



โครงการ

## การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์จากสไปโรฟลูออรีน  
Synthesis of spirofluorene-based fluorescent sensor

ชื่อนิสิต นางสาวปณัสยา พันธภา

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2558

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์จากสไปโรฟลูออรีน

Synthesis of spirofluorene-based fluorescent sensor



โดย

นางสาวปณัสยา พันธภา

ภาควิชาเคมี

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ปีการศึกษา 2558

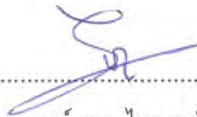
เรื่อง การสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์จากสไปโรฟลูออรีน


โดย นางสาวนันทยา พันธภา

ได้รับการอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัฒนรา ชีรพิบูลย์เดช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. นำพล อินสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 11 เดือน ..... พ.ศ. 2559

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้

ชื่อโครงการ                      การสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์จากสไปโรฟลูออรีนรีน  
ชื่อนิติในโครงการ              นางสาวปณิสยา พันธภา เลขประจำตัว 5533110723  
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

### บทคัดย่อ

เซ็นเซอร์แบบเรืองแสงชนิดใหม่ได้ถูกออกแบบและสังเคราะห์ขึ้น โดยมีสไปโรฟลูออรีนเป็นหน่วยให้สัญญาณและมีซาลิไซลัลดีไฮด์เป็นหน่วยรับรู้ การสังเคราะห์ทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาโซโนคาซิราของ 2,7-ไดโบรโม-9,9'-สไปโรไบ[ฟลูออรีน] และเอทีนัลไตรเมทิลไซเลน ไฮโดรไลซิส และโซโนคาซิราของไดเอทีนัลสไปโรไบ[ฟลูออรีน] กับไอโอดซาลิไซลัลดีไฮด์ กระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าวได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 27 เมื่อนำเซ็นเซอร์ที่ได้นี้ไปศึกษาสมบัติเชิงแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ และเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ พบว่ามีค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 354 นาโนเมตร และค่าความยาวคลื่นของการคายพลังงานแสงสูงสุดที่ 441 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นของแสงสีฟ้า เซ็นเซอร์นี้มีค่าโมลาร์แอบซอปติวิตี และค่าควอนตัมยิลด์ เท่ากับ  $34900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  และ 0.54 ตามลำดับ ผลการทดสอบหาความจำเพาะต่อไอออน พบว่ามีความจำเพาะต่อแอนไอออนที่มีความเป็นเบส ซึ่งได้แก่ ฟอสเฟต, ไฮโดรเจนฟอสเฟต, ไซยาไนต์, ฟลูออไรด์ และ อะซีเตท โดยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จะเคลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้นและมีความเข้มของสัญญาณสูงขึ้นด้วย

คำสำคัญ: เซ็นเซอร์แบบเรืองแสง, สไปโรฟลูออรีน, ซาลิไซลัลดีไฮด์, โมลาร์แอบซอปติวิตี, ควอนตัมยิลด์, แอนไอออน

Title Synthesis of spirofluorene-based fluorescent sensor  
Student name Miss. Panassaya Puntapa ID 5533110723  
Advisor name Assoc. Prof. Dr. Paitoon Rashatasakhon  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Academic Year 2015

### Abstract

A new fluorescent sensor with spirofluorene transducer and salicylaldehyde acceptors is designed and successfully synthesized. The synthesis involves a Sonogashira coupling between 2,7-dibromo-9,9'-spirobi[fluorene] and Ethynyltrimethylsilane, hydrolysis, and another Sonogashira coupling between the diethynylspirobi[fluorene] with iodosalicylaldehyde. This synthetic process affords the product in 27% overall yield. The photophysical investigations by UV-Vis spectrophotometer and fluorometer indicate the maximum absorption wavelength at 354 nm and the maximum emission wavelength in the blue visible range at 441 nm. The molar absorptivity and quantum yield are  $34900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and 0.54, respectively. From the selectivity screening, this sensor shows selectivity towards basic anion such as phosphate, hydrogen phosphate, cyanide, fluoride, and acetate, as the fluorescent signal shifts towards longer wavelength with increasing intensities.

Keywords: Fluorescent sensor, Spirofluorene, Salicylaldehyde, Molar absorptivity, Quantum yield, Anion

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำและแนวทางในการดำเนินงานวิจัย ครั้งนี้ อีกทั้งสละเวลาให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆตลอดการทำวิจัย และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัฒนรา อธิพิบูลย์เดช และ อาจารย์ ดร. นำพล อินสิน ที่กรุณาให้เกียรติเป็นประธาน และกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ นางสาวกรรณิการ์ วงษ์นาม และนางสาวนพรัตน์ ถาวรสิน นิสิตปริญญาเอก ที่กรุณาให้ คำปรึกษา ชี้แนะ และให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคในการวิจัยครั้งนี้ รวมถึง นายศตวรรษ เตือนสว่างและ นายวรวินท์ อัครสุทธิพันธ์ นิสิตปริญญาโท ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือต่างๆ ในการวิจัย ตลอดจนนิสิตปริญญา โทและเอกในหน่วยวิจัยทุกคนที่ให้ความรู้ ดูแลการใช้เครื่องมือและสารเคมีต่างๆ และให้ความช่วยเหลือในการ วิเคราะห์ทางเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์เป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ของฝ่ายวิชาการ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ พี่ๆและน้องๆ ในภาควิชาเคมี ผู้วิจัยขอระลึกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาในข้างต้น และบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญรูปประกอบ	ช
สารบัญแผนภาพประกอบ	ญ
คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	
1.2.1 ปราภฏการณัฟลูออเรสเซนซ์	1
1.2.2 โมลาร์แอบซอบติวิตี (molar absorptivity)	2
1.2.3 ควอนตัมยิลด์ (quantum yield)	3
1.2.4 ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์	5
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
1.4 จุดประสงค์ของโครงการ	11
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี	12
2.2 วิธีการสังเคราะห์	14

2.2.1 การสังเคราะห์ 5-iodo-salicylaldehyde	14
2.2.2 การสังเคราะห์ 2,7-bis(trimethylsilyl)ethynyl-9,9'-spirobi[fluorene]	15
2.2.3 การสังเคราะห์ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene]	16
2.2.4 การสังเคราะห์สาร 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl)) bis(2-hydroxybenzaldehyde)	17
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์	18
3.2 การศึกษาสมบัติทางแสง	24
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	29
บรรณานุกรม	30
ภาคผนวก <sup>1</sup> H-NMR	32
ประวัติผู้วิจัย	37

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญรูปประกอบ

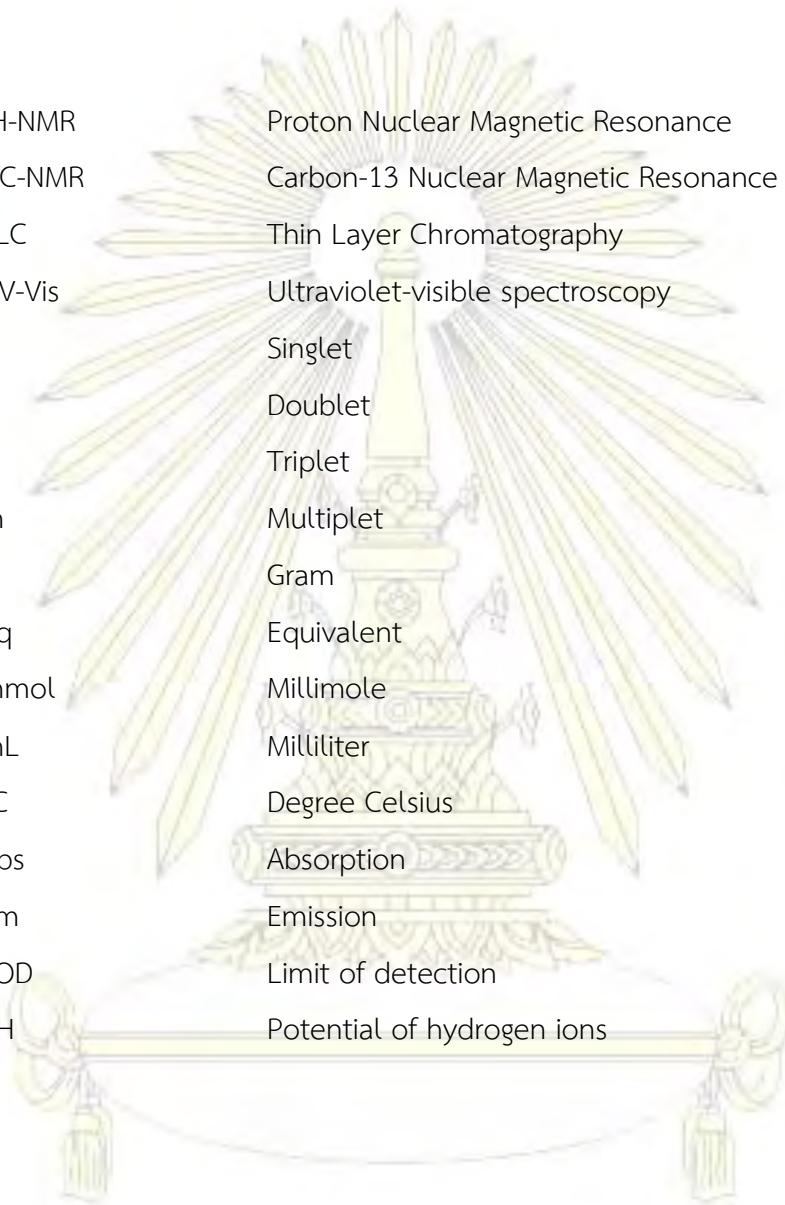
	หน้า
รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski diagram	2
รูปที่ 1.2 ภาพตัวอย่างการพล็อตระหว่าง Absorbance กับ Concentration	3
รูปที่ 1.3 ภาพตัวอย่างการพล็อตระหว่าง Absorbance กับ Intergral Fluorescent Intensity	4
รูปที่ 1.4 โครงสร้างโมเลกุล Fluorine และ Biphenyl	5
รูปที่ 1.5 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์	5
รูปที่ 1.6 การสังเคราะห์ BBDC, BBDP, BSBDC และ BSBDP	6
รูปที่ 1.7 โครงสร้าง SPPO1	7
รูปที่ 1.8 โครงสร้าง 2',7'-Di(pyridin-3-yl)spiro[benzofluorene-7,9'-fluorene] (SPBP)	7
รูปที่ 1.9 การสังเคราะห์ 2'-(9-phenyl-9H-fluorene-9-yl)spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX-PF)	8
รูปที่ 1.10 โครงสร้างอนุพันธ์ของสไปโรฟลูออรีนที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Horner–Wadsworth–Emmons	8
รูปที่ 1.11 โครงสร้าง 2,7-di(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-9,9'-spirobi[fluorene] (SPF-BB)	9
รูปที่ 1.12 ผลของค่า pH ต่อการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ของ SPF-BB	9
รูปที่ 1.13 เปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ของ SPF-BB เมื่อทำการเติมไอออนของ โลหะต่างๆ	10
รูปที่ 1.14 สมมติฐานในการเกิดสารเชิงซ้อนของ SPF-BB กับ $Ag^+$	10

รูปที่ 1.15	โครงสร้างสารเป้าหมายที่ต้องการสังเคราะห์	11
รูปที่ 3.1	<sup>1</sup> H-NMR ของ 5-iodo-salicylaldehyde ใน CDCl <sub>3</sub>	20
รูปที่ 3.2	<sup>1</sup> H-NMR ของ 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] ใน CDCl <sub>3</sub>	21
รูปที่ 3.3	<sup>1</sup> H-NMR ของ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene] ใน CDCl <sub>3</sub>	22
รูปที่ 3.4	<sup>1</sup> H-NMR ของ 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl)) bis(2- hydroxybenzaldehyde) ใน CDCl <sub>3</sub>	23
รูปที่ 3.5	Normalized absorption และ emission spectra ของ <b>Fluorophore</b> ใน DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1	24
รูปที่ 3.6	การพล็อตระหว่าง Absorbance กับ Concentration	25
รูปที่ 3.7	การพล็อตระหว่าง Integrated Fluorescent Intensity กับ Absorbance ของ <b>Fluorophore</b> เทียบกับสารมาตรฐาน	26
รูปที่ 3.8	การคายพลังงานของ <b>Fluorophore</b> เมื่อทำการเติมแอนไอออนชนิดต่างๆใน DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1	27
รูปที่ 3.9	การคายพลังงานของ <b>Fluorophore</b> เมื่อทำการเติม PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> และไอออนโลหะหนัก ชนิดต่างๆใน DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1	28

## สารบัญแผนภาพประกอบ

	หน้า
แผนภาพที่ 2.1 การสังเคราะห์ 5-iodo-salicylaldehyde	14
แผนภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์ 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene]	15
แผนภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene]	16
แผนภาพที่ 2.4 การสังเคราะห์สารเป้าหมาย 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis (ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde)	17
แผนภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารเป้าหมาย 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis (ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde)	18
แผนภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของ 5-iodo-salicylaldehyde	19
แผนภาพที่ 3.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของ Fluorophore กับแอนไอออนที่มีความเป็นเบส	27

## คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์



$^1\text{H-NMR}$	Proton Nuclear Magnetic Resonance
$^{13}\text{C-NMR}$	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
TLC	Thin Layer Chromatography
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
s	Singlet
d	Doublet
t	Triplet
m	Multiplet
g	Gram
eq	Equivalent
mmol	Millimole
mL	Milliliter
°C	Degree Celsius
Abs	Absorption
Em	Emission
LOD	Limit of detection
pH	Potential of hydrogen ions

