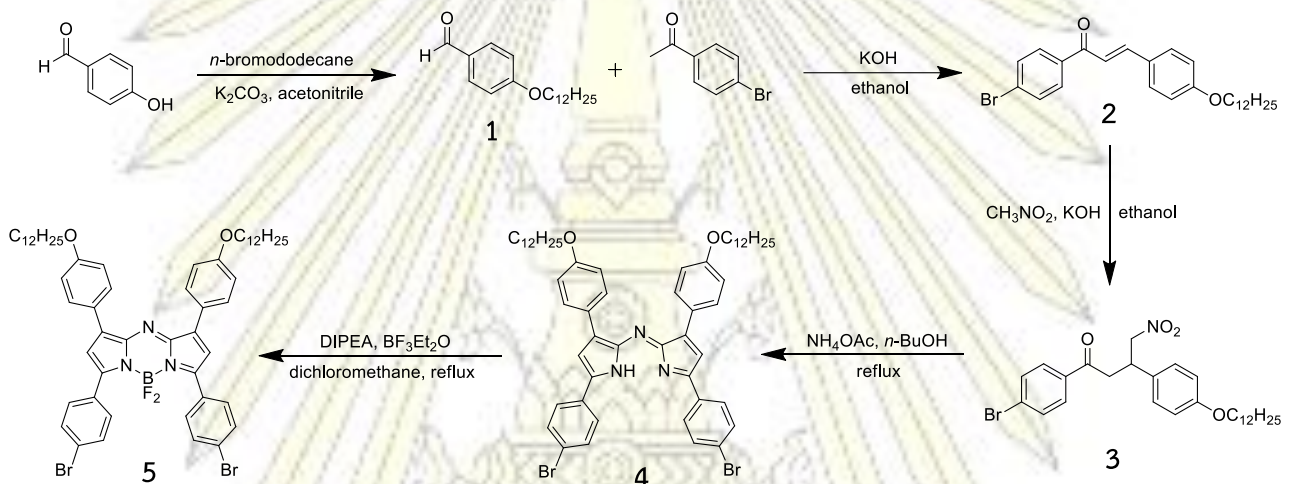
วัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 400-700 nm เทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า Spectrum

### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 3.1 การสังเคราะห์ BF<sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine

การสังเคราะห์ BF<sub>2</sub> chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine สังเคราะห์จาก 4-hydroxybenzaldehyde ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตามที่ได้แสดงในรูปที่ 10



##### 3.1.1 การสังเคราะห์ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde

ในการสังเคราะห์ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (1) สังเคราะห์จาก 4-hydroxybenzaldehyde และ 1-bromododecane ใน acetonitrile โดยมี potassium carbonate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำไป reflux เป็นเวลา 6 ชั่วโมง สารที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography (hexane/ethyl acetate (4:1)) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (1) ในปริมาณ 94% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค <sup>1</sup>H NMR spectroscopy

<sup>1</sup>H NMR spectrum แสดงค่าสัญญาณของโปรตอนบนหมู่แอลดีไฮด์ที่ δ 9.90 ppm เป็นแบบ singlet ต่อมาพบ 2 สัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติก โดยสัญญาณแรกจะอยู่ที่ δ 7.85 ppm เป็น doublet ของโปรตอนที่อยู่ติดกับสารกลุ่มแอลดีไฮด์ ส่วนสัญญาณที่สองอยู่ที่ δ 7.01 ppm เป็น doublet ของโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่แอลคอกซี นอกจากนี้ยังพบสัญญาณของโปรตอนจาก dodecyloxy ที่ δ 4.06, 1.89 – 1.77, 1.54 – 1.20 และ 0.90 ppm (รูปที่ A-1, ภาคผนวก)

### 3.1.2 การสังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one

ในการสังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one (**2**) สังเคราะห์จาก 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (**1**) และ acetophenone ใน ethanol เติมด้วย potassium hydroxide ที่ละลายใน deionized water คนของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารจะนำมาทำการ recrystallization ด้วย ethanol พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one (**2**) ในปริมาณ 86% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy

$^1\text{H}$  NMR spectrum จะพบสัญญาณ 4 สัญญาณของโปรตอนที่อยู่บนวงอะโรมาติกในช่วง  $\delta$  6.95 ถึง 8.03 ppm พบสัญญาณโปรตอนของหมู่แอลคีนที่  $\delta$  7.43 และ 7.81 ppm นอกจากนั้นยังพบสัญญาณของโปรตอนจาก dodecyloxy ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกันกับ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (**1**) (รูปที่ A-2, ภาคผนวก)

### 3.1.3 การสังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one

ในการสังเคราะห์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one (**3**) สังเคราะห์จาก 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one (**2**) และ nitromethane โดยจะนำไปตั้ง reflux เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one (**3**) ในปริมาณ 76% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy

$^1\text{H}$  NMR spectrum จะพบสัญญาณ 4 สัญญาณของโปรตอนที่อยู่บนวงอะโรมาติกในช่วง  $\delta$  6.87 ถึง 7.94 ppm พบสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลีน (ตำแหน่ง e, h) ที่  $\delta$  4.74 และ 3.44 ppm ตามลำดับ นอกจากนั้นยังพบสัญญาณของโปรตอนจาก dodecyloxy ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกันกับ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (**1**) (รูปที่ A-3, ภาคผนวก)

### 3.1.4 การสังเคราะห์ 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine

ในการสังเคราะห์ 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (**4**) สังเคราะห์จาก 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one (**3**) และ ammonium acetate ใน 1-butanol นำไปตั้ง reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography (hexane/ dichloromethane (2:1)) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-

bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (4) ในปริมาณ 37% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy

