



รายงานโครงการฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์ยางพาราเรืองแสง

(Synthesis of Luminescent Natural Rubber)

โดย นายสรวง สมานหมู่ และคณะ

29 กุมภาพันธ์ 2555

สัญญาเลขที่ RDG5250074

รายงานโครงการฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์ยางพาราเรืองแสง

(Synthesis of Luminescent Natural Rubber)

รหัสโครงการ

P-09-00154

คณะผู้วิจัย

นายสรวิศ สมานหมู่

นักวิจัยศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ

และ

นายสุนทร สุวรรณโณ

มหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์ในพระบรมราชูปถัมภ์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

รายงานโครงการฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย

การสังเคราะห์ยางพาราเรืองแสง

(Synthesis of Luminescent Natural Rubber)

รหัสโครงการ

P-09-00154

คณะผู้วิจัย

นายสรวิศ สมานหมู่

นักวิจัยศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ

และ

นายสุนทร สุวรรณโณ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ โปรแกรมวิชาเคมีมหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์ฯ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย

จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยฝ่ายอุตสาหกรรม

ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๓

กิตติกรรมประกาศ

คณะทำงานวิจัยกราบขอขอบพระคุณในความกรุณาของสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (สกว.) ฝ่ายอุตสาหกรรม อาจารย์ วราภรณ์ ขจรไชยกูล คุณปิยะนันท์ บุญประเสริฐ และเจ้าหน้าที่ สกว. ฝ่ายอุตสาหกรรมทุกท่านที่ให้โอกาสคณะทำงานวิจัยได้รับโอกาสในการทำงานและวิจัยเกี่ยวกับยางพารา ทางคณะทำงานวิจัยขอขอบพระคุณในความกรุณาของเจ้าหน้าที่ สกว. ฝ่ายอุตสาหกรรมทุกท่านที่คอยช่วยเหลือมาโดยตลอด คณะทำงานวิจัยกราบขอขอบพระคุณในความกรุณาของ ศาตราจารย์ ดร.ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์ที่ให้คำปรึกษามาโดยตลอด ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติที่ให้ความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือเครื่องใช้ในการวิจัย ซึ่งปราศจากท่านที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น โครงการวิจัยนี้คงไม่สามารถสำเร็จและบรรลุเป้าหมายได้

บทคัดย่อภาษาไทย

สารโรดามีนไฮดราซีนและสารฟอร์มิลโครโมนได้ถูกเตรียมขึ้นและทดสอบความสามารถในการเรืองแสง โดยสารโรดามีนดังกล่าวเกิดการเรืองแสงเมื่อทำปฏิกิริยากับโลหะหนักปรอท สารโรดามีนไฮดราซีนได้ถูกนำไปทำเป็นพอลิเมอร์โดยติดลงบนเดกซ์แทรนและพบว่าความเข้มของการเรืองแสงเพิ่มขึ้นมากกว่าสารโรดามีนไฮดราซีนมอนอเมอร์ สารโรดามีนไฮดราซีนและพอลิเมอร์โรดามีนไฮดราซีนได้ถูกนำไปผสมกับน้ำยางพาราและพบว่าน้ำยางพาราดังกล่าวเกิดการเรืองแสงสีส้ม-แดง เมื่อสังเกตุใต้แสง UV และสีชมพูเมื่อมองด้วยตาเปล่า โดยที่น้ำยางที่มีพอลิเมอร์โรดามีนไฮดราซีนมีความเข้มของการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์สูงกว่าน้ำยางที่มีสารโรดามีนไฮดราซีน สารฟอร์มิลโครโมนและอนุพันธ์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นและพบว่าให้แสงสีฟ้าได้ตลอดยวี่เมื่อนำไปผสมกับน้ำยางพารา

คำสำคัญ: ยางพาราเรืองแสง สารฟลูออเรสเซนซ์ พอลิเมอร์เรืองแสง

Abstract

Rhodamine hydrazine and formylchromone have been prepared and evaluated for its fluorescent property. Of screened transition metal ions, rhodamine hydrazine exhibited high selectivity towards Hg (II) ion. Polymeric rhodamine hydrazine has been prepared by the incorporation of rhodamine hydrazine into the dextran polymeric template. The polymeric rhodamine hydrazine has found its fluorescence emission superior to the rhodamine monomer. Polymeric rhodamine hydrazine and monomeric rhodamine hydrazine have been used for the physical blending with natural rubber (NR) latex. The blended latex has found to exhibit pink color and red-orange fluorescence. The blended latex with polymeric rhodamine hydrazine showed the superiority in its fluorescent emission to the monomeric one. The NR film was prepared and assessed for its fluorescent emission. The film was found to exhibit red-orange fluorescent emission under UV light. Formylchromone and its derivatives have been prepared and evaluated for their blue-fluorescence emission when were blended in natural rubber latex.

Keywords: Luminescent rubber, Fluorescent compounds, Fluorescent polymer

สารบัญเรื่อง

	หน้าที่
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ผลการทดลอง	4
2.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	4
2.2 การสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ของสารโรดามีน (Rhodamine) เพื่อใช้เป็น สารเรืองแสงสีแดงสำหรับยางพารา	6
2.3 การสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ของสารฟอร์มิลโครโมน (Formylchromone) เพื่อใช้เป็นสารเรืองแสงสีน้ำเงินสำหรับยางพารา	14
บทที่ 3 สรุปผลการทดลอง	19
บทที่ 4 ข้อมูลการทดลอง	20
บทที่ 5 อ้างอิง	24
ภาคผนวก	25

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้าที่
2.1 แสดงรายการของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	4
2.2 แสดงรายการของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	5
2.3 แสดงการหาสภาวะการทำให้ปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยการทดสอบผลของอุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารผลผลิต	8
2.4 แสดงการหาสภาวะการทำให้ปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยการทดสอบผลของเวลาใน การทำปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารผลผลิต	8
2.5 แสดงองค์ประกอบของอัตราส่วน C:H:N:S ที่ได้จากเทคนิค Elemental Analysis และน้ำหนักโมเลกุลของสารพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine	11
2.6 แสดงผลสารผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ formylchromone 1-6	15

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้าที่
1.1 เครื่องหมาย Glow in the dark	1
1.2 Fluorescein และ สารละลาย Fluorescein ในน้ำ	2
1.3 อนุพันธ์ของสาร Anthracene ที่จะทำการสังเคราะห์ขึ้น	3
1.4 โครงสร้างสาร Rhodamine hydrazine	3
2.1 การสังเคราะห์สาร Rhodamine hydrazine	7
2.2 แสดงลักษณะการเปิดวงของ Rhodamine hydrazine เมื่อเกิดการเหนี่ยวนำด้วยไอออนโลหะปรอท	9
2.3 สารละลาย Rhodamine hydrazine เมื่อเติมโลหะหนักปรอท	9
2.4 แสดงการสังเคราะห์พอลิเมอร์ rhodamine hydrazine	10
2.5 ผล GFLC chromatogram ของพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine	12
2.6 ยางพาราที่ผสมสารเรืองแสง	13
2.7 ผลการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ของน้ำยางพาราที่ผสมสารเรืองแสงพอลิเมอร์ rhodamine และ rhodamine hydrazine	13
2.8 แผ่นฟิล์มยางพาราที่ผสมสารเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์สารโรดามีนและพอลิเมอร์ rhodamine	14
2.9 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารเรืองแสงสีน้ำเงิน 1-6	15
2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสาร formylchromone และสาร alkyl isocyanide	17
2.11 สารละลาย 1-6 ในตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane ใต้แสง UV ความยาวคลื่น 366 nm	17

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้าที่
2.12 ยางพาราเรืองแสงที่ได้ผสมกับสารอนุพันธ์เรืองแสง 1-6	18
4.1 แสดงเครื่องมือ mechanical stirrer	20

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในงานวิจัย

Ag^+	=	Silver(I) ion
Ba^{2+}	=	Barium(II) ion
$^{13}\text{C-NMR}$	=	Carbon-nuclear magnetic resonance
Ce^{4+}	=	Cerium(IV) ion
Cu^{2+}	=	Copper(II) ion
D	=	Dalton
Fe^{2+}	=	Iron(II) ion
FL	=	Fluorescence
Glc	=	Glucose unit
HA	=	High Ammonium
Hg^{2+}	=	Mercury(II) ion
$^1\text{H-NMR}$	=	Proton-nuclear magnetic resonance
HR-MS	=	High Resolution Mass Spectroscopy
NaBH_4	=	Sodium borohydride
NaIO_4	=	Sodium metaperiodate
Ni^{2+}	=	Nickle(II) ion
nm	=	Nanometer
Pb^{2+}	=	Lead(II) ion
Rh	=	Rhodamine hydrazine unit
UV	=	Ultraviolet
Zn^{2+}	=	Zinc(II) ion