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ในการออกแบบและสังเคราะห์สารอินทรีย์เพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดทางเคมีแบบเรืองแสง (Fluorescent chemosensor) นั้น จำเป็นต้องใช้สารที่มีสมบัติการเรืองแสงที่ดี มีเสถียรภาพทางความร้อน ทางแสง และทางเคมี โดยที่ผ่านมามีการใช้อนุพันธ์ของสารประกอบประเภทพอลิอะโรมาติก เช่น ทรุกซีน และไตรฟีนิลเอมีน เพื่อเป็นหน่วยให้สัญญาณเรืองแสง สำหรับสไปโรฟลูออรีนนั้นเป็นสารประกอบพอลิอะโรมาติกที่นิยมถูกนำไปใช้เป็นวัสดุในอุปกรณ์ไฟฟ้าเชิงแสง (optoelectronic devices) เนื่องจากมีเสถียรภาพสูงมากและสามารถสังเคราะห์ได้สะดวกโดยผ่านปฏิกิริยาต่างๆ เมื่อพิจารณาตามโครงสร้างจะพบว่าสไปโรฟลูออรีน มี rigidity สูง จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการคายพลังงานสูง (high quantum yield) แต่กลับพบว่ามีงานวิจัยที่นำสไปโรฟลูออรีนไปเป็นองค์ประกอบหลักในฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ไม่มากนัก

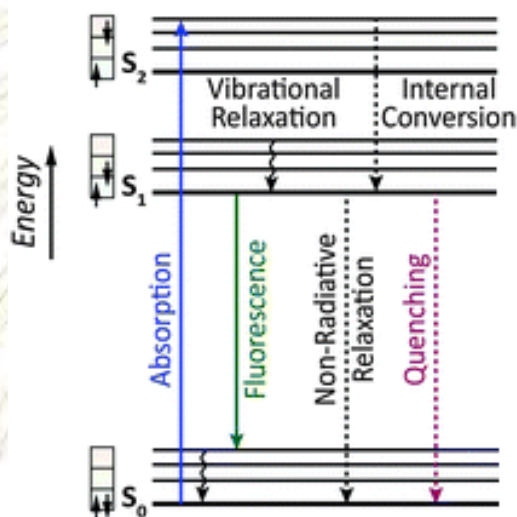
ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการออกแบบและสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ที่มีสไปโรฟลูออรีนเป็นหน่วยให้สัญญาณ รวมทั้งศึกษาสมบัติเชิงแสงและความสามารถในการตรวจวัดของฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้

### 1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

#### 1.2.1 ปรัชญาการณฟลูออเรสเซนต์

หลักการของการเกิดฟลูออเรสเซนต์สามารถอธิบายได้ดังแผนภาพ Jablonski diagram (รูปที่ 1.1) โมเลกุลในสถานะพื้น (Ground state)  $S_0$  มีอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดอยู่ในออร์บิทัลที่เรียกว่า HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) เมื่อโมเลกุลได้รับการกระตุ้นด้วยพลังงานแสงหรือโฟตอนที่มีความถี่สูงพอ อิเล็กตรอนตัวหนึ่งที่อยู่ใน HOMO จะเลื่อนระดับพลังงานสูงขึ้นไปยังออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ยังไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ที่เรียกว่า LUMO (Lowest Unoccupied

Molecular Orbital) ทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงขึ้นและมีความเสถียรลดลง ดังนั้นโมเลกุลจึงต้องพยายามลดระดับพลังงานลงจากสภาวะกระตุ้น (Excited state) สู่สภาวะพื้น ซึ่งโดยทั่วไปโมเลกุลจะสามารถคายพลังงานบางส่วนได้อย่างรวดเร็วในระดับ  $10^{-14}$ - $10^{-11}$  วินาที โดยกระบวนการที่เรียกว่า Internal conversion และ Vibrational relaxation ลงมายังสภาวะกระตุ้นที่มีพลังงานต่ำสุด (First excited state)  $S_1$  ก่อนที่จะกลับมาอยู่ที่สภาวะพื้น  $S_0$  พร้อมกับคายพลังงานออกมาในรูปของแสงฟลูออเรสเซนซ์



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski diagram

แหล่งที่มา: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cs/c3cs60449g> (28 มีนาคม 2559)

### 1.2.2. โมลาร์แอบซอร์บติวิตี (Molar absorptivity)

Molar absorptivity ( $\epsilon$ ) คือค่าการดูดกลืนแสงของสารซึ่งเป็นค่าคงที่ขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความยาวคลื่นที่วัดและจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ดังสมการ

$$A = \epsilon bc$$

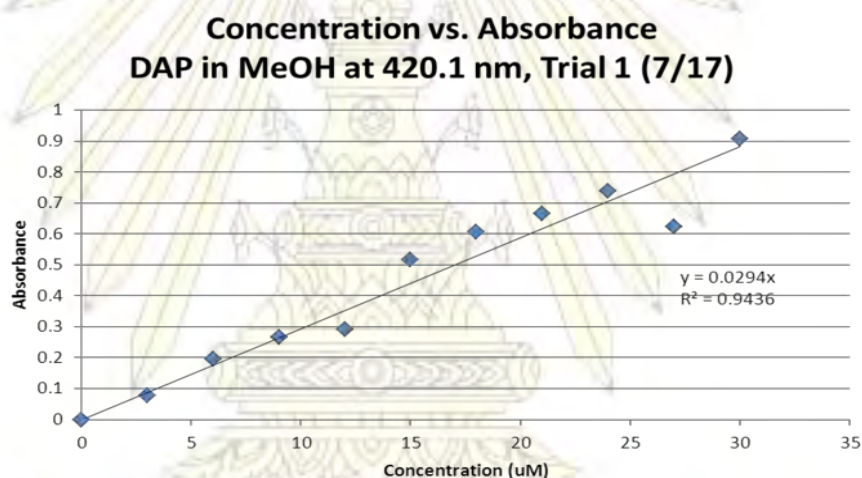
$A$  = ค่าการดูดกลืนแสงของสาร (absorbance)

$\epsilon$  = molar absorptivity ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$b$  = ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง หรือความกว้างของเซลล์ (cm)

$c$  = ความเข้มข้นเป็นโมล/ลิตร หรือโมลาร์ (M)

สำหรับการทดลองหาค่าโมลาร์แอบซอร์บติวิตีนั้น สามารถทำได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารละลายตัวอย่างที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงระหว่างค่า absorbance กับความเข้มข้นของสาร จะได้ความชันของกราฟเท่ากับโมลาร์แอบซอร์บติวิตี (รูปที่ 1.2)



รูปที่ 1.2 ภาพตัวอย่างการพล็อตระหว่าง Absorbance กับ Concentration

แหล่งที่มา: [http://openwetware.org/wiki/User:Dhea\\_Patel/Notebook/Hemoglobin\\_Project/2013/07/17](http://openwetware.org/wiki/User:Dhea_Patel/Notebook/Hemoglobin_Project/2013/07/17)

(28 มีนาคม 2559)

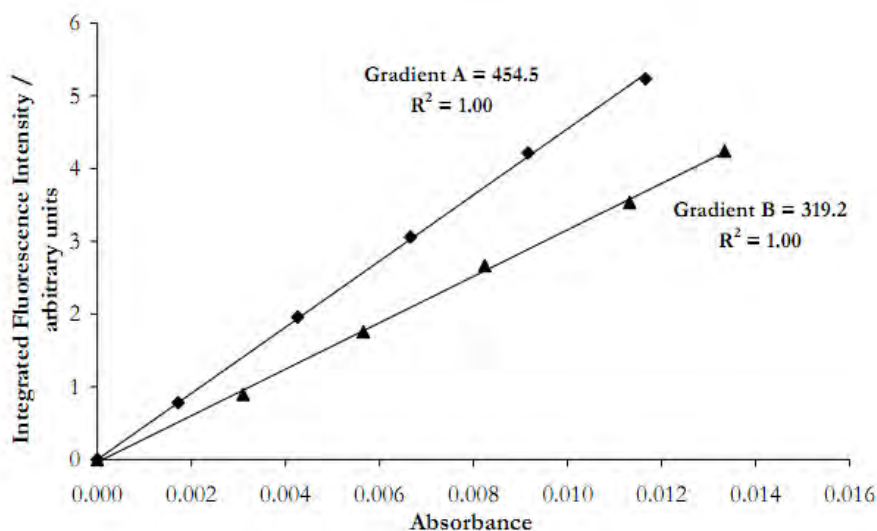
### 1.2.3 ควอนตัมยิลด์ (Quantum yield)

ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการคายพลังงานแสงของสารที่มีสมบัติฟลูออเรสเซนซ์นั้น มักนิยมพิจารณาจากค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัม (Quantum efficiency) หรือ ควอนตัมยิลด์ (Quantum yield) ของสาร ซึ่งในทางทฤษฎีนั้นค่าควอนตัมยิลด์จะเทียบเท่ากับสัดส่วนของจำนวนโฟตอนที่สารปลดปล่อยออกมาต่อจำนวนโฟตอนที่สารดูดกลืนไป ดังสมการ

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

สำหรับการหาค่าควอนตัมยิลด์ในทางปฏิบัตินั้น มักนิยมใช้วิธีเปรียบเทียบสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน โดยการเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน (ซึ่งมีค่าการดูดกลืนแสงต่างกันด้วย) แล้วนำไปบันทึกสัญญาณการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ (Integrated emission intensity) กับค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ดังแสดงในรูปที่ 1.3 ค่าความชัน (Slope) ที่ได้จากกราฟของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานรวมถึงค่าดัชนีหักเหของตัวทำละลายที่ใช้ ( $\eta$ ) จะนำมาคำนวณหาค่าควอนตัมยิลด์ ( $\varphi$ ) ได้ดังสมการ

$$\varphi_B = \varphi_{A(std)} \frac{\text{slope}B}{\text{slope}A(std)} \times \frac{\eta_B}{\eta_{A(std)}}$$



รูปที่ 1.3 ภาพตัวอย่างการพล็อตระหว่าง Absorbance กับ Integral Fluorescent Intensity

แหล่งที่มา: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/quantumyieldstrad.pdf> (28 มีนาคม 2559)



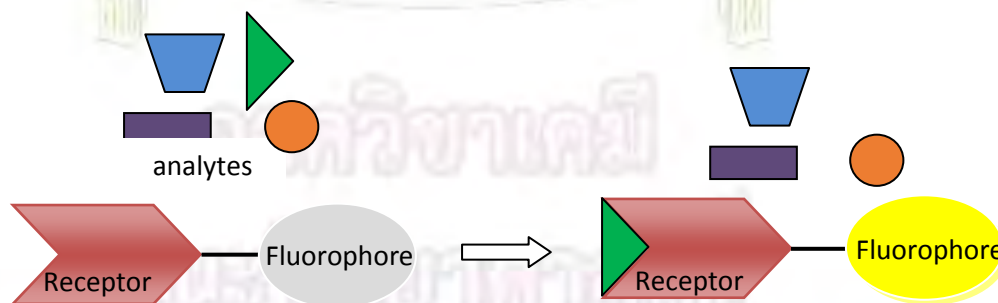
โมเลกุลที่มีประสิทธิภาพเชิงควอนตัมสูงกว่าจะให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มากกว่า ซึ่งปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลให้สารมีประสิทธิภาพเชิงควอนตัมสูงได้แก่โครงสร้างที่ยึดกันแน่นหรือมีความแข็งเกร็ง (rigidity) ตัวอย่างเช่น fluorene (รูปที่ 1.4) มีค่าควอนตัมยิลด์เท่ากับ  $1.0^1$  ในขณะที่ biphenyl ซึ่งมีขนาดโมเลกุลใกล้เคียงกันแต่มีพันธะ C-C ที่หมุนได้ จึงมี rigidity ที่น้อยกว่า จึงมีค่าควอนตัมยิลด์เท่ากับ  $0.2^1$



รูปที่ 1.4 โครงสร้างโมเลกุล Fluorene และ Biphenyl

#### 1.2.4 ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์

โดยทั่วไปฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์มักประกอบด้วย 2 ส่วนหลักได้แก่ ส่วนที่ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (fluorophore หรือ signal transducer) และส่วนที่รับรู้ (receptor) สารที่ต้องการวิเคราะห์ (analyte) ดังแสดงในรูปที่ 1.5 โดยเมื่อ receptor เกิดอันตรกิริยากับ analyte แล้วจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ เช่น การเปลี่ยนระดับความเข้มของสัญญาณ หรือ การเปลี่ยนความยาวคลื่นของแสงที่คายออกมา

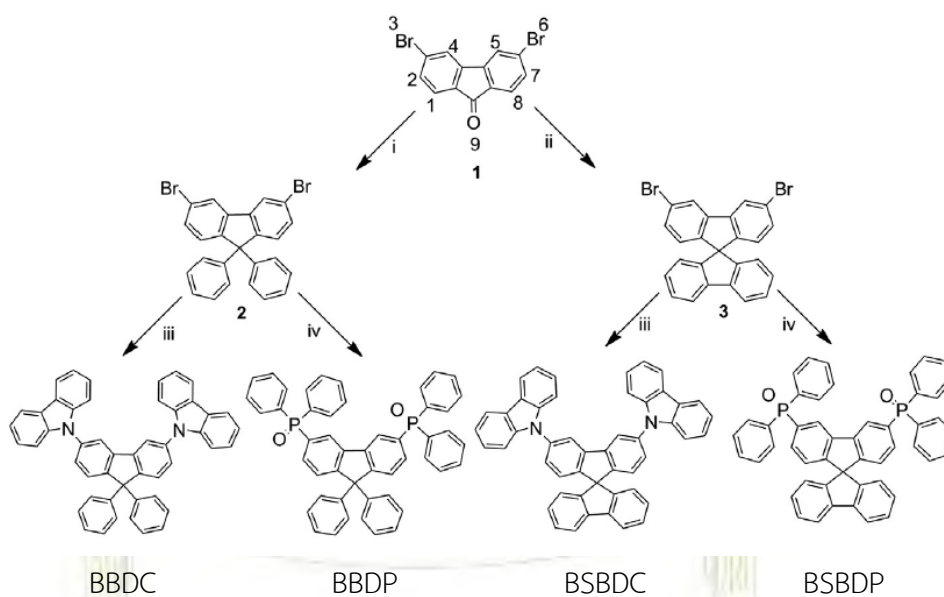


รูปที่ 1.5 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์

### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

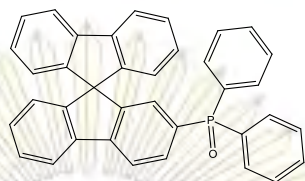
จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีการนำอนุพันธ์ของสไปโรฟลูออรีนไปใช้เป็นวัสดุในอุปกรณ์ไฟฟ้าเชิงแสง (optoelectronic devices) อย่างหลากหลาย แต่การนำไปใช้เป็นหน่วยให้สัญญาณในฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ ยังมีไม่มากนัก รายละเอียดโดยสรุปของงานวิจัยที่ผ่านมามีดังนี้

