สารตรวจวัดทางเคมีโดยใช้การเทียบสีจากพอลิไดแอเซทิลีนที่มีกรดซาลิไซลิกหรือกรดโบโรนิก

นายศัทธยา สุขลิ้ม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556

COLORIMETRIC CHEMOSENSORS FROM POLYDIACETYLENE CONTAINING SALICYLIC ACID OR BORONIC ACID

Mr. Sattaya Suklim

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

Thesis Title	COLORIMETRIC CHEMOSENSORS FROM POLYDIACETYLENE CONTAINING SALICYLIC ACID OR BORONIC ACID
By	Mr. Sattaya Suklim
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
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

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Sumrit Wacharasindhu, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)

.....Examiner

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

.....External Examiner

(Duangkhae Srikun, Ph.D.)

ศิทธยา สุขลิ้ม : สารตรวจวัดทางเคมีโดยใช้การเทียบสีจากพอลิไดแอเซทิลีนที่มีกรดซาลิไซลิกหรือกรดโบโรนิก. (COLORIMETRIC CHEMOSENSORS FROM POLYDIACETYLENE CONTAINING SALICYLIC ACID OR BORONIC ACID) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ์, 80 หน้า.

งานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่มีหมู่เอไมด์โบโรนิก 3 ชนิด คือ 10,12-*p*NB-PCDA (**1a**), 10,12-*m*NB-PCDA (**2a**) และ 6,8-*m*NB-NCDA (**3a**) และไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์โบโรนิก 3 ชนิด คือ 10,12-*p*EB-PCDA (**4e**), 10,12-*m*EB-PCDA (**5e**) และ 6,8-*p*EB-NCDA (**6e**) จากนั้นนำไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาเตรียมเป็นพอลิได้แอเซทิลีนในรูปเวสิเคิลโดยการฉายแสงยูวีได้เป็นพอลิไดแอเซทิลีน ยกเว้นไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ **6e** ไม่สามารถเตรียมเป็นพอลิเมอร์ได้ ต่อมาได้ศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิในช่วง 25-90 เซลเซียส ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปคโตรสโกปี พบว่าพอลิไดแอเซทิลีนที่มีหมู่เอไมด์โบโรนิก 10,12-*m*NB-PDA (**2a**) และ 6,8-*m*NB-PDA (**3a**) การเปลี่ยนสีสามารถผันกลับได้สมบูรณ์ ในขณะที่พอลิไดแอเซทิลีนที่มีหมู่เอไมด์โบโรนิกตำแหน่ง พารา การเปลี่ยนสีสามารถผันกลับได้บางส่วน แต่พอลิไดแอเซทิลีนที่มีหมู่เอสเทอร์โบโรนิก 10,12-*p*EB-PDA (**4e**) และ 10,12-*m*EB-PDA (**5e**) การเปลี่ยนสีไม่สามารถผันกลับได้ จากนั้นได้ศึกษาผลของไอระเหยอินทรีย์ รังสียูวี กรด-เบส และสารลดแรงตึงผิว พบว่าพอลิไดแอเซทิลีนที่มีหมู่เอไมด์โบโรนิก 10,12-*m*NB-PDA (**2a**) และ 6,8-*m*NB-PDA (**3a**) ที่สามารถทนการเปลี่ยนสีต่อปัจจัยดังกล่าวได้ ในขณะพอลิไดแอเซทิลีนที่มีหมู่เอสเทอร์โบโรนิก 10,12-*p*EB-PDA (**4e**) และ 10,12-*m*EB-PDA (**5e**) มีความไวต่อปัจจัยดังกล่าว

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ศิทธยา สุขลิ้ม

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

5472111623 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: PCDA NCDA THERMOCHROMICALLY REVERSIBLE
THERMOCHROMICALLY IRREVERSIBLE

SATTAYA SUKLIM: COLORIMETRIC CHEMOSENSORS FROM POLYDIACETYLENE CONTAINING SALICYLIC ACID OR BORONIC ACID. ADVISOR: ASST. PROF. SUMRIT WACHARASINDHU, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. MONGKOL SUKWATTANASINITT, Ph.D., 80 pp.