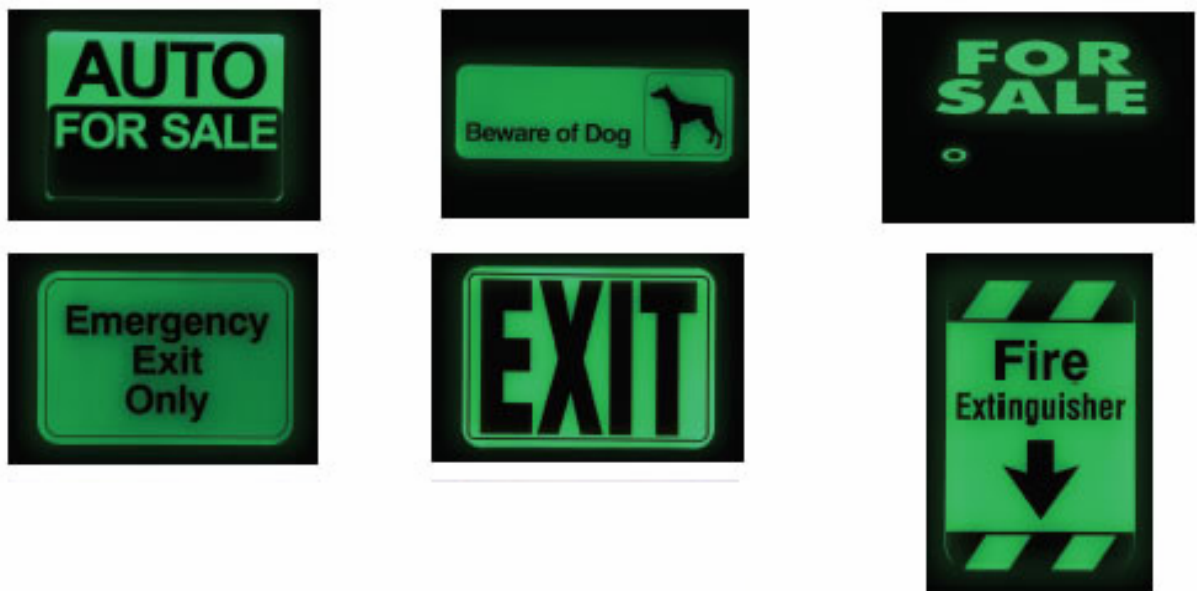
แบบสรุปผลผลิตของโครงการ

ผลผลิตส่งมอบของโครงการประกอบด้วย

ประเภทของผลผลิต	หน่วยนับ	ดัชนีชี้วัดความสำเร็จ [ระบุรายละเอียดของ ผลผลิต เช่น ชื่อ, คุณสมบัติ]	ระบุจำนวนผลผลิตตามปีที่ได้			รวมทั้ง โครงการ
			ปีที่ 1	ปีที่ 2	ปีที่ 3	
1.องค์ความรู้	เรื่อง	ได้วิธีการสังเคราะห์สียฟลูออเรสเซนส์สีแดงกับสีน้ำเงินพร้อมทั้งวิธีการเตรียมยางพาราเรืองแสงจากสีเหล่านั้น	1 วิธีการ			1 วิธีการ
2.ต้นแบบ โดยระบุระดับของต้นแบบ ดังนี้						
- ระดับอุตสาหกรรม (Industrial Prototype)	ต้นแบบ					
- ระดับภาคสนาม (Field Prototype)	ต้นแบบ					
- ระดับห้องปฏิบัติการ (Lab Prototype)	ต้นแบบ	ได้ยางพาราแบบแผ่นต้นแบบที่สามารถเรืองแสงสีแดงและสีน้ำเงินได้ตลอด UV	1			1
3.การผลิตบุคลากร						
- ปริญญาเอก	คน					
- ปริญญาโท	คน					
- ปริญญาตรี	คน	1 คน	1			1
4.เอกสารทางวิชาการ (Technical Paper)						
- รายงานฉบับสมบูรณ์ (Final Report)	รายงาน	รายงานฉบับสมบูรณ์ 1 เล่ม	1			1
- บันทึกวิจัย (Technical Paper)	เรื่อง					

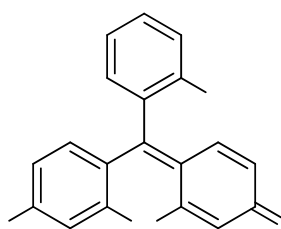
บทที่ 1 บทนำ

ในกระบวนการอุตสาหกรรมของประเทศไทยอุตสาหกรรมยานยนต์ถือว่าเป็นอุตสาหกรรมที่ทำรายได้ให้กับประเทศอย่างมหาศาล โดยผลิตภัณฑ์ที่ทำมาจากหรือมีส่วนประกอบของยางพาราหรือพอลิเมอร์ที่เป็นชิ้นส่วนในรถยนต์ยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศโดยเฉพาะผลิตภัณฑ์เรืองแสงที่ทำมาจากหรือมีส่วนประกอบของยางพาราหรือพอลิเมอร์ซึ่งผลิตภัณฑ์เรืองแสงเหล่านี้รู้จักกันดีในชื่อว่า Glow in the dark rubber (รูปที่ 1.1) ซึ่งในส่วนประกอบของรถยนต์สารเรืองแสงพวกนี้มีความสำคัญมากในแง่ของความปลอดภัย เช่นที่ปลดล็อกฉุกเฉินในรถยนต์ หรือ เครื่องหมายเรืองแสงที่แสดงว่ารถยนต์คันนั้นกำลังได้จอดอยู่ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ของสารเรืองแสงเหล่านี้ยังพบได้ตามปุ่มควบคุมต่างๆในรถยนต์ ไม่เพียงแต่สารเรืองแสงจะมีประโยชน์ในอุตสาหกรรมรถยนต์ ผลิตภัณฑ์ของสารเรืองแสงยังถูกได้นำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเครื่องเล่นต่างๆและงานทางด้านการศึกษาซึ่งจะเห็นได้จากเครื่องหมายกีดขวางต่างๆหรือสัญญาณเตือนภัยบนท้องถนนต่างๆในเวลากลางคืน

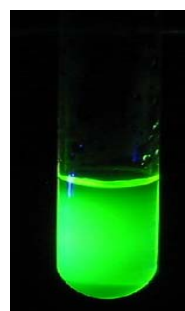


รูปที่ 1.1 เครื่องหมาย Glow in the dark

เนื่องจากประเทศไทยถึงแม้ว่าจะเป็นหนึ่งในผู้ผลิตชิ้นส่วนของรถยนต์ต่างๆได้เองหากแต่ว่าผลิตภัณฑ์เรืองแสงยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศอยู่มากเนื่องจากผลิตภัณฑ์เรืองแสงที่ทำมาจากยางพาราหรือพอลิเมอร์มีส่วนประกอบของสารเรืองแสง (photoluminescent compounds) ส่วนใหญ่ก็ได้ถูกจดสิทธิบัตรในต่างประเทศเรียบร้อยแล้ว [1-4] ดังนั้นจึงเป็นการดีหากสามารถที่จะสังเคราะห์สารเรืองแสงตัวใหม่ภายในประเทศได้เองซึ่งมีราคาถูกและมีความเสถียรสามารถเรืองแสงได้เป็นระยะเวลายาวนาน สารเรืองแสงจำพวก fluorescein เป็นหนึ่งในสารเรืองแสงที่เป็นที่รู้จักกันดี (รูปที่ 1.2) ซึ่งสาร fluorescein มีการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่น 494 นาโนเมตร และมีความยาวคลื่นช่วงที่คายอยู่ที่ 521 นาโนเมตร ซึ่งความยาวคลื่นที่กล่าวมานี้ทำให้สาร fluoresceinเรืองแสงสีเขียว-เหลือง สาร fluorescein ยังถูกใช้ในกระบวนการทางวิทยาศาสตร์เพื่อตรวจหาร่องรอยของคราบเลือดในสถานที่เกิดเหตุอาชญากรรม อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของ fluorescein อยู่ที่ค่า pH เนื่องจาก fluorescein มีค่า pKa อยู่ที่ 6.4 ทำให้การเรืองแสงของ fluorescein ขึ้นอยู่กับค่า pH ของตัวทำละลายที่อยู่ระหว่าง pH 5-9 อีกทั้งราคาของ fluorescein ก็สูงจึงทำให้เป็นข้อจำกัดของการใช้ fluorescein เป็นสารเรืองแสงในยางพาราหรือพอลิเมอร์ [5-7]



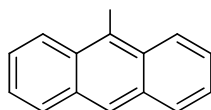
(a)



(b)

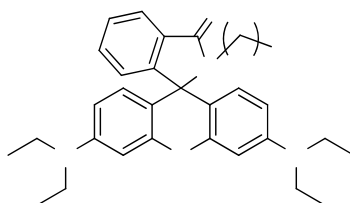
รูปที่ 1.2 (a) fluorescein (b) สารละลาย fluorescein ในน้ำ

สารอินทรีย์อีกตัวที่น่าสนใจที่จะนำมาใช้เป็นสารเรืองแสงในยางพาราหรือพอลิเมอร์คือสาร anthracene และอนุพันธ์ของสาร anthracene ถึงแม้ว่าสาร anthracene จะไม่มีสีแต่เมื่อได้รับแสง UV ก็จะมีเรืองแสงในช่วงของแสงสีน้ำเงินแม้ว่าในทางเคมีอินทรีย์จะมีการใช้สาร anthracene อยู่มากในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ เช่น ปฏิกิริยา Diel-Alder [8] สาร anthracene ยังใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าได้อีกด้วยเนื่องจากระบบ conjugated system ของตัวมันเองในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน [9] ถึงแม้ว่าจะมีสารเรืองแสงอยู่หลายชนิดที่เป็นตัวเติมแต่งในยางพาราและพอลิเมอร์ การใช้สาร anthracene เป็นตัวเติมแต่งในยางพาราและพอลิเมอร์ยังไม่ได้ทำการวิจัย จึงเป็นที่น่าสนใจในการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ของ anthracene เพื่อใช้เป็นสารเรืองแสงในยางพาราและพอลิเมอร์ (รูปที่ 1.3)