Wang และคณะ<sup>2</sup> ได้ศึกษาเกี่ยวกับการใช้อนุพันธ์ของฟลูออรีนและสไปโรฟลูออรีน ได้แก่ BBDC, BBDP, BSBDC, และ BSBDP (รูปที่ 1.6) ไปเป็นชั้นเปล่งแสงใน OLED โดยการเชื่อม phosphine oxide หรือ carbazole moieties ไปที่ตำแหน่งที่ 3 และ 6 ของ spirofluorene โดยพบว่าสารทั้งหมดมีค่า triplet energy และอุณหภูมิ glass transition สูง เมื่อนำไปทดสอบกับอุปกรณ์โดยใช้ BSBDC เป็นชั้นเปล่งแสง พบว่าอุปกรณ์ที่ได้มีค่า turn-on voltage ต่ำเพียง 2.8 eV แต่ให้ค่า maximum current efficiency สูงถึง  $34.2 \text{ cd A}^{-1}$



รูปที่ 1.6 การสังเคราะห์ BBDC, BBDP, BSBDC และ BSBDP

Yook และคณะ<sup>3</sup> ได้ศึกษา phosphorescent white organic light-emitting diodes (PHWOLEDs) พบว่าเมื่อใช้ spirofluorene based phosphine oxide (SPPO1) (รูปที่ 1.7) เป็นสารให้สัญญาณใน blue emitting layer จะทำให้ PHWOLEDs มีประสิทธิภาพสูง phosphorescent emitting materials ที่เป็นสีแดง เขียว และฟ้า จะให้ประสิทธิภาพทางควอนตัมที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับสีอื่นๆ



รูปที่ 1.7 โครงสร้าง SPPO1

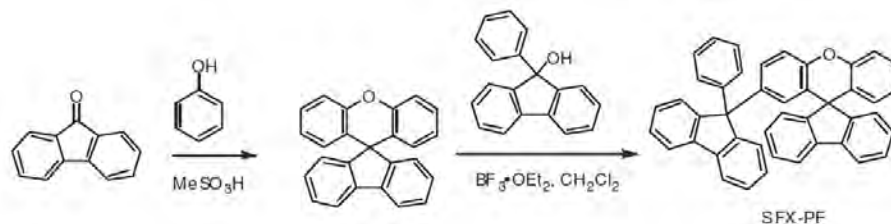
Jeon และคณะ<sup>4</sup> ได้พัฒนาประสิทธิภาพของ organic light-emitting diodes ด้วยการปรับปรุงสารที่เป็นตัวขนส่งอิเล็กตรอน โดยใช้สาร SPBP (รูปที่ 1.8) ซึ่งเป็นสารที่มีความสามารถในการขนส่งอิเล็กตรอนได้ดี เนื่องมาจากการขาดแคลนอิเล็กตรอนของหมู่ pyridine และ spirofluorene–benzofluorene เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum และ SPBP ในการเป็นตัวขนส่งอิเล็กตรอน จะได้ผลคือ SPBP มีความหนาแน่นของกระแสอิเล็กตรอนมากกว่า สามารถให้แสงออกมามี intensity มากกว่า และมีค่า quantum efficiency และ power efficiency สูงกว่า จากผลข้างต้นนี้ SPBP จึงมีความเหมาะสมที่จะเป็น electron transport material ใน OLEDs



รูปที่ 1.8 โครงสร้าง 2',7'-Di(pyridin-3-yl)spiro[benzofluorene-7,9'-fluorene] (SPBP)

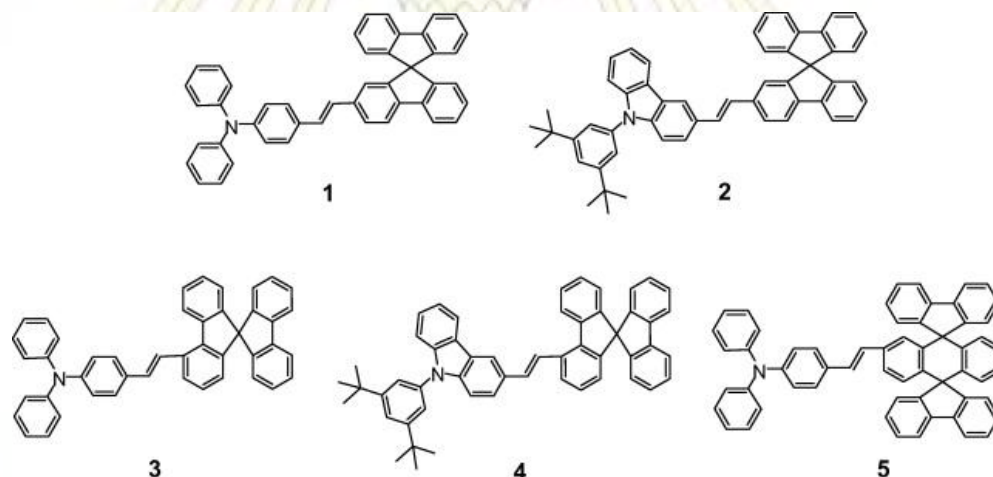
Qian และคณะ<sup>5</sup> ได้ศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของ SFX-PX (รูปที่ 1.9) โดยนำ SFX-PX ที่สังเคราะห์ได้มาเป็นองค์ประกอบใน blue phosphorescent organic light emitting devices พบว่า มีค่า turn on voltage ต่ำ และมี maximum current efficiency, power efficiency, และ external quantum efficiency สูง เหมาะที่จะนำมาเป็น blue phosphorescent host materials

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.9 การสังเคราะห์ 2'-(9-phenyl-9H-fluorene-9-yl)spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX-PF)

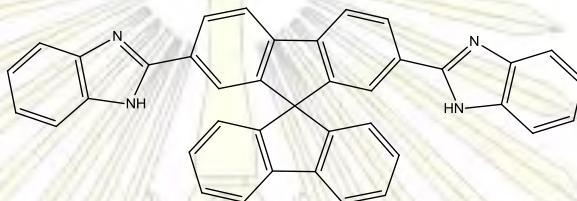
Lee และคณะ<sup>6</sup> ได้ศึกษาการสังเคราะห์สาร ที่มีความสามารถในการให้แสงฟลูออเรสเซนซ์สูง (รูปที่ 1.10) และมีองค์ประกอบเป็นสไปโรฟลูออรีน ผ่านปฏิกิริยา Horner–Wadsworth–Emmons และทดสอบ โดยการใช้ Multilayered OLEDs ให้สไปโรฟลูออรีนเป็นส่วนประกอบ พบว่าจะให้ electroluminescent ที่มีประสิทธิภาพสูง



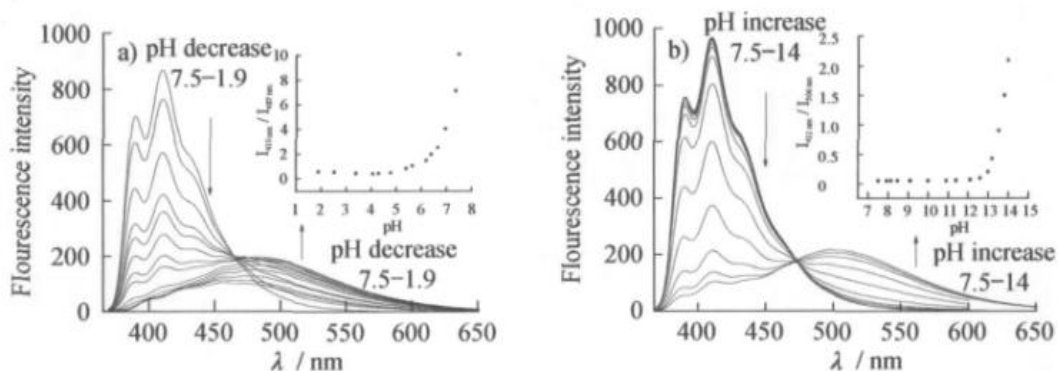
รูปที่ 1.10 โครงสร้างอนุพันธ์สไปโรฟลูออรีนที่สังเคราะห์ ผ่านปฏิกิริยา Horner–Wadsworth–Emmons

Hongyao และคณะ<sup>7</sup> ได้สังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ที่มีสไปโรฟลูออรีนเป็นหน่วยให้สัญญาณ (SPF-BB) (รูปที่ 1.11) และศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ในสภาวะค่า pH ที่ต่าง ๆ กัน (รูปที่ 1.12) โดยที่สาร นี้จะมีสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ สูงสุดที่ pH 7.5 ถ้า pH เป็นกรดหรือเบสเกินไปจะทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลงอันเป็นผลมาจากการ protonated และ deprotonated ของโมเลกุล นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังพบว่า

สามารถระงับสัญญาณการเรืองแสงของเซ็นเซอร์นี้ด้วยไอออน  $Ag^+$  อย่างจำเพาะเจาะจง (รูปที่ 1.13) และยังพบว่าสัดส่วนโดยโมลของ SPF-BB ต่อ  $Ag^+$  เท่ากับ 1: 2 สอดคล้องกับสมมติฐานในการเกิดสารเชิงซ้อน (รูปที่ 1.14) ทั้งนี้กระบวนการระงับสัญญาณด้วย  $Ag^+$  น่าจะเกิดจากการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไนโตรเจนชนิด  $sp^2$  hybridization ของวง benzimidazole กับ  $Ag^+$

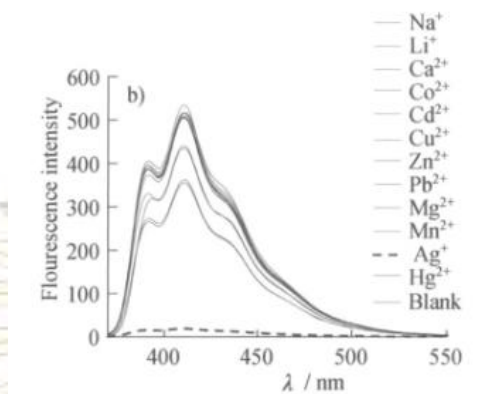


รูปที่ 1.11 โครงสร้าง 2,7-di(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-9,9'-spirobifluorene (SPF-BB)

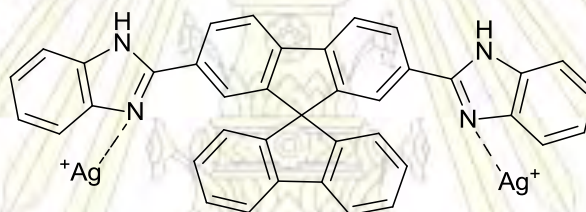


รูปที่ 1.12 ผลของค่า pH ต่อการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ SPF-BB

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.13 การเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ SPF-BB เมื่อทำการเติมไอออนของโลหะต่างๆ



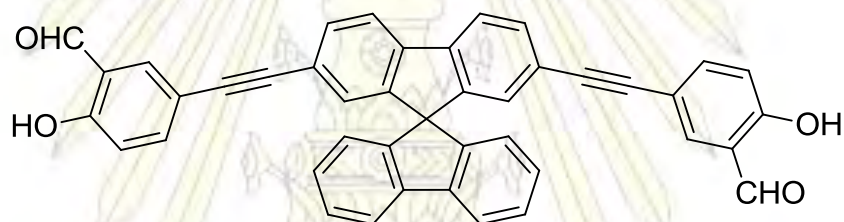
รูปที่ 1.14 สมมติฐานในการเกิดสารเชิงซ้อนของ SPF-BB กับ Ag<sup>+</sup>

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 1.4 จุดประสงค์ของโครงการ

จากงานวิจัยที่กล่าวมาทั้งหมดในข้างต้น จะเห็นได้ว่า สไปโรฟลูออรีนเป็นสารที่ให้ประสิทธิภาพในการคายพลังงานแสงที่ดี ส่วนใหญ่นิยมนำไปใช้ใน organic light-emitting diodes และพบว่ามิงงานวิจัยที่สังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์โดยมีสไปโรฟลูออรีนเป็นองค์ประกอบหลักไม่มากนัก

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงต้องการออกแบบและสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ที่มีสไปโรฟลูออรีนเป็นหน่วยให้สัญญาณ และมีซาลิซิลัลดีไฮด์เป็น receptor (**รูปที่ 1.15**) ซึ่งเคยมีผู้รายงานไว้ว่าสามารถแสดง selectivity กับแอนไอออนบางชนิด เช่น  $F^-$ ,  $CN^-$  และ  $HSO_3^-$  ได้<sup>8-10</sup> นอกจากนี้จะมีการศึกษาสมบัติเชิงแสงและประสิทธิภาพของฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย



**รูปที่ 1.15** โครงสร้างสารเป้าหมาย 5,5'-(9,9'-spirobifluorene)-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl)bis(2-hydroxybenzaldehyde)

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี

##### อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer), Varian Mercury 400 MHz
2. เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer
3. เครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer), HP 8453 UV-Vis Spectrophotometer
4. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (Rotary Evaporator) รุ่น N-1000, Tokyo Rikakikai CO., LTD
5. เครื่องกวนและให้ความร้อนแบบแม่เหล็ก (Hotplate and Magnetic Stirrer), JENWAY 1000