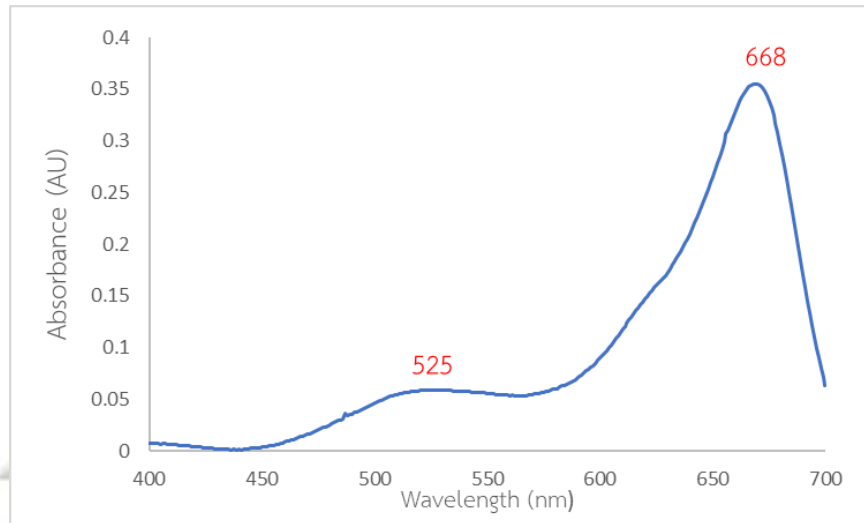
$^1\text{H}$  NMR spectrum จะพบสัญญาณ 4 สัญญาณของโปรตอนที่อยู่บนวงอะโรมาติกในช่วง  $\delta$  6.98 ถึง 8.02 ppm เนื่องจากโครงสร้างของ aza-dipyrromethane มีความสมมาตรทำให้สัญญาณ NMR ของโปรตอนในตำแหน่งเดียวกันมีค่าเท่ากัน สัญญาณของโปรตอนใน aza-dipyrromethane (ตำแหน่ง d) พบว่าเป็น singlet ที่  $\delta$  7.10 ppm นอกจากนั้นยังพบสัญญาณของโปรตอนจาก dodecyloxy ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกันกับ 4-(dodecyloxy) benzaldehyde (1) (รูปที่ A-4, ภาคผนวก)

### 3.1.5 การสังเคราะห์ $\text{BF}_2$ chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine

ในการสังเคราะห์  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (5) สังเคราะห์จาก 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (4), boron trifluoride diethyl etherate และ diisopropylethylamine (DIPEA) ใน dry dichloromethane คนของผสมภายใต้ nitrogen gas เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography (dichloromethane) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (5) ในปริมาณ 81% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy

$^1\text{H}$  NMR spectrum จะแสดงสัญญาณของโปรตอนที่มีความใกล้เคียงกันกับ 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (4) นอกจากนั้นยังพบสัญญาณของโปรตอนจาก dodecyloxy ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกันกับ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (1) (รูปที่ A-5, ภาคผนวก)

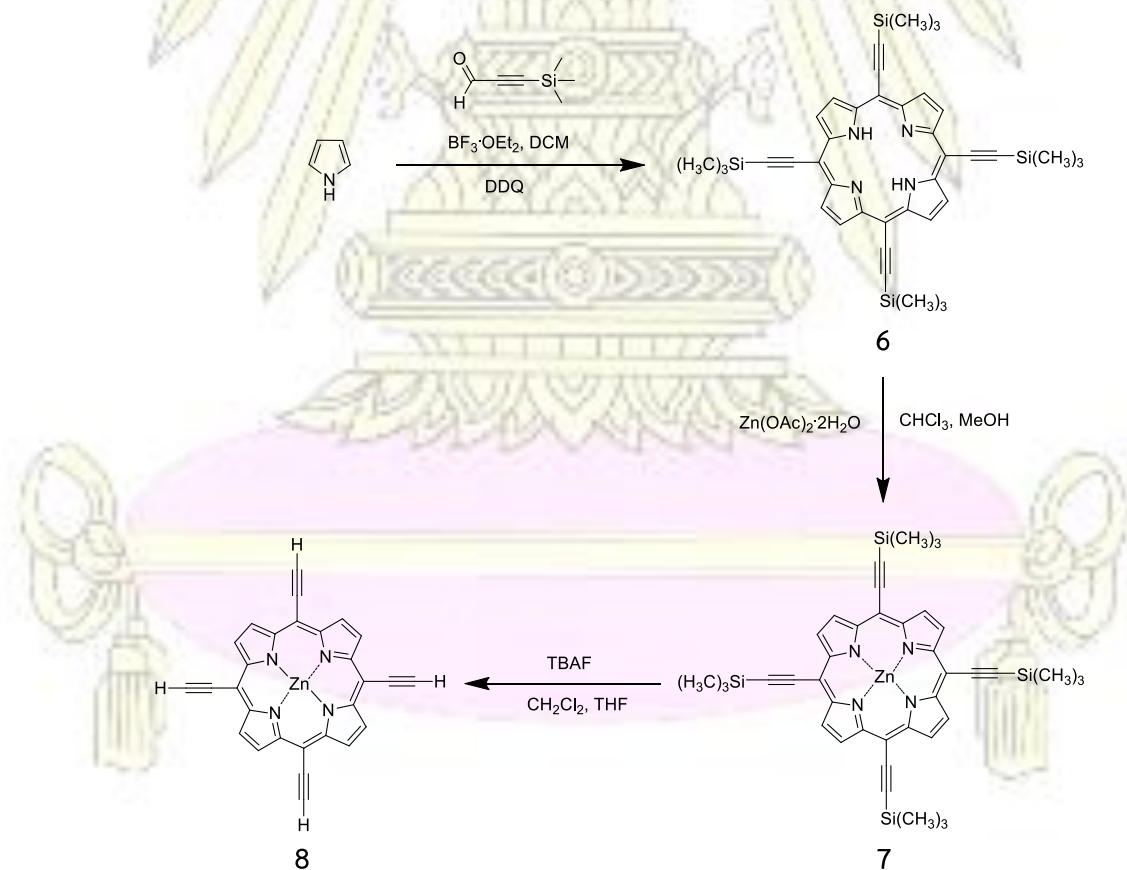
เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์โดยวิธี UV-visible spectroscopy โดยใช้ Hexane เป็นตัวทำละลาย กราฟแสดงดังรูปที่ 10 พบว่ามีค่าการดูดกลืนของ  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (5) มีค่าการดูดกลืนแสงที่ดีที่ความยาวคลื่น 668 นาโนเมตร มีค่า molar absorptivity ( $\epsilon$ ) เท่ากับ  $35545 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  และดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 525 นาโนเมตร เมตร ซึ่งมีค่า molar absorptivity ( $\epsilon$ ) เท่ากับ  $5881 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 12 UV-visible spectrum ของ  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine

### 3.2 การสังเคราะห์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II)

การสังเคราะห์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) สังเคราะห์จาก pyrrole ซึ่งขั้นตอนในการสังเคราะห์มี 3 ขั้นตอนตามที่ได้ตั้งแสดงในรูปที่ 11





### 3.2.1 การสังเคราะห์ 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin

ในการสังเคราะห์ 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin (6) สังเคราะห์จาก pyrrole และ 3-trimethylsilylpropynal โดยมี  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คนสารภายใต้ nitrogen gas ที่อุณหภูมิ  $-78^\circ\text{C}$  คนของผสมทิ้งไว้ข้ามคืน และปล่อยให้อุณหภูมิลกลับสู่อุณหภูมิห้อง สารที่ได้ถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography (dichloromethane) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin (6) ในปริมาณ 15% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (รูปที่ A-6, ภาคผนวก)

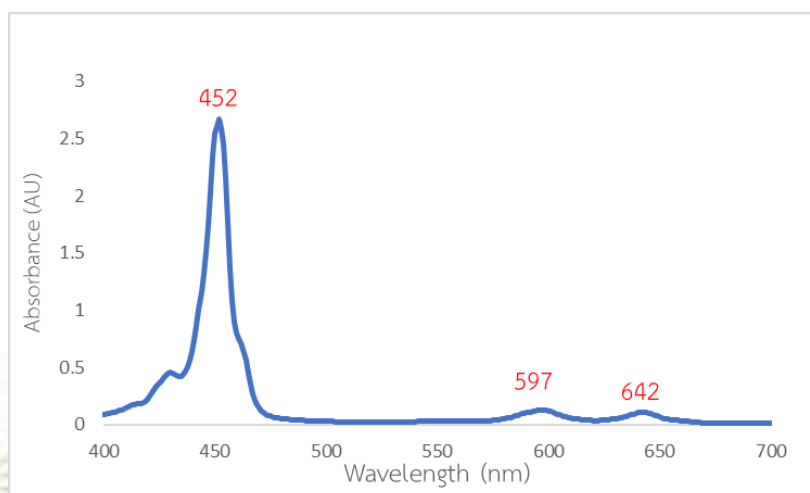
### 3.2.2 การสังเคราะห์ [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II)

ในการสังเคราะห์ [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II) (7) สังเคราะห์จาก 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin (6) และ  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ใน methanol และ chloroform นำสารที่ได้สกัดด้วย deionized water สารที่ได้ถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography (dichloromethane) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II) (7) ในปริมาณ 77% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (รูปที่ A-7, ภาคผนวก)

### 3.2.3 การสังเคราะห์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II)

ในการสังเคราะห์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (8) สังเคราะห์จาก [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II) (7) และ tetrabutylammonium fluoride, TBAF ใน tetrahydrofuran, THF คนสารภายใต้ nitrogen gas เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (8) ในปริมาณ 55% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (รูปที่ A-8, ภาคผนวก)

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์โดยวิธี UV-visible spectroscopy โดยใช้ THF เป็นตัวทำละลาย กราฟแสดงดังรูปที่ 11 พบว่ามีค่าการดูดกลืนของ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (8) มีค่าการดูดกลืนแสงที่ดีที่ความยาวคลื่น 452 นาโนเมตร มีค่า molar absorptivity ( $\epsilon$ ) เท่ากับ  $26647 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  และมีค่าการดูดกลืนแสงต่ำที่ความยาวคลื่น 597 นาโนเมตร มีค่า molar absorptivity ( $\epsilon$ ) เท่ากับ  $1247 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  และ 642 นาโนเมตร มีค่า molar absorptivity ( $\epsilon$ ) เท่ากับ  $1072 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$



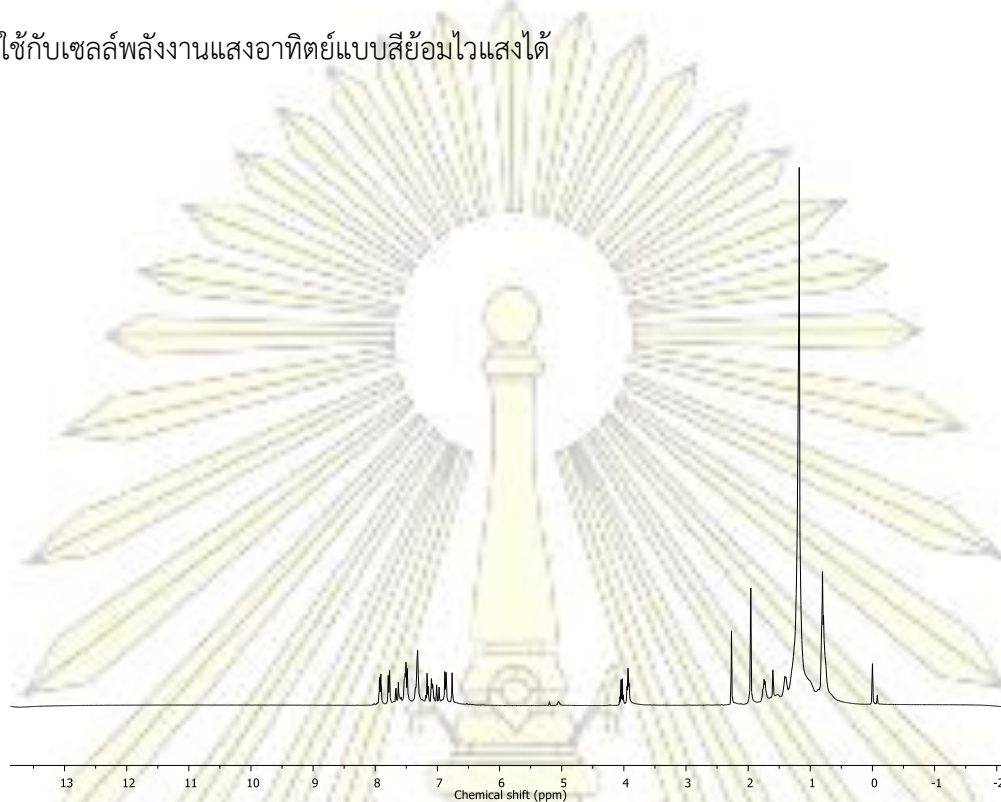
รูปที่ 13 UV-visible spectrum ของ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**8**)