รูปที่ 1.3 อนุพันธ์ของสาร anthracene ที่จะทำการสังเคราะห์ขึ้น

นอกจากนี้ยังมีสารอินทรีย์ใน สารกลุ่ม rhodamine hydrazine (รูปที่ 1.4) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของสารเรืองแสงกลุ่ม Rhodamine (สีแดง) ที่สามารถนำมาใช้เป็นสารเรืองแสงได้เช่นกัน ซึ่งสารกลุ่มนี้สามารถเรืองแสงได้เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในลักษณะที่เป็นวงเปิด เมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยไอออนของโลหะปรอท และสำหรับข้อดีของสารกลุ่ม rhodamine เป็นสารที่มีความสามารถในการเรืองแสงที่สูง มีความเสถียรของการเรืองแสงที่ดี และมีเสถียรได้ในช่วง pH 5-10 และง่ายต่อการปรับเปลี่ยนโครงสร้าง



รูปที่ 1.4 โครงสร้างสาร rhodamine hydrazine

บทที่ 2 ผลการทดลอง

2.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 2.1 แสดงรายการของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	บริษัท	ความบริสุทธิ์ของสาร (Grade)
Barium(II)chloride	Sigma-Aldrich	AR
Cerium oxide	Sigma-Aldrich	AR
Copper(II)sulfate pentahydrate	Sigma-Aldrich	AR
Distillated water	BIOTEC	AA
Dichloromethan	Mallinckrodt Chemicals	Commercial
Ethanol	Mallinckrodt Chemicals	Commercial
High fraction dextran	Sigma-Aldrich	Lab
Hydrazine monohydrate	Sigma-Aldrich	Lab
Iron(II)chloride	Sigma-Aldrich	Lab
(4-isocyanobutyl)benzene	Sigma-Aldrich	Lab
1-isocyanobutane	Sigma-Aldrich	Lab
2-isocyano-2-methylpropane	Sigma-Aldrich	Lab
Lead nitrate	Sigma-Aldrich	AR
Mercury(II)chloride	Sigma-Aldrich	AR
6-methyl-4-oxo-4H-chromene-3-carbaldehyde	Sigma-Aldrich	Lab
Nickle""""	Sigma-Aldrich	AR

ตารางที่ 2.1 แสดงรายการของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	บริษัท	ความบริสุทธิ์ของสาร (Grade)
Natural rubber latex	Mahidol	commercial
4-oxo-4H-chromene-3-carbaldehyde	Sigma-Aldrich	Lab
Rhodamine B	Sigma-Aldrich	Lab
Silver nitrate	Sigma-Aldrich	AR
Sodium borohydride	Sigma-Aldrich	Lab
Sodium metaperiodate	Sigma-Aldrich	Lab
Zinc(II)sulfate heptahydrate	Sigma-Aldrich	AR

ตารางที่ 2.2 แสดงรายการของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือ	บริษัท / รุ่นเครื่องมือ Suppliers/ Trade Marks
Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Bruker, EQUINOX 55
CHN Elemental Analyser	Perkin Elmer, 2400 CHN
Circulating Cooling	Renown Technical, THA-CBDI
Contact Angle Goniometer	Kruss, G-1
Gel Permeation Chromatography	Dionex P580 Pump
¹ H & ¹³ C -Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer	Bruker, DRX-400 Avance
Magnetic Stirrer	IKAMAG-Mini-PIR

ตารางที่ 2.2 แสดงรายการของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

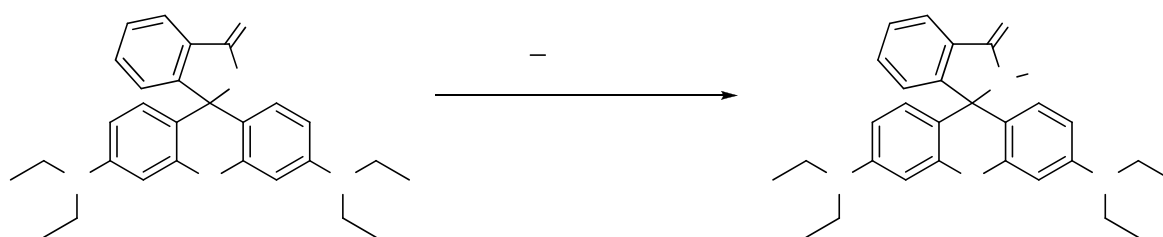
เครื่องมือ	บริษัท/รุ่นเครื่องมือ
High Resolution Mass Spectroscopy (HR-MS)	Bruker, MICROTOF
Mechanical Stirrer	Jande&Kunkel, RE 16
pH Meter	WPA, CD70
เครื่องชั่ง (สามตำแหน่ง) Precision Balance	AE ADAM [®] , PGL 203
Ultrasonic Bath	Bandelin, Sonorex RK 100 H
UV-Vis Spectrophotometer	Agilent HP 8453 Diode-Array
Vacuum Oven	Sheldon (Shel lab)
Vented Air Oven	Memmert, 400UM
Vortex	Bio active, Fine PCR
Water Bath	Thermo Haake, DC 10

2.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารโรดามีน (Rhodamine) เพื่อใช้เป็นสารเรืองแสงสีแดง-ส้ม สำหรับน้ำยางพารา

ในเบื้องต้นทางคณะผู้วิจัยสนใจที่จะสังเคราะห์สารเรืองแสง 2 ชนิดซึ่งได้แก่อนุพันธ์ของสาร anthracene (สีฟ้า) และ rhodamine (สีแดง) ซึ่งในขั้นตอนแรกสารอนุพันธ์ rhodamine hydrazine ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นและพบว่าสาร rhodamine hydrazine ดังกล่าวเรืองแสงสีชมพู-แดงภายใต้แสง UV การสังเคราะห์สาร rhodamine hydrazine ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.1 ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร rhodamine hydrazine ได้เริ่มจากการใช้สาร rhodamine B ทำปฏิกิริยากับสาร hydrazine monohydrate ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการศึกษาที่ผ่านมาการสังเคราะห์สาร rhodamine hydrazine จะเกิดได้ที่อุณหภูมิ reflux ซึ่งจากการทดลองการทดสอบหาสภาวะของอุณหภูมิที่เหมาะสม พบว่าที่อุณหภูมิ 80

°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถทำให้ตัวทำละลายได้แก่ เอทานอลเกิดการ reflux ได้และให้ปริมาณของสารผลผลิตที่ดีที่สุด (ตารางที่ 2.3) ในขั้นตอนถัดไปทางคณะผู้วิจัยได้ทำการหาสภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยศึกษาผลของระยะเวลาต่างๆที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นระยะเวลา 12 18 24 และ 36 ชั่วโมง ตามลำดับซึ่งพบว่าเวลาการใช้ทำปฏิกิริยา reflux ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้เปอร์เซ็นต์ของสารผลผลิตของสาร rhodamine hydrazine ที่ดีที่สุด การ reflux ยาวนานกว่า 24 ชั่วโมง ไม่ได้เพิ่มเปอร์เซ็นต์ของสารผลผลิตของสาร rhodamine hydrazine อย่างมีนัยสำคัญ (ตารางที่ 2.4) หลังจากปฏิกิริยาได้ดำเนินเสร็จสิ้นได้เปอร์เซ็นต์ของสารผลผลิตของสาร rhodamine hydrazine ที่ดี (85% สามารถคำนวณได้จากปริมาณของสาร rhodamine hydrazine (กรัม) ที่ได้จริงจากการทดลอง/ปริมาณของสาร rhodamine hydrazine (กรัม) ที่ควรจะได้ตามทฤษฎี)

จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของสาร rhodamine hydrazine ที่ควรจะได้ตามทฤษฎีเมื่อใช้สาร rhodamine B เป็นสารตั้งต้นที่ 1 กรัมจะได้เท่ากับ 0.500 กรัม จากผลการทดลองสาร rhodamine hydrazine เมื่อได้ดำเนินปฏิกิริยาจนเสร็จสมบูรณ์พบว่าได้ปริมาณของสาร rhodamine hydrazine เท่ากับ 0.425 กรัม ซึ่งทำให้สามารถนำมาคำนวณเปอร์เซ็นต์ของสารผลผลิตของสาร rhodamine hydrazine ได้ที่ 85%



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์สาร rhodamine hydrazine

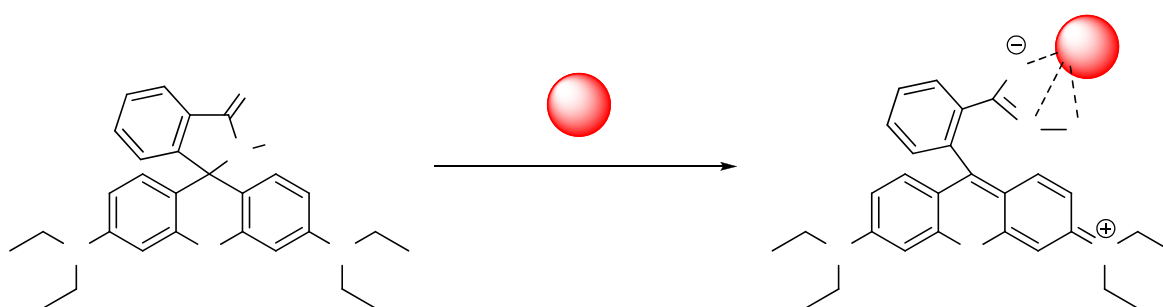
ตารางที่ 2.3 แสดงการหาสภาวะการณั้ทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยการทดสอบผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารผลผลิต

อันดับ ที่	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณผลผลิต (%)
1	70	24	65
2	80	24	85
3	90	24	77
4	100	24	74
5	110	24	70
6	120	24	69

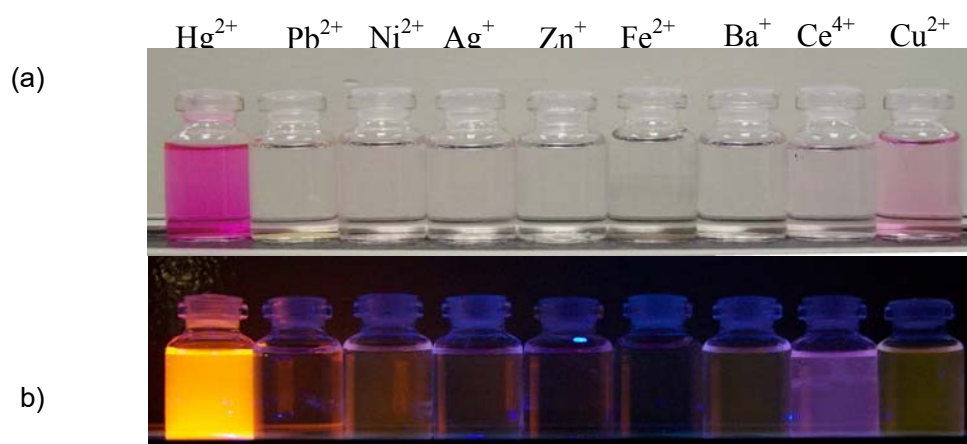
ตารางที่ 2.4 แสดงการหาสภาวะการณั้ทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยการทดสอบผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารผลผลิต

อันดับที่	อุณหภูมิในการ reflux ปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่ใช้ใ การ reflux ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	เปอร์เซ็นต์ของสารผลผลิตของสาร rhodamine hydrazine (%)
1	80	12	42
2	80	18	65
3	80	24	85
4	80	36	87

เนื่องจาก rhodamine hydrazine เป็นสารที่มีเอกลักษณ์เฉพาะตัวกล่าวคือเมื่อสารดังกล่าวอยู่ในสภาวะปกติสารดังกล่าวจะไม่มีสีเมื่อมองด้วยตาเปล่า และ ไม่มีการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ภายใต้แสง UV อย่างไรก็ตามเมื่อสารดังกล่าวถูกกระตุ้นจากสิ่งแวดล้อมภายนอกสาร rhodamine hydrazine จะเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีแบบ “เปิด” (รูปที่ 2.2) กล่าวคือวงแหวนบนของ rhodamine hydrazine เกิดการเปิดวงซึ่งทำให้สาร rhodamine hydrazine เกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีชมพูและเกิดการเรืองแสงสีส้ม ผลการทดสอบความจำเพาะในการเปิดวงของสาร rhodamine hydrazine เพื่อก่อให้เกิดการเปลี่ยนสีและเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์พบว่าสาร rhodamine hydrazine มีความจำเพาะต่อโลหะหนักปรอท โดยโลหะหนักปรอทก่อให้เกิดการเหนี่ยวนำให้สาร rhodamine hydrazine เกิดการเปลี่ยนเป็นสีชมพูและสีเหลือง-ส้มภายใต้แสงธรรมดาและแสง UV ตามลำดับ (รูปที่ 2.3)

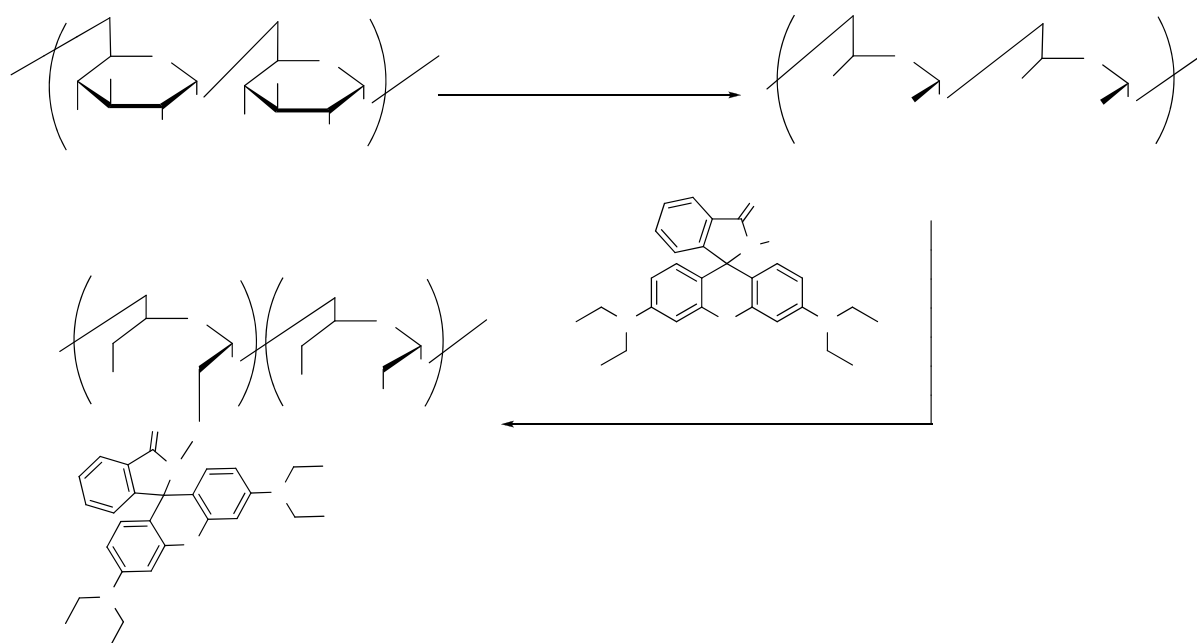


รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะการเปิดวงของ rhodamine hydrazine เมื่อเกิดการเหนี่ยวนำด้วยไอออนโลหะปรอท



รูปที่ 2.3 สารละลาย rhodamine hydrazine เมื่อเติมโลหะหนัก (a) ภายใต้แสงธรรมดา (b) ภายใต้แสง UV

เพื่อเป็นการสังเคราะห์ยางพาราเรืองแสงสีแดง-ส้ม สาร rhodamine hydrazine ได้ถูกละลายโดยตัวทำละลาย methanol ก่อนที่จะทำการเจือจางด้วยน้ำ หลังจากนั้นสารละลาย rhodamine hydrazine ดังกล่าวได้ถูกผสมลงไปยังน้ำยางพารา จากผลการทดลองพบว่าเมื่อสารละลาย rhodamine hydrazine ได้ถูกเติมลงไปยังน้ำยางพาราสีของสารละลายโรดามีนได้เปลี่ยนออกเป็นสีชมพูและเมื่อนำสารดังกล่าวไปส่องยังใต้แสง UV พบว่าน้ำยางพาราดังกล่าวเกิดการเรืองแสงขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวได้ยืนยันถึงความสามารถในการใช้สารเรืองแสง rhodamine hydrazine ในการสังเคราะห์ยางพาราเรืองแสงโดยการสังเคราะห์ดังกล่าวเกิดขึ้นได้อย่างง่ายกล่าวคือเป็นการผสมกันอย่างง่าย ๆ ของสาร rhodamine hydrazine กับน้ำยางพารา



รูปที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์พอลิเมอร์ rhodamine hydrazine

ในขั้นตอนถัดไปสาร rhodamine hydrazine ดังกล่าวได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นในรูปของพอลิเมอร์ ซึ่งจากงานวิจัยที่ได้ทำมาก่อนหน้านี้ [13] สารชีวโมเลกุล dextran ได้ถูกเลือกใช้ในการเป็น template สำหรับยัดติดสาร rhodamine hydrazine สาเหตุที่ dextran ถูกเลือกใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ rhodamine hydrazine เนื่องจากคุณสมบัติที่ดีในการละลายน้ำของพอลิเมอร์ดังกล่าวซึ่งเป็นคุณสมบัติที่จำเป็นในการผสมกับน้ำยางพารา การสังเคราะห์พอลิเมอร์ rhodamine hydrazine ได้ใช้วิธีการสังเคราะห์คล้าย

กับงานวิจัยที่ผ่านมากล่าวโดยสรุปคือพอลิเมอร์ dextran ถูก oxidize ด้วยสาร sodium periodate (NaIO_4) ก่อนที่จะติดสาร rhodamine hydrazine ไปยังพอลิเมอร์ดังกล่าวและทำการเปลี่ยนพันธะคู่ในพอลิเมอร์ดังกล่าวไปเป็นพันธะเดี่ยวด้วยปฏิกิริยา reduction โดยใช้สาร sodium borohydride (NaBH_4) (รูปที่ 2.4)