##### สารเคมี

1. 2,7-ไดโบรโม-9,9'-สไปโรไบ [ฟลูออรีน]
2. ไอโอดีนโมโนคลอไรด์ (ICl)
3. เตตระคีซ (ไตรฟีนิลฟอสฟิน) แพลเลเดียม (0)
4. บิส (ไตรฟีนิลฟอสฟิน) แพลเลเดียม (II) คลอไรด์
5. ซาลิไซลัลดีไฮด์ ( $C_7H_6O_2$ )

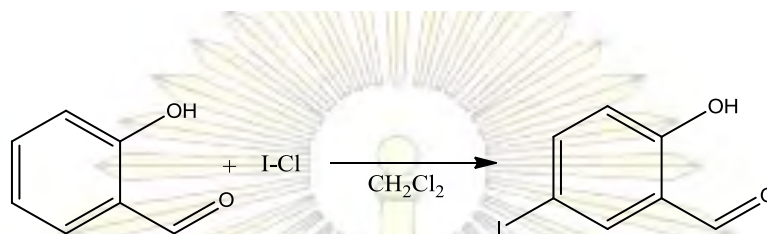


6. ไตรฟีนิลฟอสฟีน ( $\text{PPh}_3$ )
7. คอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์ ( $\text{CuI}$ )
8. เอทิลไนไตรเมทิลไซเลน
9. แอมโมเนียมคลอไรด์ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )
10. โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )
11. เฮกเซน ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )
12. ไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
13. เอทิลอะซิเตต ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )
14. เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )
15. ไดไอโซโพรพิลอะมีน (DIPA)
16. ไตรเอทิลามีน (TEA)
17. โทลูอิน ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )
18. โซเดียมไทโอซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
19. กรดไฮโดรคลอริก ( $\text{HCl}$ )
20. คลอโรฟอร์ม-ดี ( $\text{CDCl}_3$ )
21. แอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต (Anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
22. ซิลิกาเจล
23. ไดเมทิลซัลฟอกไซด์-ดี6 ( $\text{DMSO-D}_6$ )

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.2 วิธีการสังเคราะห์

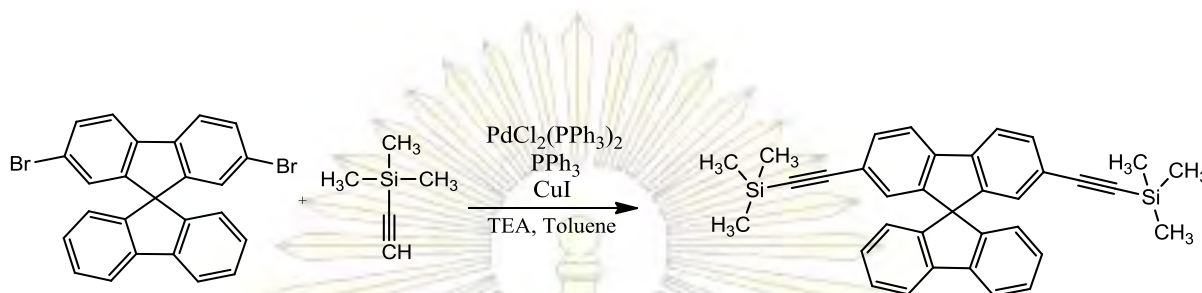
### 2.2.1 การสังเคราะห์ 5-iodo-salicylaldehyde



แผนภาพที่ 2.1 การสังเคราะห์ 5-iodo-salicylaldehyde

นำซาลิไซลัลดีไฮด์ (5.0 กรัม, 40.9 มิลลิโมล) มาผสมกับไดคลอโรมีเทน (5 มิลลิลิตร) ที่อุณหภูมิ 0°C แล้วค่อยๆเติมไอโอดีนโมโนคลอไรด์ (2.1 มิลลิลิตร, 40.9 มิลลิโมล) ลงไป คนสารละลายที่อุณหภูมิ 0°C จนถึงอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตรวจสอบปฏิกิริยาว่าเกิดสมบูรณ์หรือไม่โดย TLC เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้ว จึงสกัดสารละลายด้วย โซเดียมไทโอซัลเฟต และไดคลอโรมีเทน 3 ครั้ง นำชั้นไดคลอโรมีเทนที่แยกได้มารวมกัน แล้วเติมแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต กรองผ่านสำลี นำสารละลายที่ได้ไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยลดความดัน จนกลายเป็นของเหลวหนืดสีเหลืองส้ม จากนั้นเติมเฮกเซนเพื่อตกตะกอน และกรองผลิตภัณฑ์ด้วยการกรองสุญญากาศ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ปริมาณ 2.5 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 25 นำสารผลิตภัณฑ์มาพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.94 (s, 1H), 9.83 (t, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.76 (dd, *J* = 8.8, 2.1 Hz, 1H), 6.80 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H).

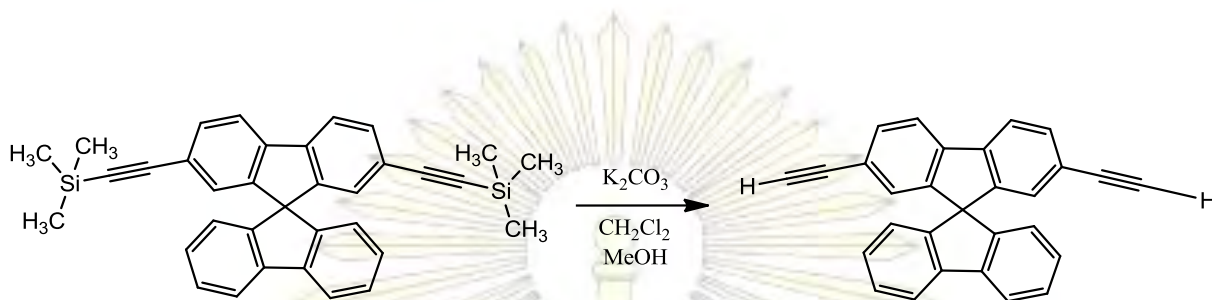
## 2.2.2 การสังเคราะห์ 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene]



แผนภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์ 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene]

นำ 2,7-ไดโบรมอ-9,9'-สไปโรไบ [ฟลูออรีน] (0.4 กรัม, 0.8 มิลลิโมล), บิส (ไตรฟีนิลฟอสฟีน) แพลเลเดียม (II) คลอไรด์ (0.06 กรัม, 0.08 มิลลิโมล), ไตรฟีนิลฟอสฟีน (0.04 กรัม, 0.2 มิลลิโมล), คอปเปอร์ (I) ไอโอดิด์ (0.03 กรัม, 0.2 มิลลิโมล), ไตรเอทิลามีน (4 มิลลิลิตร) และโทลูอีน (4 มิลลิลิตร) มาผสมกันในขวดทำปฏิกิริยา นำของผสมดังกล่าวไปคนที่อุณหภูมิ 100°C แล้วค่อยๆหยด เอทินิลไตรเมทิลไซเลน (6 มิลลิลิตร, 4.3 มิลลิโมล) ลงไป (ใช้เวลาในการเติมประมาณ 2 นาที) จากนั้นคนสารละลายต่อไปอีกที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อการทดสอบด้วย TLC แสดงผลว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว จึงสกัดสารละลายผสมด้วย แอมโมเนียมคลอไรด์และไดคลอโรมีเทน 3 ครั้ง นำชั้นไดคลอโรมีเทนที่แยกได้มารวมกัน เติมแอนไฮดรัส โซเดียมซัลเฟต กรองผ่านสำลี แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยลดความดัน และทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และมีตัวทำละลายเป็นเฮกเซน เมื่อสารอื่นที่ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ออกมาจนหมด จึงปรับตัวทำละลายเป็น เฮกเซน : เอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 3 : 1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ปริมาณ 0.34 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 78 นำสารผลิตภัณฑ์มาพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.84 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.74 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.48 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.39 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.12 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 6.82 (s, 1H), 6.69 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 0.15 (s, 9H). ข้อมูลข้างต้นสอดคล้องกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง<sup>12</sup>

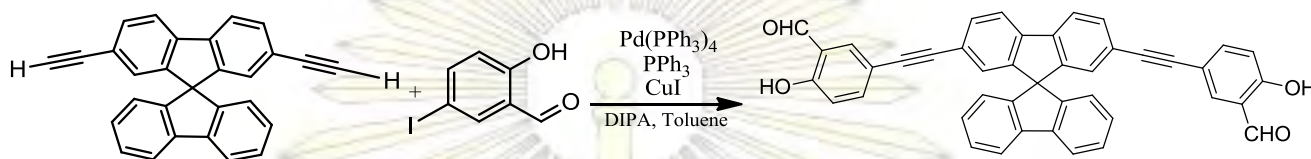
## 2.2.3 การสังเคราะห์ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene]



แผนภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene]

นำสาร 2,7-bis(trimethylsilyl)ethynyl-9,9'-spirobi[fluorene] (0.3 กรัม, 0.6 มิลลิโมล), โพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.4 กรัม, 3 มิลลิโมล), เมทานอล (4 มิลลิลิตร) และ ไดคลอโรมีเทน (4 มิลลิลิตร) มาผสมรวมกันในขวดทำปฏิกิริยา นำของผสมดังกล่าวไปคนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ โดยสามารถตรวจสอบได้จากการทำ TLC จึงสกัดสารละลายด้วยน้ำ และไดคลอโรมีเทน 3 ครั้ง นำชั้นไดคลอโรมีเทนที่แยกได้มารวมกัน แล้วจึงนำมาเติมแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต กรองผ่านสำลี นำสารละลายที่ได้ไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยลดความดัน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว ปริมาณ 0.2 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 92 นำสารผลิตภัณฑ์มาพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.84 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.78 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.51 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.38 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.12 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.70 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 2.98 (s, 1H). ข้อมูลข้างต้นสอดคล้องกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง<sup>12</sup>

2.2.4 การสังเคราะห์ 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde)



แผนภาพที่ 2.4 การสังเคราะห์สารเป้าหมาย 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde)

นำ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene] (0.19 กรัม, 0.5 มิลลิโมล), 5-iodo-salicylaldehyde (0.5 กรัม, 2 มิลลิโมล), เตตระคีซ (ไตรฟีนิลฟอสฟีน) แพลเลเดียม (0) (0.06 กรัม, 0.05 มิลลิโมล), ไตรฟีนิลฟอสฟีน (0.03 กรัม, 0.1 มิลลิโมล), คอปเปอร์ (I) ไอโอดด์ (0.02 กรัม, 0.1 มิลลิโมล), ไดไอโซโพรพิลอะมีน (4 มิลลิลิตร) และโทลูอีน (6 มิลลิลิตร) มาผสมกันในขวดทำปฏิกิริยา นำของผสมดังกล่าวไปคนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 60 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ โดยสามารถตรวจสอบได้จากการทำ TLC จึงสกัดสารละลายด้วยน้ำและ ไดคลอโรมีเทน 3 ครั้ง นำชั้นไดคลอโรมีเทน ที่แยกได้มารวมกัน แล้วจึงเติมแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟตกรองผ่านสำลี แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยลดความดัน ทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และมีตัวทำละลายเป็นเฮกเซน แล้วค่อยๆ เพิ่มหัวของตัวทำละลายเป็น เฮกเซน : เอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 9 : 1, 7 : 3 และ 6 : 4 ตามลำดับ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง ปริมาณ 0.084 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 27 นำสารผลิตภัณฑ์มาพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.08 (s, 2H), 9.82 (s, 2H), 7.88 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.83 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.41 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.15 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.93 (s, 2H), 6.91 (d,  $J = 3.8$  Hz, 2H), 6.77 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  196.5, 161.9, 149.8, 148.2, 142.3, 141.7, 140.1, 137.2, 131.9, 128.6, 127.7, 124.6, 123.1, 121.0, 120.8, 120.7, 118.6, 115.5, 89.7, 88.0.

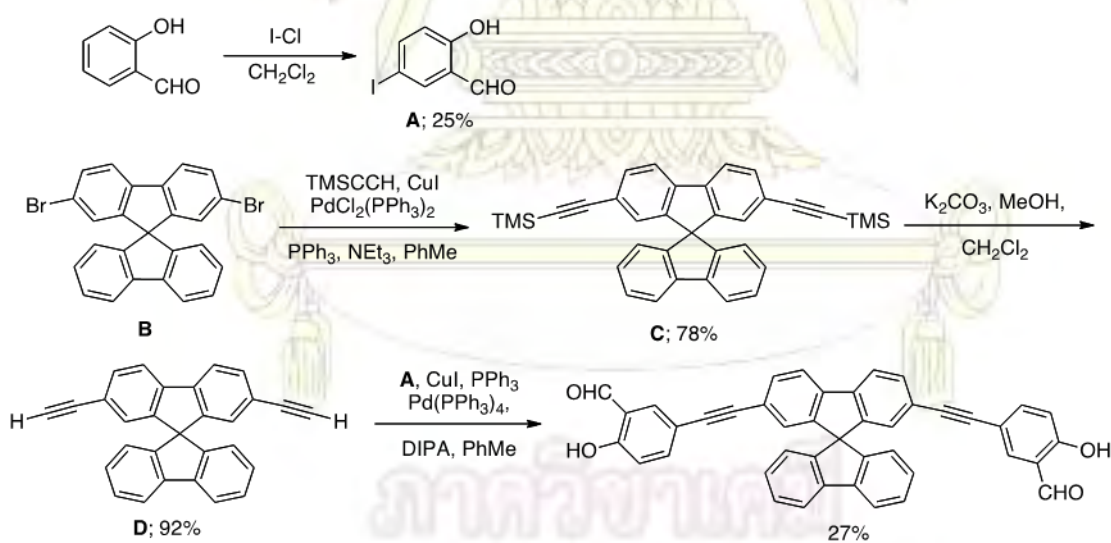
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