In this work, six dicetylene monomers containing boronic acid are prepared. The amido boronic diacetylene monomers such as 10,12-*p*NB-PCDA (**1a**), 10,12-*m*NB-PCDA (**2a**), 6,8-*m*NB-NCDA (**3a**) and the ester boronic acid diacetylene monomers such as 10,12-*p*EB-PCDA (**4e**), 10,12-*m*EB-PCDA (**5e**) and 6,8-*p*EB-NCDA (**6e**) are synthesized in 2 steps. All synthesized monomers can undergo molecularly self-assemble in aqueous media and are polymerized by UV 254 nm irradiation to give the blue PDA sols except 6,8-*p*EB-NCDA (**6e**). The thermochromisms of PDA blue sols are investigated using UV-vis spectroscopy with temperature probe in the range between 25-90°C. In the case of amido PDA containing *meta* boronic acid side chain such as 10,12-*m*NB-PDA (**2a**) and 6,8-*m*NB-PDA (**3a**), the complete reversibility of blue to red color transition is observed while 10,12-*p*NB-PDA (**1a**) containing *para* substituted boronic acid display partially thermochromic reversibility. On the other hand, all ester PDA analogues such as 10,12-*p*EB-PDA (**4e**) and 10,12-*m*EB-PDA (**5e**) demonstrate thermochromic irreversibility. Effects of solvent vapors, UV-light, pH and surfactants on color transition of the PDA are tested only small color changes are observed for the amide PDA while strong color transition is apparent for the ester. This work provides new structures of thermochromically reversible PDA containing amidobenzene boronic acid side chain (**1a**, **2a** and **3a**) which are highly stable to other stimuli.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Sattaya Suklim

Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my appreciation to my advisor, Assistance Professor Dr.Sumrit Wacharasindhu, and my co-advisor, Associate Professor Dr.Mongkol Sukwattanasinitt for their invaluable suggestion, generousness and extreme encouragement during the course of this research. This research is completely impossible to succeed without their helpfulness.

My appreciation is also given to many people in our research group; Mr.Narongpol Keawchangwad and Mr.Rangsarti Sukato for helpfulness and kindness and everyone in MAPS Group for a great friendships and encouragement.

I would like to thank my financial support Thailand Research Fund (TRF-RSA5480004) and Thesis Scholarship No3/2556 Second Semester Academic Year 2555 Fiscal Year 2556.

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

CONTENTS

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF SCHEMES

LIST OF ABBREVIATIONS

PDA	Polydiacetylene
PCDA	10,12-Pentacosadiynoic acid
NCDA	6,8-Nonadecadiynoic acid
10,12-*p*NB-PCDA (**1a**)	4-pentacosa-10,12-diynamidophenylboronic acid
10,12-*m*NB-PCDA (**2a**)	3-pentacosa-10,12-diynamidophenylboronic acid
6,8-*m*NB-NCDA (**3a**)	3-nonadeca-6,8-diynamidophenylboronic acid
10,12-*p*EB-PCDA (**4e**)	4-(pentacosa-10,12-diynoyloxy)phenylboronic acid
10,12-*m*EB-PCDA (**5e**)	3-(pentacosa-10,12-diynoyloxy)phenylboronic acid
6,8-*p*EB-NCDA (**6e**)	4-(nonadeca-6,8-diynoyloxy)phenylboronic acid
10,12-TEGASA-PCDA (**7s**)	2-hydroxy-4-(2-(2-(2-(pentacosa-10,12-diynoyloxy)ethoxy)ethoxy)ethylamino)benzoic acid
10,12-*p*ASA-PCDA (**8s**)	2-hydroxy-4-pentacosa-10,12-diynamidobenzoic acid
10,12-*p*HSA-PCDA (**9s**)	2-hydroxy-4-(pentacosa-10,12-diynoyloxy)benzoic acid
%CR	Colorimetric response
%DR	Degree of reversibility
^{13}C-NMR	Carbon nuclear magnetic resonance
^{1}H-NMR	Proton nuclear magnetic resonance
DLS	Dynamic light scattering
UV-vis	Ultra violet-visible
$CDCl_3$	Deuterated chloroform
DMSO-d_6	Deuterated dimethyl sulfoxide
THF	Tetrahydroyfuran
MeOH	Methanol

$CHCl_3$	Chloroform
DCM	Dichloromethane
DCC	*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-(Dimethylamino) pyridine
TLC	Thin layer chromatography
°C	Degree Celsius
δ	Chemical shift
J	Coupling constant
λ	Wavelength
Abs	Absorbance
m.p.	Melting point
g	Gram (s)
mL	Milliliter (s)
µL	Microliter (s)
mM	Millimolar
µM	Micromolar
nm	Nanometre
µm	Micrometre
MHz	Mega Hertz
mmol	Millimole
v/v	Volume by volume
CCT	Color transition temperature
%	percent
m.p.	Melting point