ซึ่งพอลิเมอร์ดังกล่าวได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GFLC (Gel Filtration Liquid Chromatography) (รูปที่ 2.5) และ Elemental Analysis เพื่อยืนยันน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ดังกล่าวพบว่าพอลิเมอร์ดังกล่าวมีน้ำหนักโมเลกุลที่ 254,000 D (ตารางที่ 2.5)

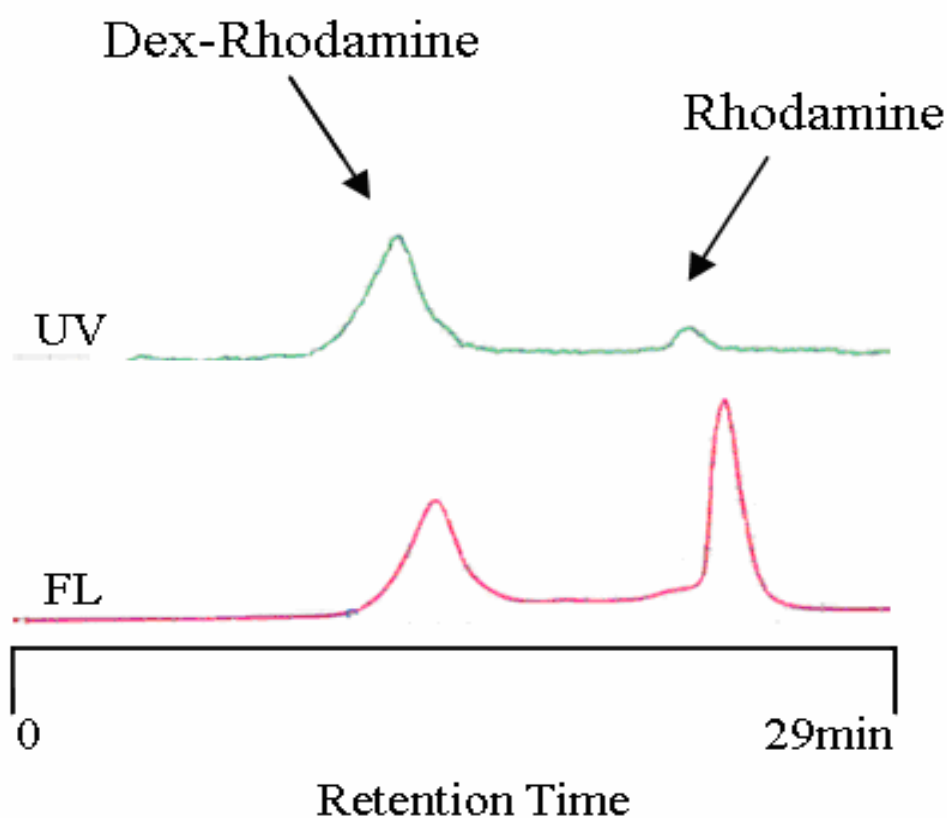
ตารางที่ 2.5 แสดงองค์ประกอบของอัตราส่วน C:H:N:S ที่ได้จากเทคนิค Elemental Analysis และน้ำหนักโมเลกุลของสารพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine

	สัดส่วนของ C:H:N:S				องค์ประกอบของสารพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine	น้ำหนักโมเลกุล (D)
	C%	H%	N%	S%		
Rh-Dextran	43.76	5.95	5.69	0.00	(Rh) ₃₅₀ -(Glc) ₁₂₄₀	254000

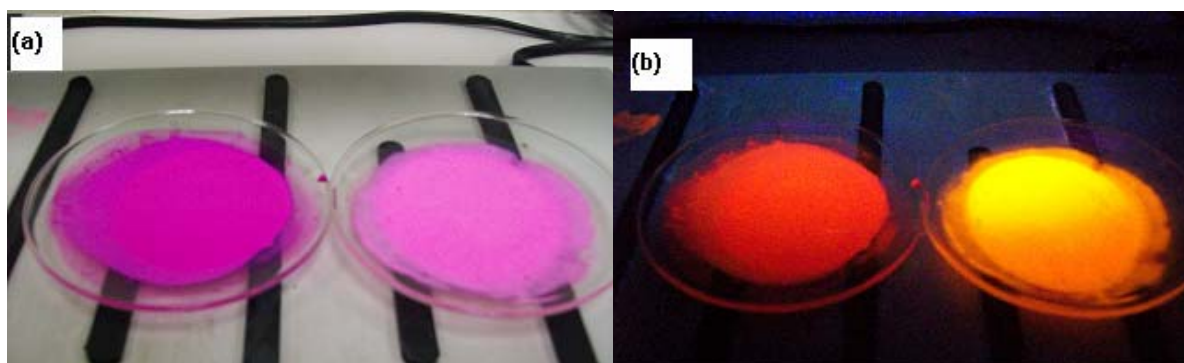
หมายเหตุ Rh= rhodamine hydrazine unit; Glc= glucose unit

ซึ่งจากผลการทดลองการผสมสารดังกล่าวลงไปยังน้ำยางพาราชนิด HA พบว่าน้ำยางพาราที่ผสมสารดังกล่าวมีความสามารถในการเรืองแสงที่สูง นอกจากนี้ น้ำยางพาราที่มีพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine ผสมอยู่ได้เปรียบเทียบกับความสามารถในการเรืองแสงกับน้ำยางที่มีสาร rhodamine hydrazine อยู่พบว่าน้ำยางพาราที่มีพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine มีความสามารถ (ความเข้มของ

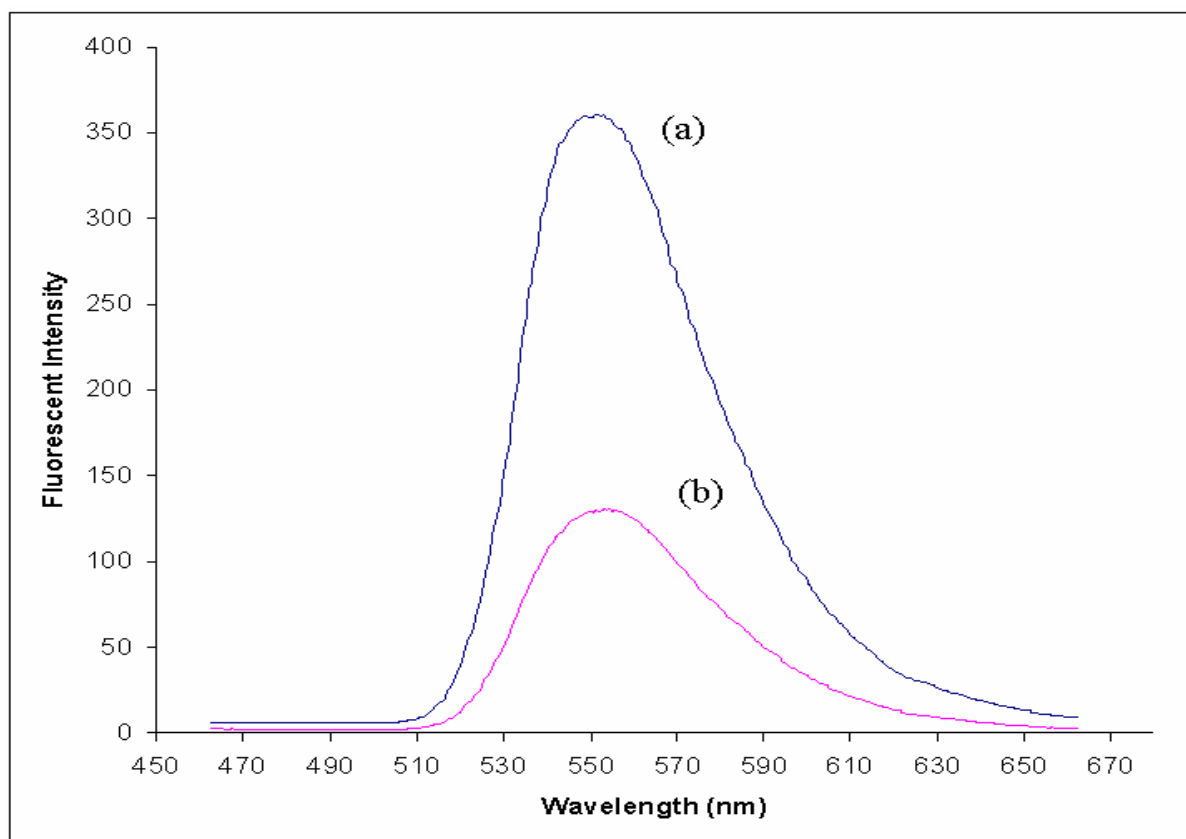
การเรืองแสง) ในการเรืองแสงที่ดีกว่าน้ำยามีสาร rhodamine hydrazine (รูปที่ 2.6) ทั้งนี้เป็นการยืนยันผลของความสามารถในการขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของพอลิเมอร์ dextran (รูปที่ 2.7) เนื่องจากพอลิเมอร์ dextran ดังกล่าวสามารถใช้เป็น template ในการยัดตติสารเรืองแสง rhodamine hydrazine จำนวนมากนั้นคือการเพิ่มของสัญญาณการเรืองแสงของพอลิเมอร์ดังกล่าว เพื่อเป็นการยืนยันความสามารถของน้ำยาราดังกล่าวในการประยุกต์ใช้ น้ำยาราดที่มีพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine ได้นำไปทำเป็นแผ่นฟิล์มและทดสอบความสามารถในการเรืองแสงของแผ่นฟิล์ม ดังกล่าวพบว่าแผ่นฟิล์มที่มีพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine ผสมอยู่มีความสามารถในการเรืองแสงที่ดี (รูปที่ 2.8)