### 3.3 การสังเคราะห์ $\text{BF}_2$ chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II)

ในการสังเคราะห์  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10, 15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**9**) สังเคราะห์จาก  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (**5**) และ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**8**) โดยใช้ตัว aza-BODIPY 1.2 equivalent ต่อกับ porphyrin 1 equivalent สารที่ได้ถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography (dichloromethane/methanol(95:5 v/v)) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**9**) เป็นสารสีน้ำเงิน

$^1\text{H}$  NMR spectrum ของ  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10, 15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**9**) พบว่าพิกที่ปรากฏมีแค่พิกของ  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine ไม่พบพิกของ [5,10, 15,20-ethynylporphinato] zinc(II) ดังแสดงในรูปที่ 12 ซึ่งจากสถานะการทดลองที่ได้ทดลองไปพบว่าไม่เกิดผลิตภัณฑ์ อาจเกิดจาก conditions ที่ใช้ไม่เหมาะสมและยังมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอ ที่จะสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้ หากมีโอกาสในภายภาคหน้า

ควรทำการทดลองในสถานะที่มีประสิทธิภาพและมีความเหมาะสมที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงได้



รูปที่ 14  $^1\text{H}$  NMR spectrum ของ  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (9)

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (**5**) ถูกสังเคราะห์ผ่านขั้นตอน 5 ขั้นตอน (81 %yield) สารสามารถดูดกลืนแสงได้ดีที่ความยาวคลื่น 668 นาโนเมตร [5,10,15,20-Ethynylporphinato] zinc(II) (**8**) ผ่านการสังเคราะห์มา 3 ขั้นตอน (55 %yield) สารสามารถดูดกลืนแสงได้ดีที่ความยาวคลื่น 452 นาโนเมตร และมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 597 และ 642 นาโนเมตร การสังเคราะห์  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine – [5,10, 15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (**9**) ขณะนี้อยู่ในขั้นปรับปรุง conditions หากสามารถสังเคราะห์ให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้จะสามารถนำไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงได้