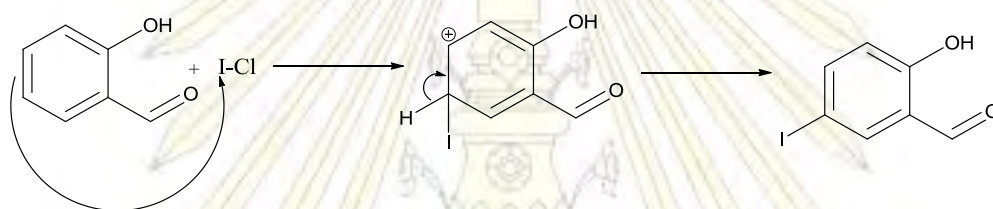
#### 3.1 การสังเคราะห์

โครงการนี้ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของสไปโรฟลูออรีน 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde) ตามแผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์เริ่มต้นจากการเตรียม 5-iodo-salicylaldehyde (**A**) เพื่อใช้เป็น receptor unit และเตรียมสไปโรฟลูออรีนที่มีแอลคไนด์ (**D**) เพื่อใช้เป็นหน่วยให้สัญญาณเรืองแสง และในการสังเคราะห์สารเป้าหมายจะใช้ปฏิกิริยา Sonogashira coupling เป็นขั้นตอนสุดท้าย



แผนภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารเป้าหมาย 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde)

ในการเตรียม 5-iodo-salicylaldehyde นั้น จะนำซาลิไซลัลดีไฮด์ มาทำปฏิกิริยา electrophilic aromatic substitution ดังแสดงใน **แผนภาพที่ 3.2** ปฏิกิริยาดังกล่าวใช้ไอโอดีนโมโนคลอไรด์แทน  $I_2$  เนื่องจากมีความเป็นอิเล็กโตรไฟล์ที่ดีกว่า และการแทนที่จะมี regioselectivity ที่ตำแหน่ง 5 อันเป็นผลรวมจากการ *para*-directing ของหมู่  $-OH$  และ *meta*-directing ของหมู่  $-CHO$  ในขั้นตอนนี้ได้สารผลิตภัณฑ์คิดเป็นร้อยละ 25 ในการวิเคราะห์ด้วย TLC หลังปฏิกิริยาจะพบว่าสารตั้งต้นหมดไปและเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเพียงชนิดเดียว ดังนั้นสาเหตุที่ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณน้อยอาจเกิดจากความไม่สมบูรณ์ในการตกตะกอน ซึ่งอาจเป็นผลจากการเติม เฮกเซนในปริมาณที่มากเกินไปหรือใช้เวลาในการตกตะกอนไม่เพียงพอ

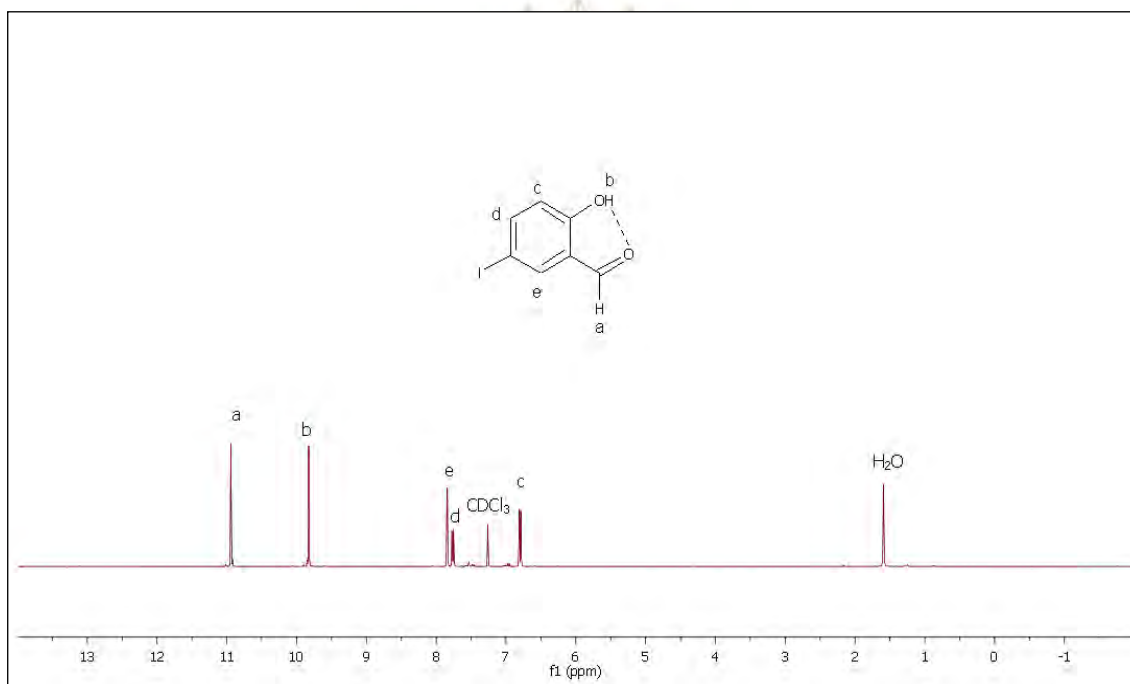


**แผนภาพที่ 3.2** ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของ 5-iodo-salicylaldehyde

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ (5-iodo-salicylaldehyde) ไปพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1H$ -NMR จะพบว่ามีจำนวนโปรตอนทั้งสิ้น 5 สัญญาณ ได้แก่ สัญญาณแบบ singlet ของหมู่แอลดีไฮด์ที่ chemical shift 10.93 ppm, สัญญาณแบบ singlet ของหมู่ไฮดรอกซิล ที่ chemical shift 9.83 ppm และสัญญาณของโปรตอนที่อยู่บนวงแอรมาติกอีก 3 ตำแหน่ง ที่ chemical shift 7.84, 7.76, 6.8 ppm

โดยปกติสัญญาณโปรตอนของหมู่ฟีนอลิกไฮดรอกซิลจะปรากฏบริเวณ 4-8 ppm แต่ในกรณีที่เป็นอนุพันธ์ของซาลิไซลัลดีไฮด์นั้น สัญญาณดังกล่าวจะถูก deshield ไปยังบริเวณ 9-10 ppm โดยสามารถอธิบายการ deshield นี้ได้จากโครงสร้างที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intramolecular hydrogen bonding) ดังแสดงใน **รูปที่ 3.1** (รูปแทรก)

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

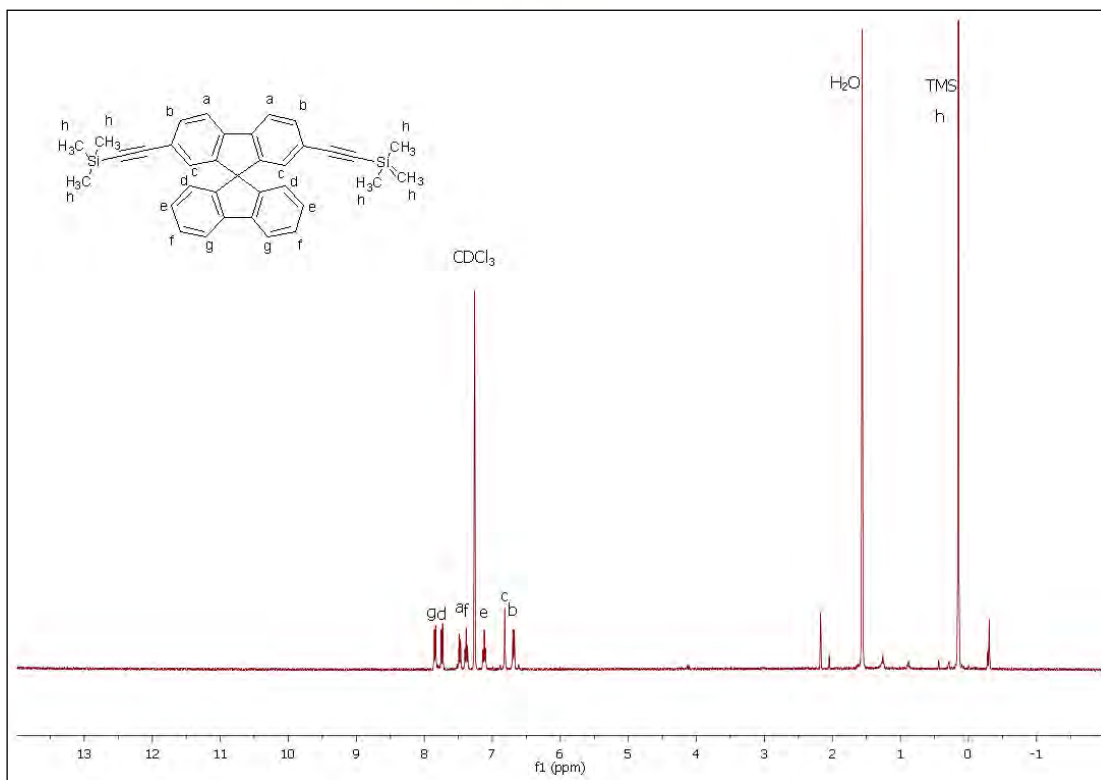


รูปที่ 3.1  $^1\text{H-NMR}$  ของ 5-iodo-salicylaldehyde ใน  $\text{CDCl}_3$

สำหรับการสังเคราะห์หน่วยให้สัญญาณของสารเป้าหมาย จะเริ่มด้วยการนำ 2,7-ไดโบรม-9,9'-สไปโรไบ[ฟลูออรีน] มาทำปฏิกิริยา Sonogashira กับ เอทีนิลไตรเมทิลไซเลน ในโทลูอีน โดยมี บิส(ไดรฟีนิลฟอสฟีน)แพลเลเดียม(II) คลอไรด์, คอปเปอร์(I) ไอโอดไรด์ และไตรฟีนิลฟอสฟีน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ไตรเอทิลามีนเป็นเบส พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 78

จากสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (รูปที่ 3.2) พบว่ามีโปรตอนบนวงแอโรมาติก ที่ chemical shift 7.84, 7.74, 7.48, 7.39, 7.12, 6.82 และ 6.69 ppm จะให้สัญญาณ doublet, doublet, doublet, triplet, triplet, singlet และ doublet ตามลำดับ ซึ่งจะมีจำนวนพีคเพียงแค่ครึ่งเดียวของจำนวนโปรตอนทั้งหมด เพราะโมเลกุลนี้มีสมมาตร และยังพบโปรตอนที่ chemical shift 0.15 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของหมู่ TMS จึงเป็นหลักฐานยืนยันว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2,7-bis((trimethylsilyl) ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene]



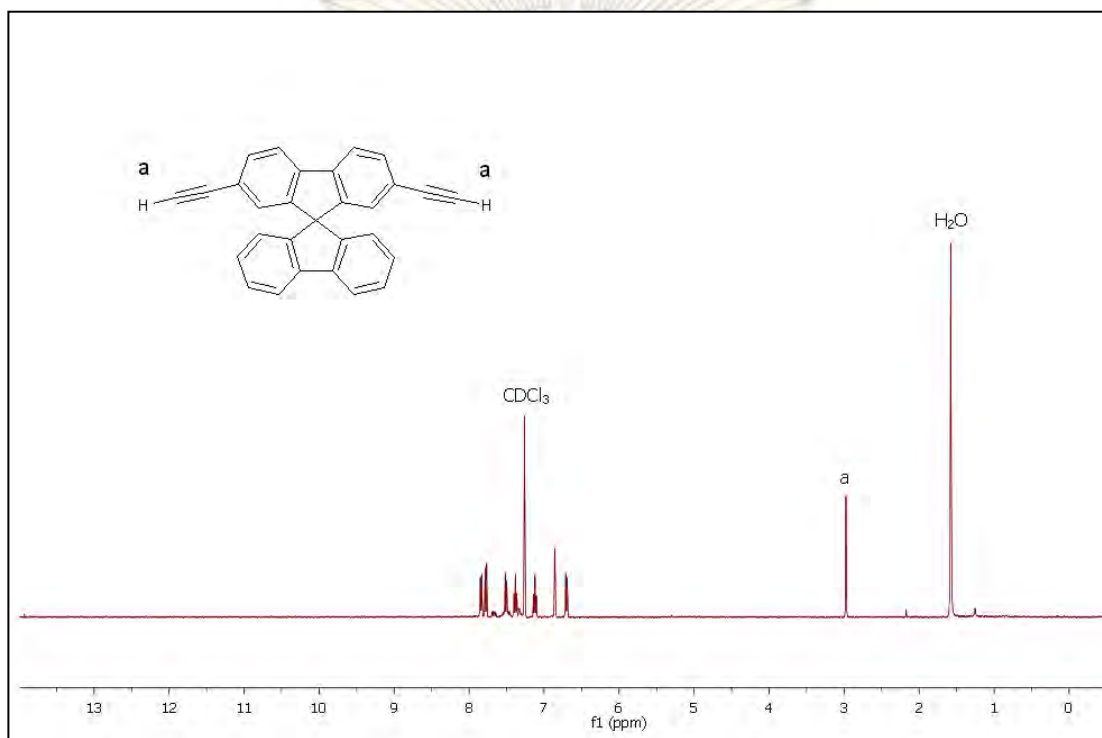


รูปที่ 3.2  $^1\text{H-NMR}$  ของ 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] ใน  $\text{CDCl}_3$

จากนั้นจึงนำ 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] ไปทำปฏิกิริยา hydrolysis โดยใช้โพแทสเซียมคาร์บอเนต ในเมทานอลและไดคลอโรมีเทน เพื่อเป็นการกำจัดหมู่ TMS ในขั้นตอนนี้ ผลึกที่ได้อาจมีขี้วมมากขึ้น อันจะเห็นได้จากค่า Rf ที่ลดลง เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น ขั้นตอนนี้ได้ผลึกที่เป็นของแข็งสีขาว และ คิดเป็นร้อยละของผลึกที่เท่ากับ 92

จากสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene] (รูปที่ 3.3) ที่ได้จะพบว่ามีโปรตอนที่อยู่บนวงอะโรมาติก ที่ chemical shift 7.84, 7.78, 7.51, 7.38, 7.12, 6.86, 6.70 ppm จะให้สัญญาณ doublet, doublet, doublet, triplet, triplet, singlet และ doublet ตามลำดับ ซึ่งจะมีจำนวนพีคเพียงแค่ครึ่งเดียวของจำนวนโปรตอนทั้งหมด เพราะโมเลกุลนี้มีสมมาตรในโมเลกุล ส่งผลให้แต่ละพีคจะมี Integration เป็น 2 เท่า และค่า chemical shift เป็นค่า ที่ใกล้เคียงกับสาร 2,7-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] ซึ่งเป็นสารตั้งต้น เนื่องจากโมเลกุลไม่ได้มีการ

เปลี่ยนแปลงมากนัก และยังพบโปรตอนที่มี chemical shift 2.98 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของแอลไคน์ จึงเป็นพิกที่สามารถยืนยันได้ว่าได้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นเป็นสาร 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene]

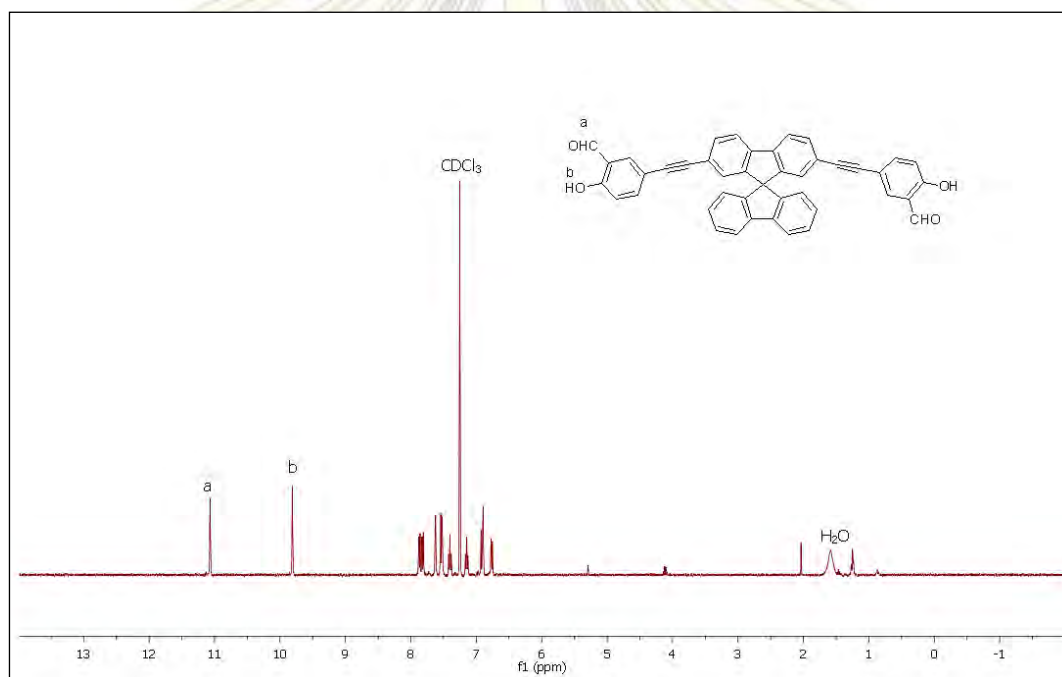


รูปที่ 3.3  $^1\text{H-NMR}$  ของ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene] ใน  $\text{CDCl}_3$

จากนั้นจึงนำ 2,7-diethynyl-9,9'-spirobi[fluorene] ที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยา Sonogashira ต่อกับ 5-iodo-salicylaldehyde ในสารละลายโทลูอีน โดยมี เตตระคีซ (ไตรฟีนิลฟอสฟีน) แพลเลเดียม (0), คอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์ และไตรฟีนิลฟอสฟีน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมีไดไอโซโพรพิลอะมีนเป็นเบส พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 27

จากสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde) (รูปที่ 3.4) ที่ได้จะพบว่าโปรตอนที่อยู่บนวงอะโรมาติกมีการซ้อนทับกัน ทำให้การพิจารณาเป็นไปได้ยาก แต่เมื่อดู integration ของแต่ละพิก ทำให้สามารถระบุได้ว่ามีโปรตอนที่แตกต่างกันอยู่ 10 แบบ ดังนี้ chemical shift 7.88, 7.83, 7.63, 7.55, 7.53, 7.41, 7.15, 6.93, 6.91 และ 6.77 ppm ซึ่ง

เป็นจำนวนที่เท่ากับจำนวนชนิดของโปรตอนบนวงอะโรมาติก จะเห็นได้ว่ามีจำนวนพีคเพียงแค่อันเดียวของจำนวนโปรตอนทั้งหมด เพราะโมเลกุลนี้มีสมมาตรในโมเลกุล จึงทำการพิจารณาโปรตอนที่ chemical shift 11.08 และ 9.82 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของหมู่แอลดีไฮด์ และไฮดรอกซิล ตามลำดับ จาก  $^1\text{H-NMR}$  จึงสามารถยืนยันได้ว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็น 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde) จริง



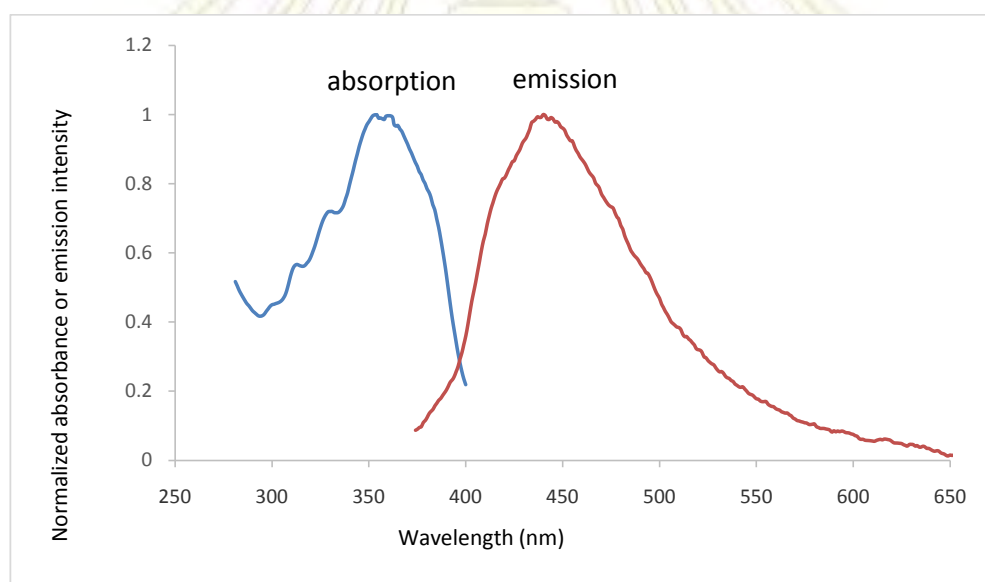
รูปที่ 3.4  $^1\text{H-NMR}$  ของ 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde) ใน  $\text{CDCl}_3$

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.2 การศึกษาสมบัติทางแสง

การศึกษาสมบัติทางแสงของสารที่สังเคราะห์ได้ ในที่นี่จะทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงและค่าการคายพลังงานแสงในช่วง UV-visible โดยนำ 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde) ซึ่งในที่นี่จะกำหนดเป็น **Fluorophore** มาทำการวัดในตัวทำละลาย DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1

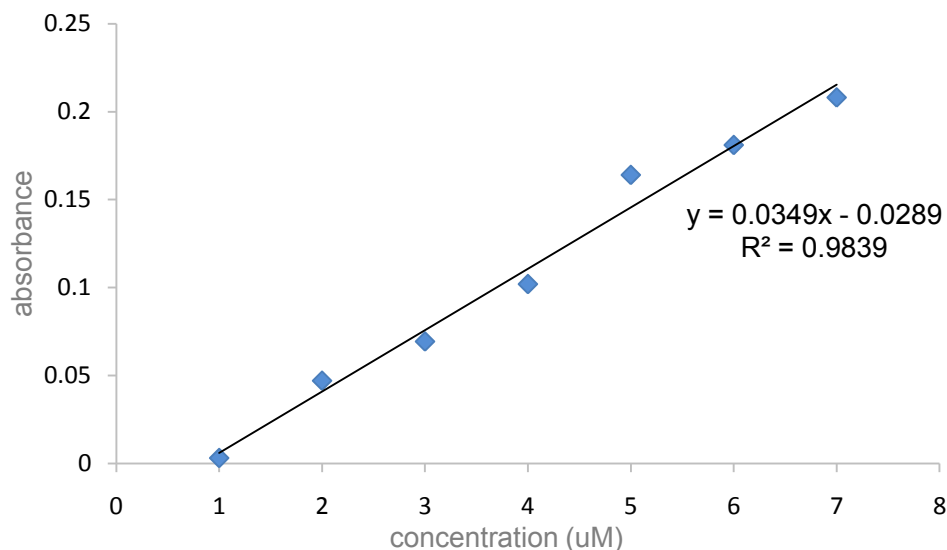
จากสเปกตรัมพบว่า **Fluorophore** มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 354 นาโนเมตร และค่าการคายพลังงานแสงสูงสุดที่ 441 นาโนเมตร ซึ่งความยาวคลื่นของการคายพลังงานแสงสูงสุดอยู่ในช่วงของแสงสีฟ้า (รูปที่ 3.5)



รูปที่ 3.5 Normalized absorption และ emission spectra ของ **Fluorophore** ใน DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1

จากนั้นทำการหาค่าโมลาร์แอบซอร์บติวิตีของ **Fluorophore** โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ **Fluorophore** ที่ความเข้มข้นต่างๆ แล้วนำมาสร้างกราฟ (รูปที่ 3.6)

จากผลการทดลองพบว่า ได้กราฟเส้นตรงและเมื่อหาความชันของกราฟจะได้เท่ากับ 0.0349 ซึ่งจะได้ค่าโมลาร์แอบซอร์บติวิตีของ **Fluorophore** เท่ากับ  $34900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$



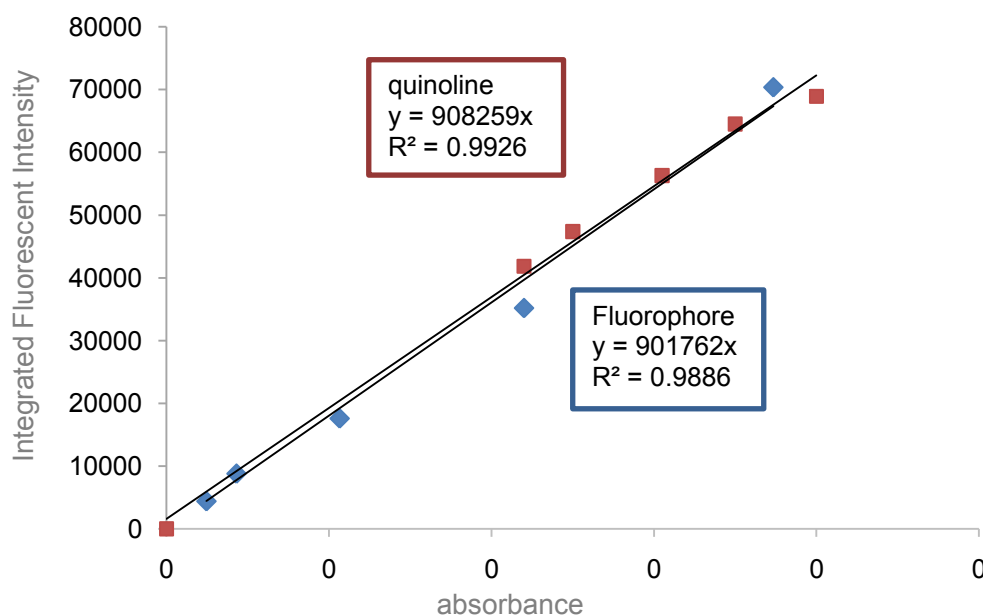
รูปที่ 3.6 การพล็อตระหว่าง Absorbance กับ Concentration

จากนั้นจึงทำการหาค่าควอนตัมยิลด์ของ **Fluorophore** โดยนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสง และนำสารละลายที่มีความเข้มข้นเดียวกันนี้มาวัดการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ บันทึกพื้นที่ใต้กราฟ ทำซ้ำอีก 4 ความเข้มข้น และนำค่าที่ได้มาสร้างกราฟ เทียบกับกับกราฟของสารมาตรฐาน (quinoline) ที่ทราบค่าควอนตัมยิลด์แล้ว (รูปที่ 3.7)

จากผลการทดลองพบว่า ได้กราฟเส้นตรงและเมื่อนำความชันของ **Fluorophore** กับ สารมาตรฐาน (quinoline) และค่าควอนตัมยิลด์ของสารมาตรฐาน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.54 มาแทนค่าในสมการ

$$\varphi_B = \varphi_{A(std)} \frac{\text{slope}B}{\text{slope}A(std)} \times \frac{\eta_B}{\eta_{A(std)}}$$

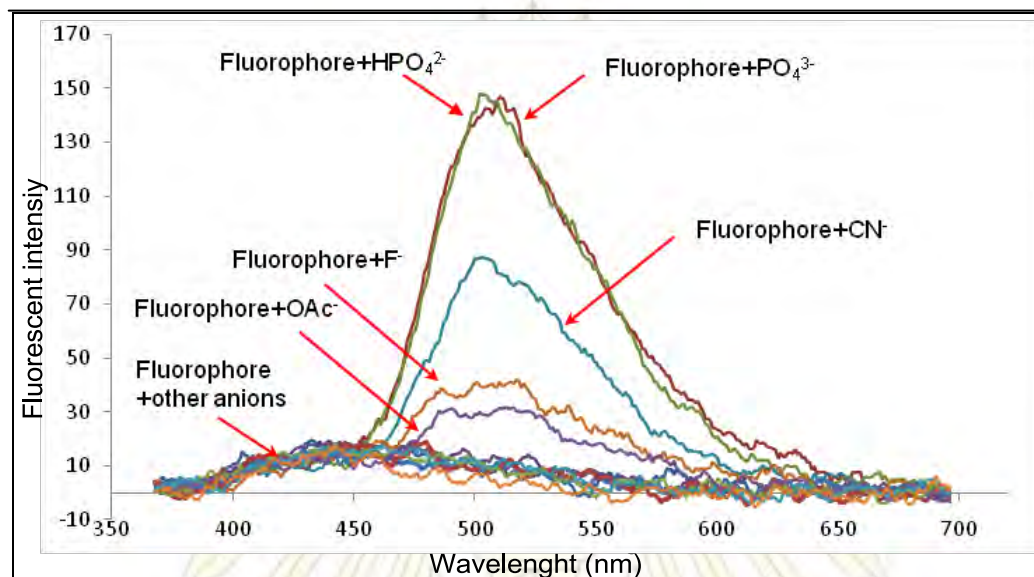
พบว่าจะได้ค่าควอนตัมยิลด์ของ **Fluorophore** มีค่าเท่ากับ 0.5361