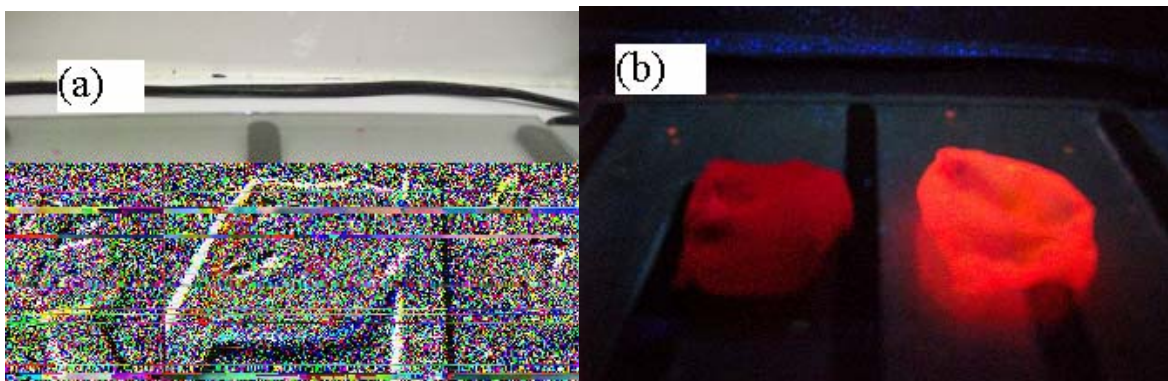
รูปที่ 2.5 ผล GFLC chromatogram ของพอลิเมอร์ rhodamine hydrazine



รูปที่ 2.6 น้ำยาพาราที่ผสมสารเรืองแสง (a) ภายใต้แสงธรรมดา (ขวา) น้ำยาพาราผสมสาร rhodamine (ซ้าย) น้ำยาพาราผสมพอลิเมอร์ rhodamine และ (b) ภายใต้แสง UV (ขวา) น้ำยาพาราผสมสารโรดามีน (ซ้าย) น้ำยาพาราผสมพอลิเมอร์โรดามีน



รูปที่ 2.7 ผลการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ของน้ำยาพาราที่ผสมสารเรืองแสง (a) พอลิเมอร์ rhodamine และ (b) rhodamine hydrazine

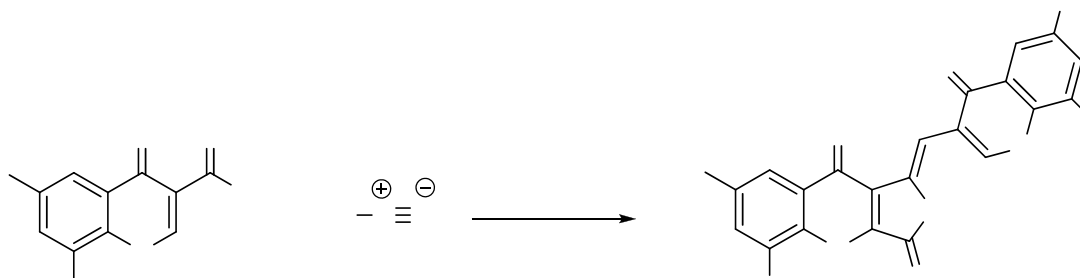


รูปที่ 2.8 แผ่นฟิล์มยางพาราที่ผสมสารเรืองแสงฟลูออเรสเซนต์สารโรดามีนและพอลิเมอร์ rhodamine (a) ภายใต้แสงธรรมดา (ขาว) แผ่นฟิล์มพาราผสมสาร rhodamine (ซ้าย) แผ่นฟิล์มยางพาราผสมพอลิเมอร์ rhodamine และ (b) ภายใต้แสง UV (ขาว) แผ่นฟิล์มยางพาราผสมสารโรดามีน (ซ้าย) แผ่นฟิล์มยางพาราผสมพอลิเมอร์โรดามีน

2.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารฟอร์มิลโครโมนเพื่อใช้เป็นสารเรืองแสงสีน้ำเงินสำหรับยางพารา

ในส่วนนี้ของการวิจัยได้มุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์สารฟลูออเรสเซนต์เรืองแสงสีน้ำเงิน ซึ่งจากการสืบค้นข้อมูลทางวรรณกรรมพบว่าสารอนุพันธ์ของสาร 3-formylchromones เมื่อทำปฏิกิริยากับสารอนุพันธ์ cyanide จะได้สารผลผลิตที่มีความสามารถในการเรืองแสงสีน้ำเงิน จากหลักการดังกล่าวทางกลุ่มวิจัยได้ทำการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ formylchromones กับสารอนุพันธ์ cyanide ชนิดต่างๆซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ให้สารเรืองแสงสีน้ำเงินหลายชนิด

ในเบื้องต้นปฏิกิริยาระหว่างสาร 3-formylchromones (2 equiv) และ สารอนุพันธ์ของสาร alkyl isocyanides (1 equiv) ชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane ที่อุณหภูมิห้องได้สารผลผลิต [(1Z)-3-(alkylimino)-1-[(chromone-3-yl)methylene]-1,3-dihydro-9H-furo[3,4-b]chromen-9-ones)] (รูปที่ 2.9) ที่เรืองแสงสีน้ำเงินชนิดต่างๆกัน (1-6) (ตารางที่ 2.6)

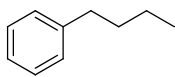
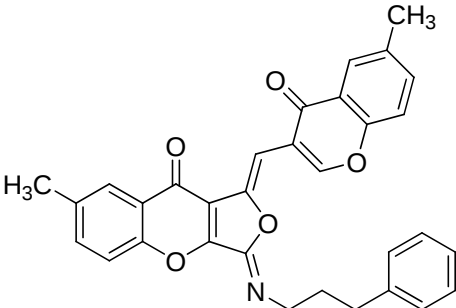
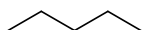
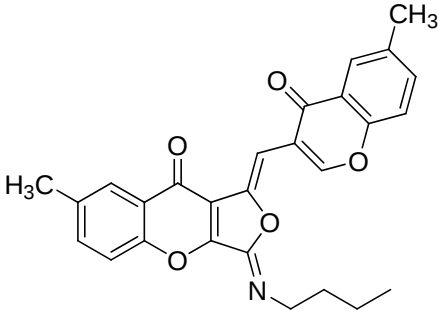
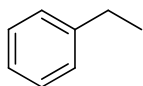
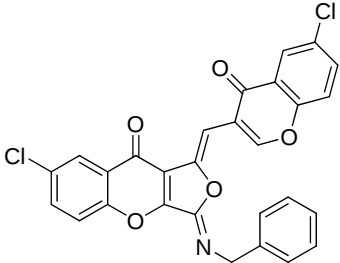


รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารเรืองแสงสีน้ำเงินชนิด 1-6

ตารางที่ 2.6 แสดงผลสารผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ formylchromone 1-6

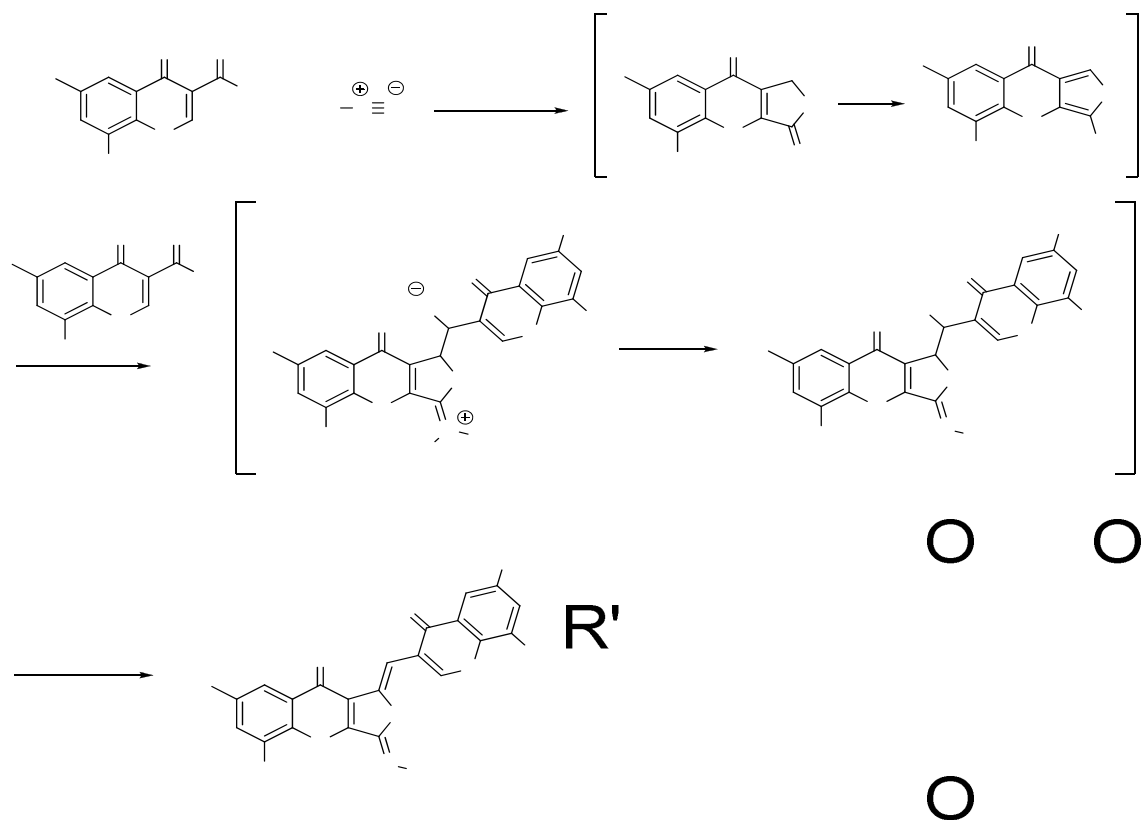
Entry	R	R'	R''	Product	Yield ^a (%)
1		H	H	 R' H	76
2		H	H	 R'' H	82
3		H	H	 H	60