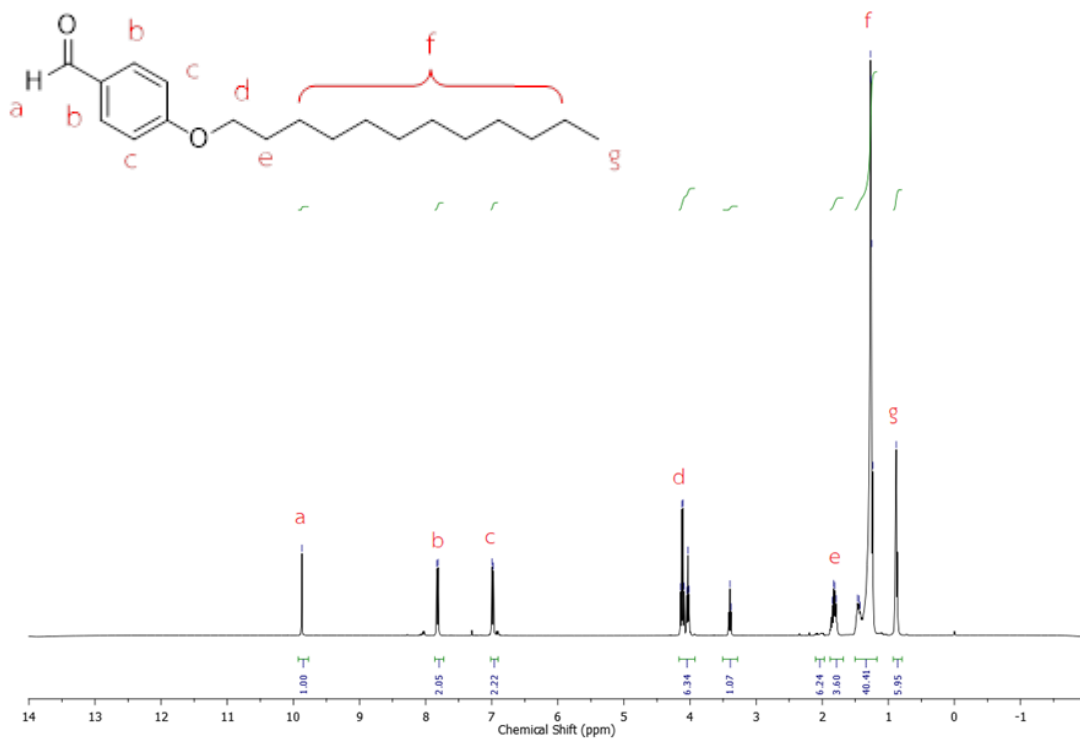
## เอกสารอ้างอิง

1. Zhou, H.; Wu, L.; Gao, Y.; and Ma, T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2011**, *219*, 188-194.
2. Polo A. S.; Yukie M. I. N. Blue sensitizers for cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2006**, *13*, 1936-1944.
3. Funaki T.; Yanagida M.; Onozawa-Homatsuzaki N.; Kasuga K.; Kawanishi Y.; Sugihara H. A 2-quinoline carboxylate-substituted ruthenium(II) complex as a new type of sensitizer for dye sensitized solar cell. *Inorganica. Chimica. Acta*, **2008**, *365*, 2519-2522.
4. Lagref J.-J.; Nazeeruddin Md. K.; Grätzel M. Artificial photosynthesis based on dye-sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, solar cells. *Inorganica. Chimica. Acta*, **2008**, *361*, 735-745.
5. Suman P.; Xiaohui J.; Wujian M. Electrogenerated Chemiluminescence (ECL) Quenching of the Ru(bpy)<sup>32+</sup>/TPPrA System by the Explosive TNT. *Electrochimica. Acta*, **2015**, *180*, 196-201.
6. Niu, S. L.; Massif, C.; Ulrich, G.; Renard, P. Y.; Romieu, A.; Ziessel, R. Water-soluble red-emitting distyryl- borondipyrromethene(BODIPY) dyes for biolabeling. *Chem. Eur. J*, **2012**, *18*, 7229-7242.
7. Toshiyuki, K.; Shuhe, Y.; Hiroki, F.; Kouichi, O. Near-infrared BODIPY dyes modulated with spirofluorene moieties. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 3105-3110.
8. Zhang, X.; Yu, H.; Xiao, Y. Replacing Phenyl Ring with Thiophene: An Approach to Longer Wavelength Aza-dipyrromethene Boron Difluoride (Aza-BODIPY) Dyes. *J. Org. Chem*, **2012**, *77*, 669-673.
9. Gouterman, M. Spectra of porphyrins. *J. Mol. Spectrosc*, **1961**, *6*, 138-163.
10. Gust, D.; Moore, T.A. and Moore, A.L., Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Acc. Chem. Res*, **2001**, *34*, 40-48.
11. Ochsner, M. Photophysical and photobiological processes in the photodynamic therapy of tumours. *J. Photochem. Photobiol. B*, **1997**, *39*, 1-18.

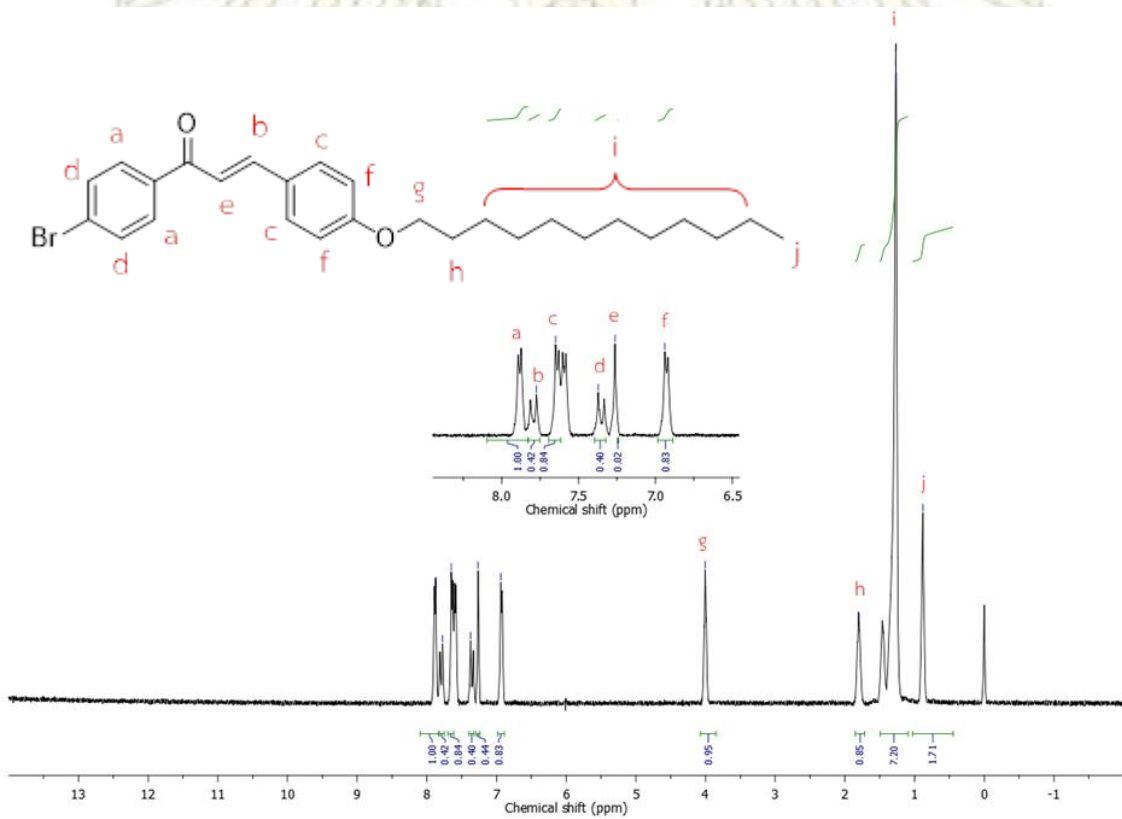
12. Chou, J.H.; Kosal, M.E.; Nalwa, H.S.; Rakow, N.A. and Suslick, K.S., Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry. *The Porphyrin Handbook, Academic Press, New York, 2000*, 43-141.
13. Pavinatto, F.J.; Gameiro, A.F.; Hidalgo, Jr.; A.A., Dinelli, L.R.; Romualdo, L.L.; Batista, A.A.; Barbosa Neto, N.M.; Ferreira, M. and Oliveira, Jr., O.N. Langmuir and Langmuir–Blodgett (LB) films of tetrapyrridyl metalloporphyrins. *Appl. Surf. Sci*, **2008**, *254*, 5946–5952.
14. Sargsyan, G.; MacLeod, B.L.; Tohgha, U. and Balaz, M. Sequence and linker dependent chiral dimerization of DNA porphyrin conjugates. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 2093-2099.
15. Lazarides, T.; et al. Promising Fast Energy Transfer System via an Easy Synthesis: Bodipy–Porphyrin Dyads Connected via a Cyanuric Chloride Bridge, Their Synthesis, and Electrochemical and Photophysical Investigations. *InOrg. Chem*, **2011**, *50*, 8926-8936.
16. Brizet, B.; et al. B,B-Diporphyrinbenzyloxy-BODIPY dyes: synthesis and antenna effect. *J. Org. Chem*, **2012**, *77*, 3646-50.
17. Whited, M.T.; et al. Singlet and Triplet Excitation Management in a Bichromophoric Near-Infrared-Phosphorescent BODIPY-Benzoporphyrin Platinum Complex. *J. Am. Chem. Soc*, **2011**, *133*, 88-96.
18. Lee, C.Y. and Hupp, J.T. Dye Sensitized Solar Cells: TiO<sub>2</sub> Sensitization with a Bodipy-Porphyrin Antenna System. *Langmuir*, **2010**, *26*, 3760-3765.