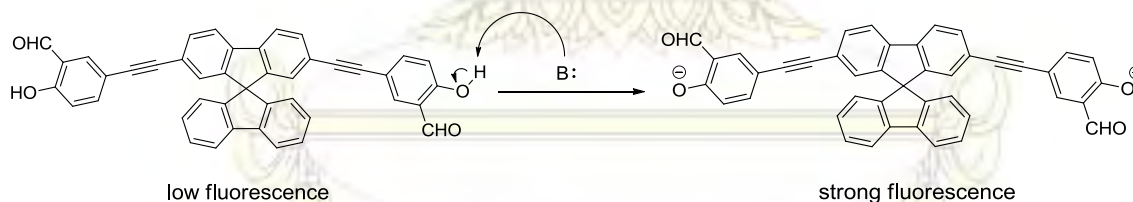
รูปที่ 3.7 การพล็อตระหว่าง Integrated Fluorescent Intensity กับ Absorbance ของ Fluorophore เทียบกับ quinoline (สารมาตรฐาน)

จากนั้นจึงนำ Fluorophore มาตรวจหาความจำเพาะต่อแอนไอออน แอนไอออนดังกล่าวคือ  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OAc}^-$  และ  $\text{NO}_3^-$  โดยที่ความเข้มข้นของ Fluorophore อยู่ที่ 1 ไมโครโมลาร์ และความเข้มข้นของแอนไอออนอยู่ที่ 1 มิลลิโมลาร์

จากการทดลองพบว่า Fluorophore เมื่อทำการตรวจวัดแอนไอออน ได้ผลคือแอนไอออนที่เป็นเกลือของกรดแก่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมของการคายพลังงานแสง แต่แอนไอออนที่เป็นเกลือของกรดอ่อนคือ  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  และ  $\text{OAc}^-$  ซึ่งมีความเป็นเบสจะเกิดการ deprotonated เกิดเป็น  $\text{O}^-$  ทำให้อิเล็กทรอนิกส์เคลื่อนที่เข้าไปในวงอะโรมาติกได้มากขึ้น เป็นการเพิ่มความยาวของระบบคอนจูเกต โมเลกุลมีความเสถียรขึ้น สเปกตรัมจึง red shift ไปคายพลังงานแสงที่ประมาณ 520 นาโนเมตร (รูปที่ 3.8) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังแสดงใน แผนภาพที่ 3.3 จึงสรุปได้ว่า Fluorophore มีความจำเพาะต่อแอนไอออนที่มีความเป็นเบส



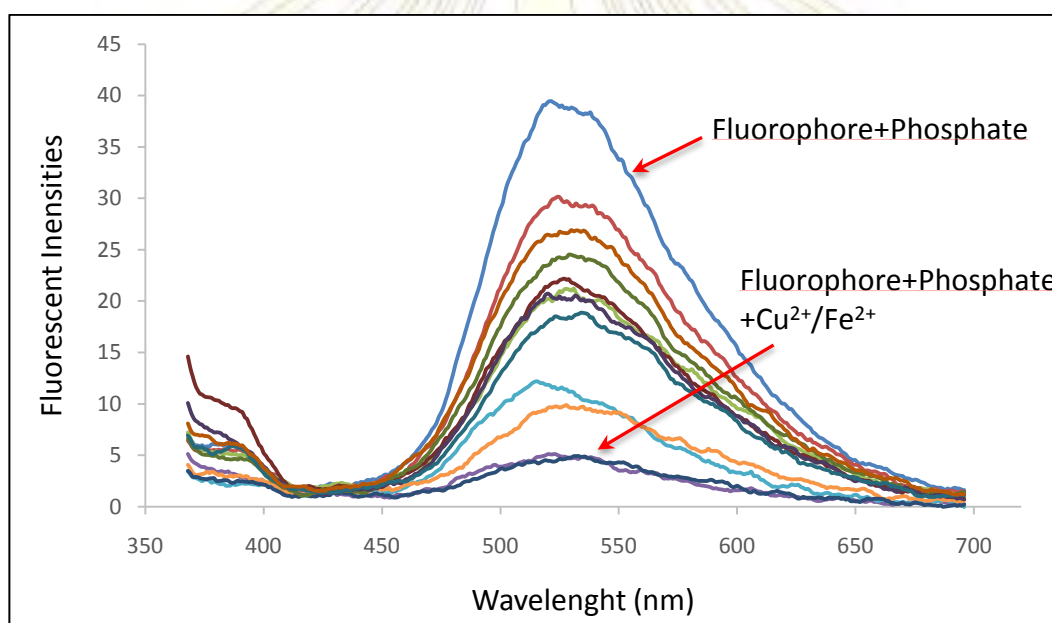
รูปที่ 3.8 การคายพลังงานของ Fluorophore เมื่อทำการเติมแอนไอออนชนิดต่างๆใน DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1



แผนภาพที่ 3.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของ Fluorophore กับแอนไอออนที่มีความเป็นเบส

จากนั้นจึงนำ Fluorophore ที่มีการเติม PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ลงไปให้มีความเข้มข้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูง มาทำการตรวจวัดไอออนของโลหะหนัก โลหะหนักดังกล่าวคือ Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> และ Fe<sup>3+</sup> โดยที่ความเข้มข้นของ Fluorophore อยู่ที่ 1 ไมโครโมลาร์, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ และโลหะหนักเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์

จากการทดลองพบว่า **Fluorophore** ที่มีการเติม  $\text{PO}_4^{3-}$  ลงไป เมื่อทำการตรวจวัดไอออนของโลหะหนัก จะพบว่าที่ประมาณ 520 นาโนเมตร สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ **Fluorophore** ที่มีการเติม  $\text{PO}_4^{3-}$  และไอออนของโลหะหนักชนิดต่างๆลงไป มีการดับสัญญาณลงเมื่อเทียบกับ **Fluorophore** ที่มีการเติม  $\text{PO}_4^{3-}$  เพียงอย่างเดียว และมี  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่สัญญาณดับลงสนิท แต่ก็พบว่าการเปลี่ยนแปลงสัญญาณของแต่ละไอออนยังไม่สามารถแยกกันได้อย่างชัดเจน **Fluorophore** นี้จึงไม่มีความจำเพาะต่อไอออนของโลหะหนัก (รูปที่ 3.9)



รูปที่ 3.9 การคายพลังงานของ **Fluorophore** เมื่อทำการเติม  $\text{PO}_4^{3-}$  และไอออนโลหะหนักชนิดต่างๆใน DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์อนุพันธ์ของสไปโรฟลูออรีนผ่านปฏิกิริยาโซโนคาซิราของ 2,7-ไดโบรโม-9,9'-สไปโรไบ[ฟลูออรีน] และเอทีนิลไตรเมทิลไซเลน ไฮโดรไลซิส และโซโนคาซิราของไดเอทีนิลสไปโรไบ[ฟลูออรีน] กับ ไอโอดอลิโซลล์ไฮด์ กระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าวได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 27 ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น 5,5'-(9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(2-hydroxybenzaldehyde) จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาสมบัติทางแสงในสารละลาย DMSO-HEPES buffer (pH =7, 10 mM) 9:1 โดยพบว่าสารดังกล่าวมีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 354 นาโนเมตร และมีค่าการคายพลังงานแสงสูงสุดในช่วง 441 นาโนเมตร สามารถหาค่าโมลาร์แอบซอปติวิตี และค่าควอนตัมยิลด์ได้ มีค่าเท่ากับ  $34900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  และ 0.54 ตามลำดับ จากการตรวจวัดหาความจำเพาะของ **Fluorophore** โดยที่ความเข้มข้นของ **Fluorophore** อยู่ที่ 1 ไมโครโมลาร์ และความเข้มข้นของแอนไอออนอยู่ที่ 1 มิลลิโมลาร์ พบว่ามีความจำเพาะต่อแอนไอออนที่มีความเป็นเบส คือ  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  และ  $\text{OAc}^-$

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บรรณานุกรม

1. Skoog, D. A.; Leary, J. J.; Principles of instrumental analysis, 4<sup>th</sup> edition, Saunders College.
2. Wang, L.; Pan, B.; Zhu, L.; Wang, Y.; Liu, Y.; Jin, J.; Chen, J.; Ma, D. Construction of Thermally Stable 3,6-disubstituted Spiro-Fluorene Derivatives as Host Materials for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *DYES PIGMENTS*. **2015**, *114*, 222-230.
3. Yook, S. K.; Jeon, O. S.; Joo, W. C.; Lee, Y. J. High Efficiency Phosphorescent white Organic Light-emitting Diodes Using a Spirofluorene Based Phosphine Oxide Host Material. *THIN SOLID FILMS*. **2010**, *518*, 4462-4466.
4. Jeon, O. S.; Yook, S. K.; Lee, Y. J. Pyridine Substituted Spirofluorene Derivative as an Electron Transport Material for High Efficiency in Blue Organic Light-emitting Diodes. *THIN SOLID FILMS*. **2010**, *519*, 890-893.
5. Qian, Y.; Xie, G.; Chen, S.; Liu, Z.; Ni, Y.; Zhou, X.; Xie, L.; Liang, J.; Zhao, Y.; Yi, M.; Zhao, Y.; Wei, W.; Huang, W. A New Spiro[fluorene-9,90-xanthene]-Based Host Material Possessing no Conventional Hole- and Electron-Transporting Units for Efficient and Low Voltage Blue PHOLED via Simple two-step Synthesis. *ORG ELECTRON*. **2012**, *13*, 2741-2746.
6. Lee, H. K.; Kim, O. S.; Yook, S. K.; Jeon, O. S.; Lee, Y. J.; Yoon, S. S. Highly Efficient Blue Light-emitting Diodes Containing Spirofluorene Derivatives End-capped with Triphenylamine/Phenylcarbazole. *SYNTHETIC MET*. **2011**, *161*, 2024-2030.
7. Hongyao, Y.; Xiaoying, Z., Haibo, X.; A Novel Fluorescent Sensor for Silver Ion and pH. *JOURNAL OF SHANGHAI NORMAL UNIVERSITY*. **2012**, *41*, 638-645.
8. Li, Q.; Guo, Y.; Xu, J.; Shao, S.; Salicylaldehyde Based Colorimetric and "turn on" Fluorescent Sensors for Fluoride Anion Sensing Employing Hydrogen Bonding. *SENSOR ACTUAT B-CHEM*. **2011**, *158*, 427-431.

9. Dvivedi, A.; Rajakannu, P.; Ravikanth, M. *meso*-Salicylaldehyde Substituted BODIPY as a Chemodosimetric Sensor for Cyanide Anions. *DALTON TRANS.* **2015**, *44*, 4054-4062.
10. Yang, Y.; Yin, C.; Huo, F.; Chu, Y.; Tong, H.; Chao, J.; Cheng, F.; Zheng, A. pH-Sensitive Fluorescent Salicylaldehyde Derivative for Selective Imaging of Hydrogen Sulfide in Living Cells. *SENSOR ACTUAT B-CHEM.* **2013**, *186*, 212-218.
11. Cho, H. N.; Jung, S. H.; Park, S. J., US patent 20050176915.