ตารางที่ 2.6 แสดงผลสารผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ formylchromone 1-6 (ต่อ)

Entry	R	R'	R''	Product	Yield ^a (%)
4		CH ₃	H		63
5		CH ₃	H		70
6		Cl	H		42

^apurified yield determined by ¹H NMR spectroscopy

ซึ่งจากผลการทดลองสารอนุพันธ์ของสาร formylchromone ต่างๆ 1-6 ได้ถูกสังเคราะห์ในปริมาณผลผลิต (% yield) ที่ดีถึงปานกลาง ในเบื้องต้นแม้ว่ายังไม่ทราบเป็นที่แน่ชัดถึงกลไกในการเกิดสารอนุพันธ์ 1-6 อย่างไรก็ตามทางคณะผู้วิจัยคาดว่าปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นเริ่มจากปฏิกิริยา [1+4] cycloaddition ก่อนที่จะได้สาร intermediate A ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อกับสาร formylchromone โมเลกุลถัดไปก่อนที่จะได้สารผลผลิตดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.10



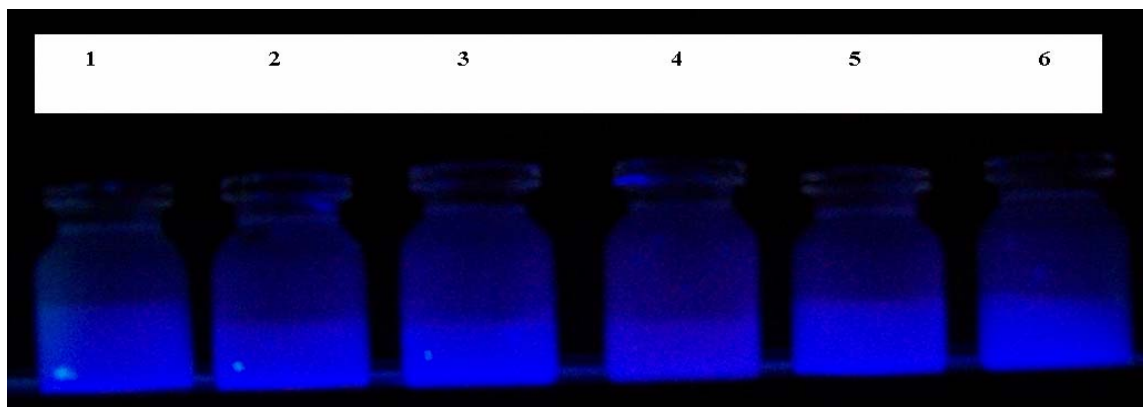
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสาร formylchromone และสาร alkyl isocyanide

ซึ่งหลังจากได้อนุพันธ์ดังกล่าวนี้สารดังกล่าวได้ถูกนำไปวัดความสามารถในการเรืองแสงได้
 หลอดยวี่ที่ความยาวคลื่น 366 nm ซึ่งจะเห็นได้จากผลการทดลองว่าสารอนุพันธ์ดังกล่าวเกือบทุกตัว
 ยกเว้นสารอนุพันธ์ 1 สามารถเรืองแสงสีน้ำเงินภายใต้แสงยูวี (รูปที่ 2.11)



รูปที่ 2.11 สารละลาย 1-6 ในตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane ได้แสง UV ความยาวคลื่น 366 nm

จากผลการทดลองดังกล่าวสารอนุพันธ์ 1-6 สามารถที่จะเรืองแสงสีน้ำเงินภายใต้แสง UV ได้ดี ซึ่งทำให้ทางกลุ่มวิจัยได้ทำการนำสารดังกล่าวไปผสมลงไปยังน้ำยางพาราเพื่อให้ได้ยางพาราเรืองแสงสีน้ำเงิน อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าสารอนุพันธ์ 1-6 สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane ซึ่งตัวทำละลายดังกล่าวทำให้น้ำยางพาราเกิดการตกตะกอนเมื่อทำการผสมระหว่างสารละลาย 1-6 ในตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane กับน้ำยางพาราเพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวสารละลาย 1-6 ได้ถูกทำละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane ในปริมาณ 10% ก่อนที่จะทำการ dilution ด้วยน้ำก่อนที่จะนำไปผสมลงไปยังน้ำยางพาราซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวพบว่ายางพาราที่ได้ผสมกับสารอนุพันธ์ 1-6 สามารถที่จะเรืองแสงภายใต้แสง UV ความยาวคลื่น 366 nm (รูปที่ 2.12)



รูปที่ 2.12 ยางพาราเรืองแสงที่ได้ผสมกับสารอนุพันธ์เรืองแสง 1-6 ยางพาราที่ผสมสารเรืองแสง (a) สารอนุพันธ์เรืองแสง 1 (b) สารอนุพันธ์เรืองแสง 2 (c) สารอนุพันธ์เรืองแสง 3 (d) สารอนุพันธ์เรืองแสง 4 (e) สารอนุพันธ์เรืองแสง 5 และ (f) สารอนุพันธ์เรืองแสง 6

บทที่ 3 สรุปผลการทดลอง

จากผลงานวิจัยที่ผ่านมาทางคณะผู้วิจัยได้สังเคราะห์สารเรืองแสง rhodamine และสารอนุพันธ์ formylchromone ซึ่งจากการวางแผนการทดลองที่เป็นระบบทำให้นักวิจัยโครงการวิจัยนี้ได้ดำเนินไปอย่างไม่มีปัญหาอะไรซับซ้อน โดยในโครงการวิจัยนี้ทางคณะผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์สารเรืองแสงสองชนิดที่มีสีแดง (สารอนุพันธ์ rhodamine) และ สีน้ำเงิน (สารอนุพันธ์ formylchromone) ซึ่งสารอนุพันธ์ rhodamine นอกจากจะเป็นสารฟลูออเรสเซนต์ที่มีความสามารถในการเรืองแสงสีแดง-ชมพูแล้วนั้น สารฟลูออเรสเซนต์ดังกล่าวมีความสามารถในการใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับโลหะหนักปรอทได้อีกด้วย เนื่องจากสารอนุพันธ์ rhodamine ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ methanol ซึ่งตัวทำละลายอินทรีย์ดังกล่าวทำให้น้ำยางพาราดกตะกอนเมื่อทำการผสมสารละลาย rhodamine ลงไปยังน้ำยางพารา เพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวสาร rhodamine ได้ถูกละลายด้วยตัวทำละลาย methanol ก่อนที่จะทำการ dilution ด้วยน้ำก่อนที่จะนำไปผสมกับน้ำยางพารา

ซึ่งจากผลการทดลองในเบื้องต้นพบว่ายางพาราที่ได้ผสมกับสารละลาย rhodamine มีความสามารถในการเรืองแสงสีแดง-ชมพู ซึ่งเมื่อนำน้ำยางพาราเรืองแสงนั้นไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม แผ่นฟิล์มดังกล่าวยังสามารถคงความสามารถในการเรืองแสงได้ดี นอกจากนี้เพื่อเป็นการขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ สาร rhodamine ได้ถูกนำไปติดย้งพอลิเมอร์ dextran จากการทดลองพบว่า พอลิเมอร์ dextran-rhodamine เมื่อนำไปผสมกับน้ำยางพาราและขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มสามารถเรืองแสงได้ดีกว่าสาร rhodamine ในส่วนของสารเรืองแสงสีน้ำเงิน ทางคณะผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ formylchromone ซึ่งจากการทดลองพบว่าสารอนุพันธ์ดังกล่าวมีความสามารถในการเรืองแสงสีน้ำเงินได้ดี ซึ่งข้อจำกัดของสารเรืองแสงดังกล่าวมีความสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane ซึ่งเมื่อนำไปผสมกับน้ำยางพาราทำให้น้ำยางพาราเกิดตกตะกอน ซึ่งปัญหาดังกล่าวถูกแก้โดยการทำละลายสารอนุพันธ์ 1-6 ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ dichloromethane ก่อนที่จะทำการ

dilution ด้วยน้ำก่อนที่จะนำไปผสมกับน้ำยางพารา ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าน้ำยางพาราที่ผสมกับสารอนุพันธ์เรืองแสง 1-6 ดังกล่าวสามารถเรืองแสงได้ดีภายใต้แสง UV

บทที่ 4 ข้อมูลการทดลอง

ในการทดลองนี้ จุดหลอมละลายถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Büchi ผลการทดลองด้วยการวิเคราะห์ infrared spectroscopy ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bruker Equinox-55 spectrometer ผล UV ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Agilent HP 8453 Diode-Array spectrometer ผลการทดลอง ^1H และ ^{13}C NMR ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DRX-400 Avance spectrometer ที่ 400.13 และ 100.77 MHz โดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลายและใช้เป็นสารมาตรฐาน TLC ใช้ Merck silica gel F₂₅₄ และทำการวิเคราะห์ภายใต้แสงยูวีความยาวคลื่น 366 nm สารเคมีทุกตัวนำเข้าจากบริษัท Merck, Aldrich และ Acros น้ำยางพาราสามารถหาซื้อได้ตามร้านค้าทั่วไปและถูกใช้โดยไม่ได้ทำการ purified

4.1 การผสมสารเรืองแสงกับน้ำยางพารา

1. ชั่งสารเรืองแสง rhodamine hydrazine 0.250 กรัม และชั่ง น้ำยางพาราชนิด HA 50 กรัม
2. ทำการผสมสารกับยางพาราด้วยเครื่อง mechanical stirrer (รูปที่ 4.1) เพื่อให้สารเป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุด โดยใช้รอบหมุนในการคนสารประมาณ 150-200 รอบ/วินาที ที่อุณหภูมิประมาณ 25-30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.1 แสดงเครื่องมือ mechanical stirrer

rhodamine hydrazine

(1Z)-3-(*tert*-Butylimino)-1-[(4-oxo-4*H*-chromen-3-yl)methylene]-1,3-dihydro-9*H*-furo[3,4-*b*]chromen-9-one (1)

Yellow powder (0.31 g, 75%); mp 256–258 °C; R_f (50% EtOAc/*n*-hexane) 0.71; IR (KBr) ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 1713, 1671, and 1649 (C=O), 1609 (C=C); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ_{H} 1.55 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.15 (1H, s, CH–C), 7.38–8.33 (8H, m, arom.), 8.71 (1H, s, CH–O); ^{13}C NMR (100.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} 175.2, 172.6, 156.5, 156.0, 155.7, 153.7, 145.1, 144.5, 134.8, 133.9, 126.7, 126.6, 126.3, 125.5, 124.9, 123.9, 119.6, 119.5, 119.4, 118.3, 97.4, 56.2, 30.1.

(1Z)-1-[(4-Oxo-4*H*-chromen-3-yl)methylene]-3-[(3-phenylpropyl)imino]-1,3-dihydro-9*H*-furo[3,4-*b*]chromen-9-one (2)

Yellow powder (0.39 g, 82%); mp 184–186 °C; R_f (50% EtOAc/*n*-hexane) 0.69; IR (KBr) ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 1699, 1673, and 1638 (C=O), 1610 (C=C); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ_{H} 2.18 (2H, qui., $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.81 (2H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 3.74 (2H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 5.28 (1H, s, CH–C), 7.15–8.33 (13H, m, arom.), 8.55 (1H, s, CH–O); ^{13}C NMR (100.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} 175.1, 172.4, 156.5, 156.2, 156.0, 152.8, 144.1, 141.7, 135.0, 133.9, 128.7, 128.6, 126.7, 126.4, 126.1, 125.5, 124.9, 123.8, 120.5, 119.6, 119.2, 118.3, 97.8, 48.5, 33.7, 31.7.

(1Z)-3-(Butylimino)-1-[(4-oxo-4H-chromen-3-yl)methylene]-1,3-dihydro-9H-furo[3,4-b]chromen-9-one (3)

Yellow powder (0.24 g, 60%); mp 170–172 °C; R_f (50% EtOAc/*n*-hexane) 0.75; IR (KBr) ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 1795, 1701, 1671, and 1647 (C=O), 1611 (C=C); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ_{H} 1.00 (3H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.50 (2H, sex., $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.80 (2H, qui., $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.73 (2H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.14 (1H, s, CH–C), 7.36–8.31 (8H, m, arom.), 8.71 (1H, s, CH–O); ^{13}C NMR (100.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} 175.1, 172.4, 156.4, 156.1, 156.0, 152.9, 148.5, 144.2, 134.9, 133.9, 127.4, 126.7, 126.4, 125.5, 124.9, 123.8, 120.4, 119.7, 119.2, 118.3, 97.6, 49.1, 32.7, 20.9, 14.1.

(1Z)-7-Methyl-1-[(6-methyl-4-oxo-4H-chromen-3-yl)methylene]-3-[(3-phenylpropyl)imino]-1,3-dihydro-9H-furo[3,4-b]chromen-9-one (4)

Yellow powder (0.32 g, 63%); mp 200–202 °C; R_f (50% EtOAc/*n*-hexane) 0.65; IR (KBr) ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 1703, 1675, and 1638 (C=O), 1619 (C=C); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ_{H} 2.18 (2H, qui., $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.46 and 2.49 (6H, 2s, 2 CH_3), 2.81 (2H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 3.75 (2H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 7.16–8.11 (12H, m, CH–C, and arom.), 8.54 (1H, s, CH–O); ^{13}C NMR (100.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} 175.2, 172.5, 156.2, 154.8, 154.3, 144.1, 141.6, 136.7, 136.2, 135.7, 135.2, 128.7, 128.6, 128.4, 126.3, 126.1, 126.0, 124.6, 123.5, 119.3, 119.0, 118.2, 118.0, 117.8, 98.6, 48.3, 33.7, 31.6, 21.2.

(1Z)-3-(Butylimino)-7-methyl-1-[(6-methyl-4-oxo-4*H*-chromen-3-yl)methylene]-1,3-dihydro-9*H*-furo[3,4-*b*]chromen-9-one (5)

Yellow powder (0.33 g, 70%); mp 196–198 °C; R_f (50% EtOAc/*n*-hexane) 0.72; IR (KBr) ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 1701, 1672, and 1640 (C=O), 1609 (C=C); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ_{H} 1.00 (3H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.50 (2H, sex., $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.80 (2H, qui., $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.45 and 2.48 (6H, 2s, 2 CH_3), 3.73 (2H, t, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.19 (1H, s, CH–C), 7.34–8.10 (6H, m, arom.), 8.71 (1H, s, CH–O); ^{13}C NMR (100.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} 175.2, 172.5, 156.2, 154.8, 154.3, 144.2, 136.7, 136.2, 135.6, 135.2, 126.9, 126.1, 126.0, 125.3, 124.6, 123.5, 119.4, 119.0, 118.0, 117.8, 98.2, 48.9, 32.6, 21.2, 20.9, 19.7, 14.1.

(1Z)-7-Chloro-1-[(6-chloro-4-oxo-4*H*-chromen-3-yl)methylene]-3-(cyclohexylimino)-1,3-dihydro-9*H*-furo[3,4-*b*]chromen-9-one (6)

Yellow powder (0.21 g, 42%); mp 312–314 °C; R_f (50% EtOAc/*n*-hexane) 0.61; IR (KBr) ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 1697, 1674, and 1653 (C=O), 1604 (C=C); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ_{H} 1.30–1.95 (10H, s, 5 CH_2), 3.88–3.93 (1H, m, NCH), 7.09 (1H, s, CH–C), 7.42–8.25 (6H, m, arom.), 8.68 (1H, s, CH–O); ^{13}C NMR (100.7 MHz, CDCl_3): δ_{C} 174.6, 171.8, 156.7, 155.4, 154.9, 153.9, 148.5, 144.8, 135.8, 134.9, 133.3, 132.2, 130.4, 126.7, 126.5, 125.3, 121.6, 120.9, 120.7, 120.4, 98.0, 59.1, 34.2, 26.3, 25.6. Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_5$ (508.34): C, 63.79; H, 3.77; N, 2.76%. Found: C, 63.92; H, 3.75; N, 2.72%.

อ้างอิง

- [1] Gulick, J. D.; Hollingsworth, L. H. B. 1993 US Patent 5228697.
- [2] Graham, H. 2008 US Patent 7455418.
- [3] Nicosia, D. 1997 US Patent 5695218.
- [4] Toombs, V. L. 1997 US Patent 5654552.
- [5] Sun, W. C.; Gee, K. R.; Klaubert, D. H.; Haugland, R. P. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6469.
- [6] Noga, E. J.; Udomkusonsri, P. *Vet. Pathol.* **2002**, 39, 726.
- [7] Hitosugi, M.; Omura, K.; Yokoyama, T.; Kawato, H.; Motozawa, Y.; Nagai, T.; Tokudome, S. *Med. Sci. Law* **2004**, 44, 264.
- [8] Segi, M.; Kawaai, K.; Honda, M.; Fujinami, S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3349.
- [9] Gondek, E.; Kityk, I. V.; Danel, A. *Mat. Chem. Phys.* **2008**, 112, 301.
- [10] Wu, C. C.; Huang, C.; Lee, D. *Colloid Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **1997**, 122, 89.44, 264.
- [11] Wang, Q. Z.; Chen, X. J.; Liu, N.; Wang, S. X.; Liu, C. S.; Meng, X. H.; Liu, C. G. *Carbohydr. Polym.* **2006**, 65, 194.
- [12] Paiphansiri, U.; Tangboriboorat. *Colloid Polym. Sci.* **2005**, 284, 251
- [13] H. Zhang, C. Smanmoo, T. Kabashima, J. Lu, M. Kai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8226.