ภาคผนวก

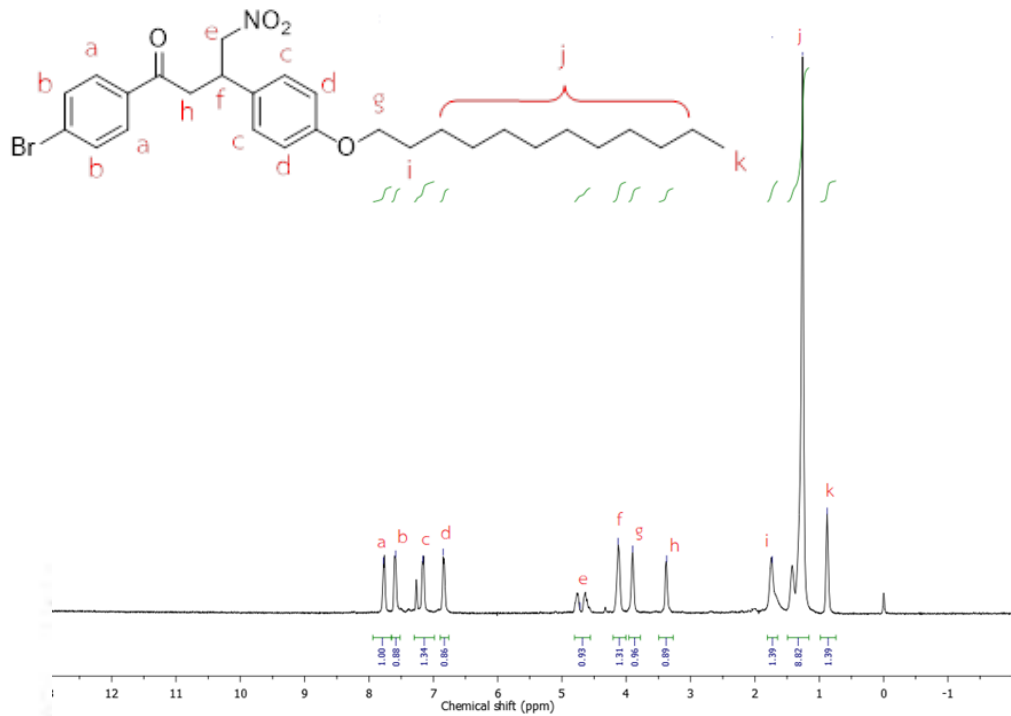


รูปที่ A-1 <sup>1</sup>H NMR spectrum ของ 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (1)

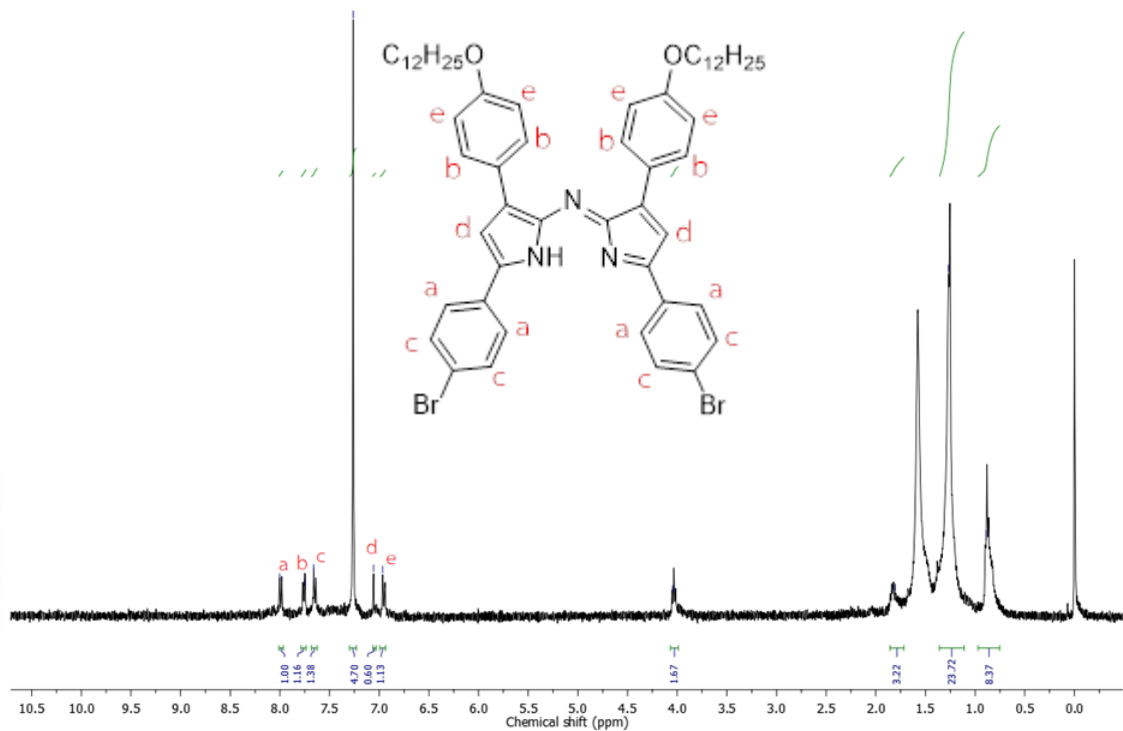


รูปที่ A-2 <sup>1</sup>H NMR spectrum ของ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)prop-2-en-1-one (2)

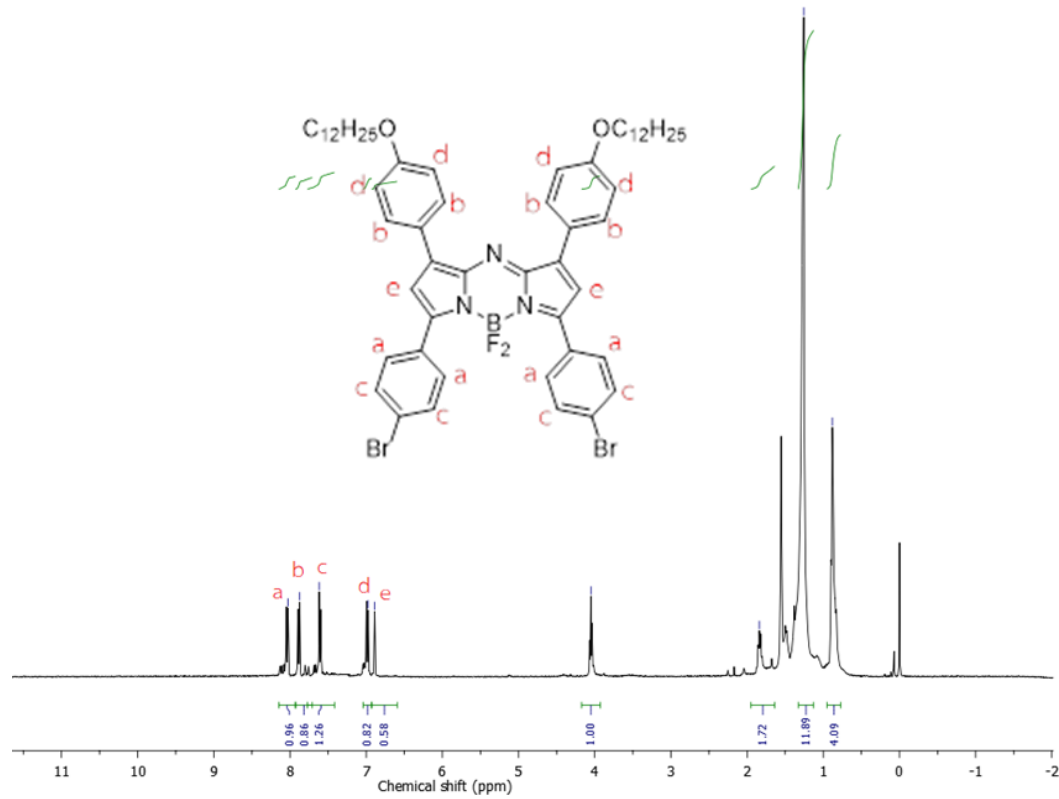




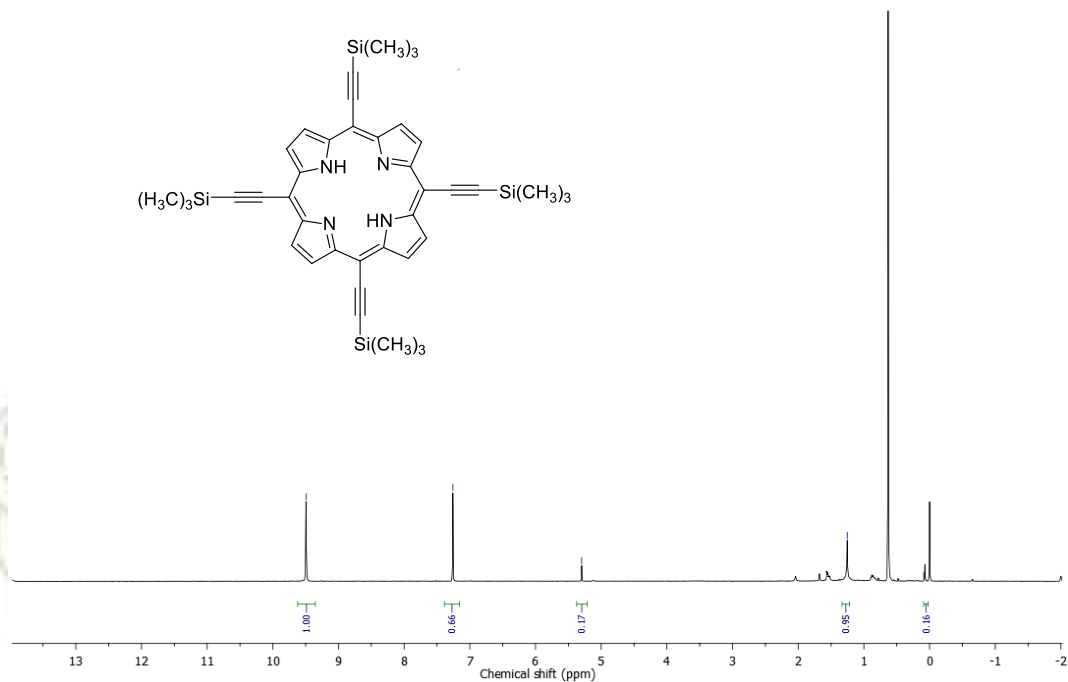
รูปที่ A-3  $^1\text{H}$  NMR spectrum ของ 1-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-4-nitrobutan-1-one (3)



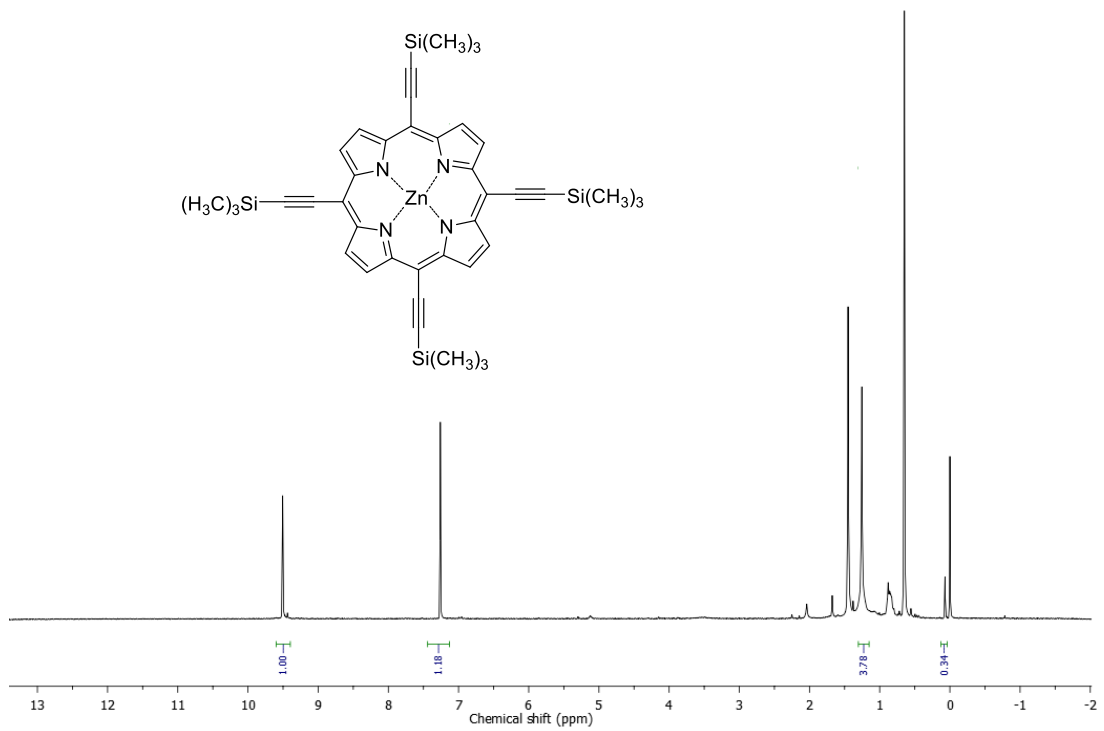
รูปที่ A-4  $^1\text{H}$  NMR spectrum ของ 5-(4-bromophenyl)-N-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (4)



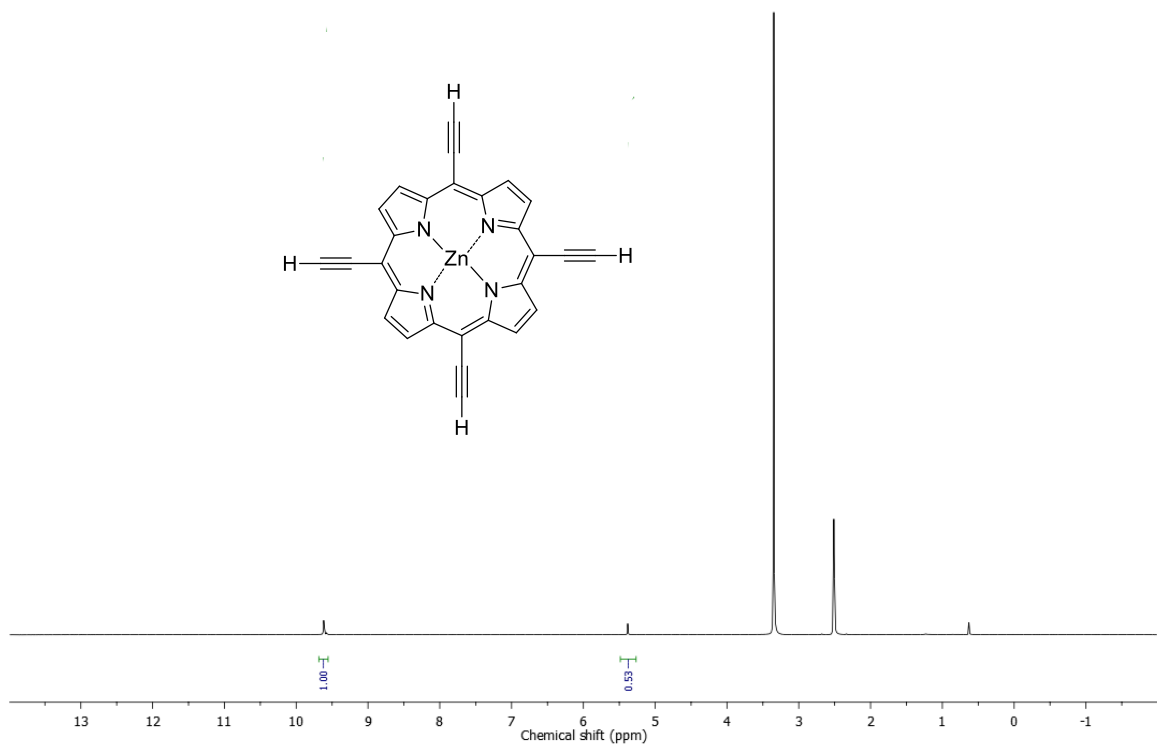
รูปที่ A-5  $^1\text{H}$  NMR spectrum ของ  $\text{BF}_2$  chelate of 5-(4-bromophenyl)-*N*-(5-(4-bromophenyl)-3-(4-(dodecyloxy) phenyl)-2H-pyrrol-2-ylidene)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1H-pyrrol-2-amine (**5**)



รูปที่ A-6  $^1\text{H}$  NMR spectrum ของ 5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphyrin (**6**)



รูปที่ A-7 <sup>1</sup>H NMR spectrum ของ [5,10,15,20-trimethylsilylethynylporphinato] zinc(II) (7)



รูปที่ A-8 <sup>1</sup>H NMR spectrum ของ [5,10,15,20-ethynylporphinato] zinc(II) (8)

### ประวัติผู้วิจัย

นางสาวไฉวัล มะสุวรรณ เกิดเมื่อวันที่ 21 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดนครศรีธรรมราช สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนจุฬาลงกรณ์ราชวิทยาลัย นครศรีธรรมราช จังหวัด นครศรีธรรมราช เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 22/3 หมู่ 8 ถนน นคร-สงขลา ตำบล ท่าเรือ อำเภอ เมือง จังหวัด นครศรีธรรมราช รหัสไปรษณีย์ 80290 อีเมล pick.wataiwan@hotmail.com