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



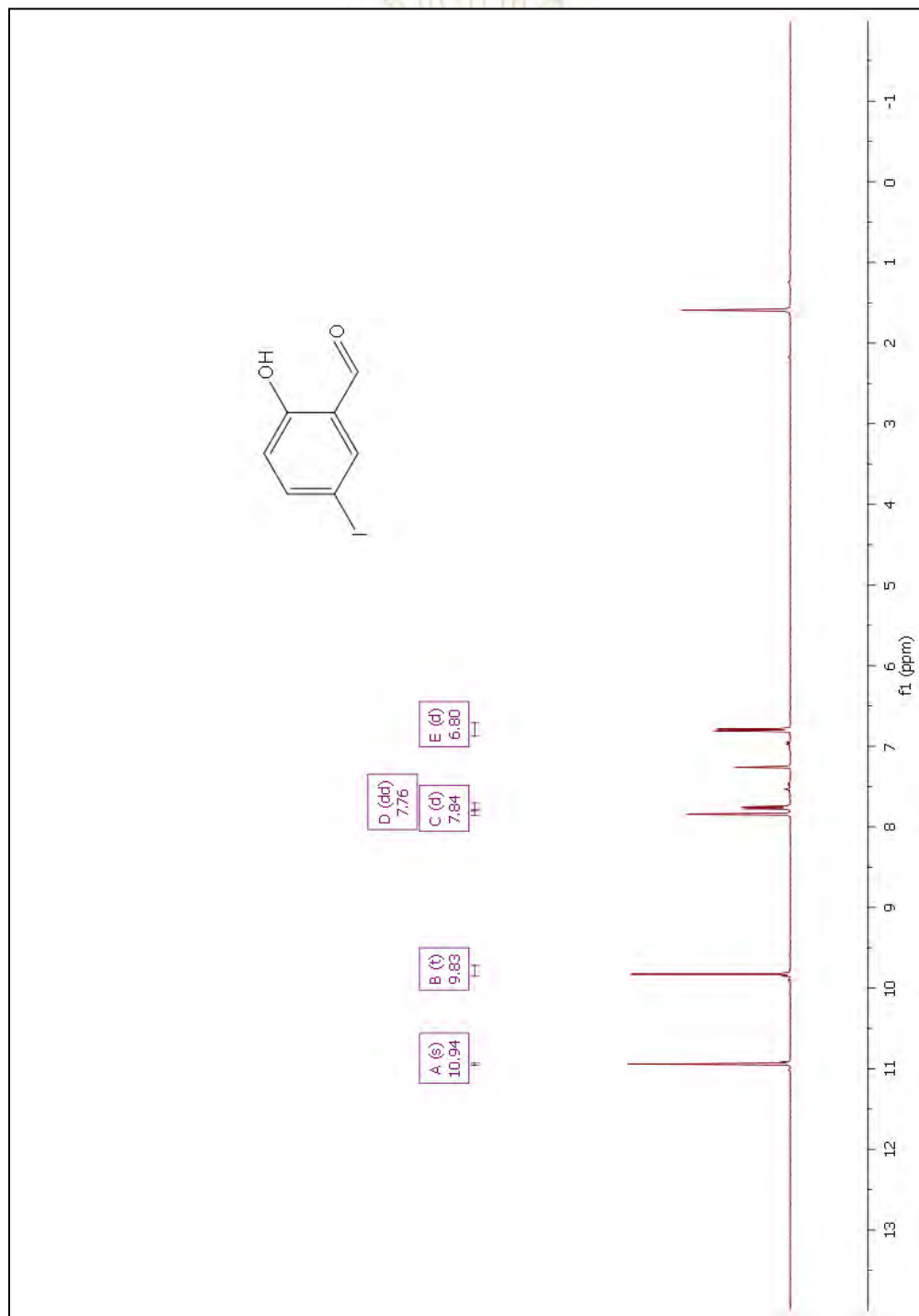
ภาคผนวก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม



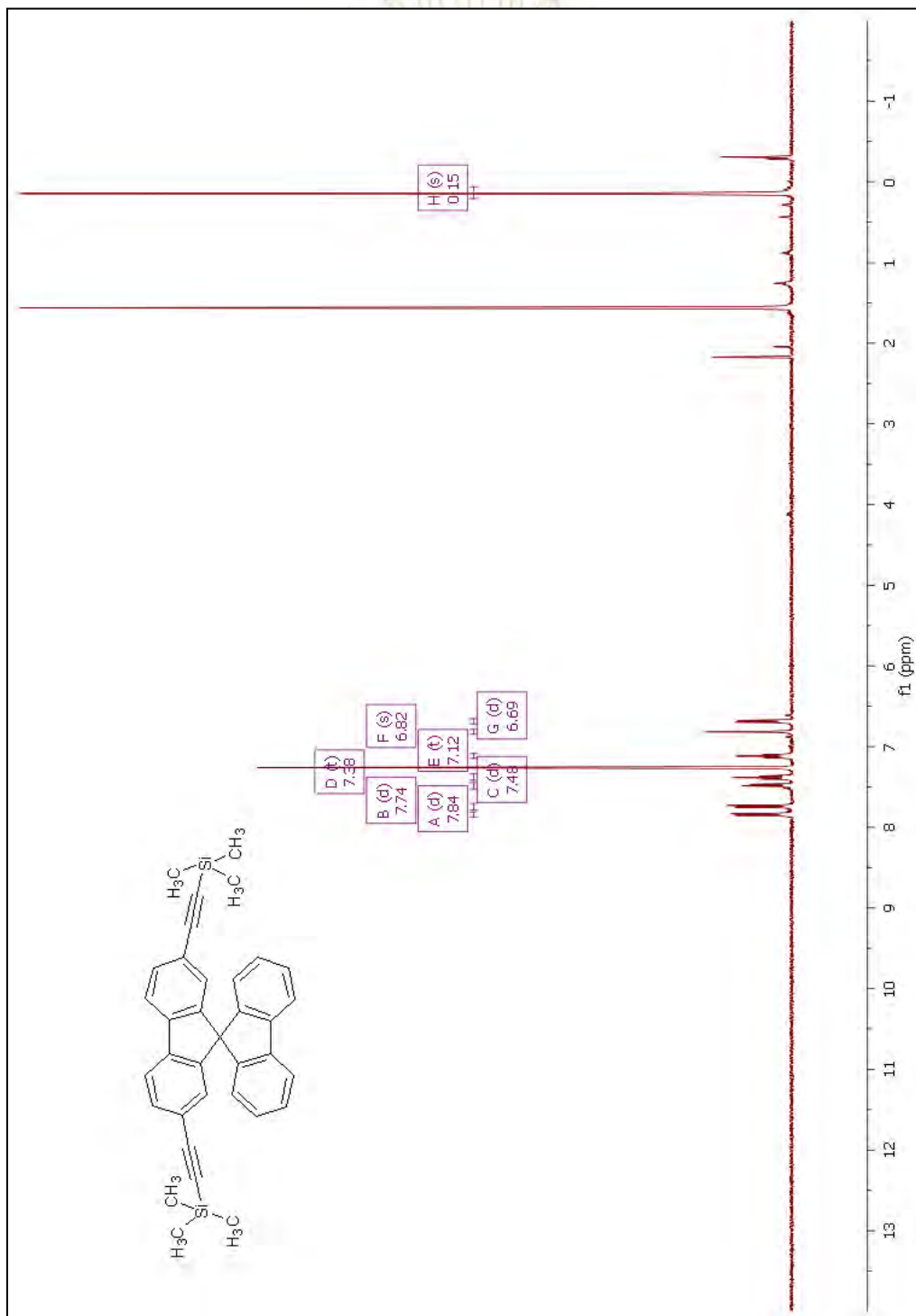
ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

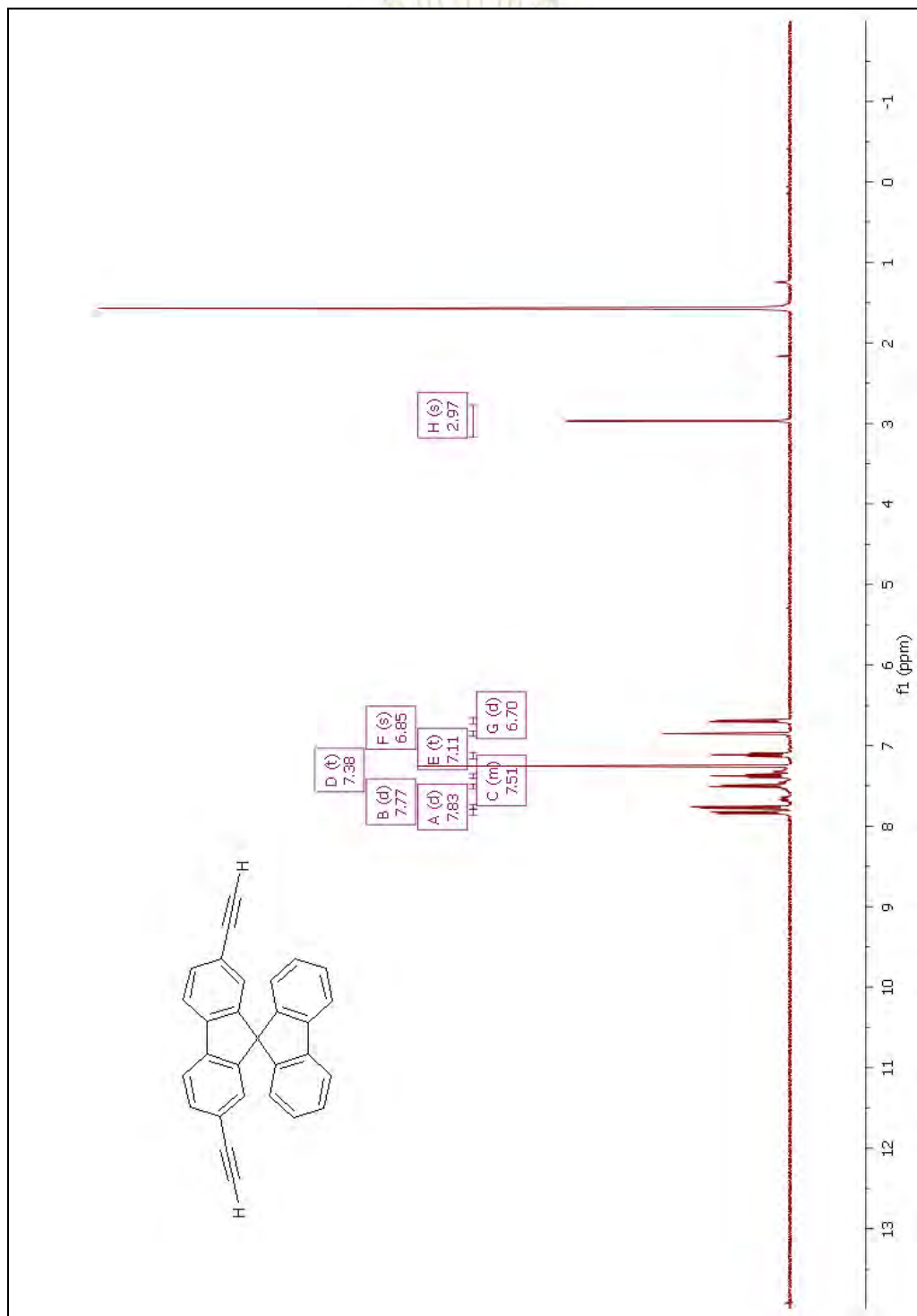
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

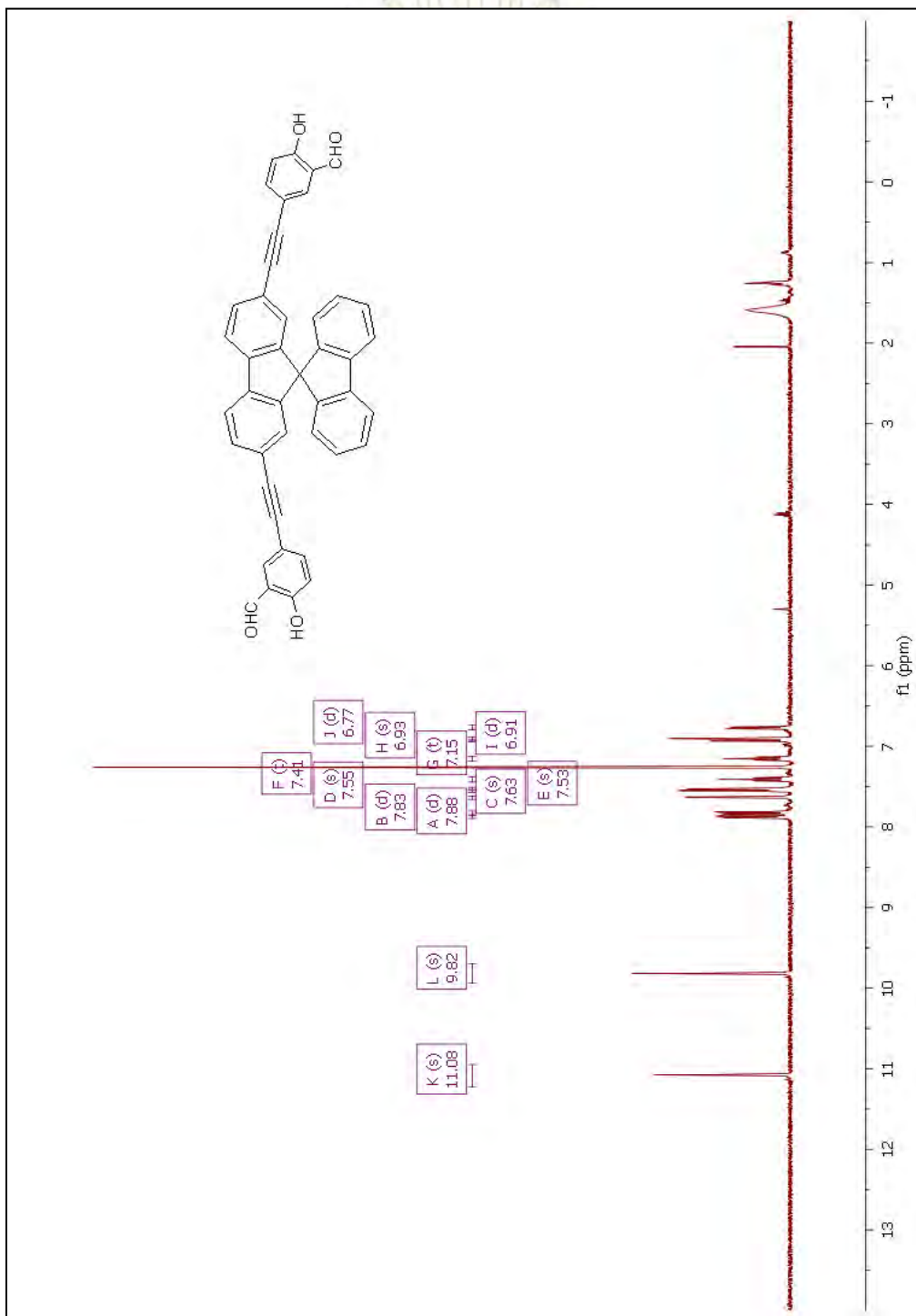


รูปแสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ของสาร A



รูปแสดง <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัม (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ของสาร C

รูปแสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ของสาร D



รูปแสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ของสารเป้าหมาย 5,5'-(9,9'-spirobifluorene)-2,7-diylbis(ethyne-2,1-diylo)bis(2-hydroxybenzaldehyde)



## ประวัติผู้วิจัย

นางสาวปณัสยา พันธธา เกิดเมื่อวันที่ 21 กรกฎาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสายปัญญา ในพระบรมราชินูปถัมภ์ กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 105/68 ถนนพุทธมณฑลสาย 2 ซอย 25 แขวงศาลาธรรมสพน์ เขตทวีวัฒนา กรุงเทพมหานคร 10170

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย