

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RSA6080018

ชื่อโครงการ : Development of recycle heterogeneous catalysts and reagent based on polystyrene and natural shell powder for coupling reactions

ชื่อนักวิจัย : รศ.ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์

อีเมลล์ : sumrit.w@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 15 มิถุนายน 2560 – 30 พฤษภาคม 2563

บทคัดย่อ:

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็นสามโครงการ โครงการแรกเกี่ยวข้องกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์แบบแพลเลเดียมชนิดใหม่สำหรับการเตรียมอนุพันธ์อะเซทิลีน เราสามารถเปลี่ยนขยะเปลือกหอยแมลงภู่ให้เป็นวัสดุรองรับชื่อว่า “แผ่นเพลทแคลเซียมคาร์บอเนตชั้นเดียว” (ICCPs) ระบบ Pd/ICCP สามารถถูกใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรอะซิโตนระหว่างแอริลไฮไดรด์กับเทอร์มินัลอะเซทิลีนโดยปราศจากการใช้โลหะคอปเปอร์หรือลิแกนด์จากภายนอก เพื่อเตรียมไดแอริลอะเซทิลีนได้ผลผลิตดีเยี่ยม ขณะเดียวกันเราประสบความสำเร็จในการใช้ตัวเร่งรีดอกซ์ Pd/CaCO₃ ซึ่งมีขายทั่วไปสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์เรืองแสง พอลิแอริลีนเอทไทนิลีน (PAEs) พอลิเมอร์ที่ได้มีค่าดัชนีการหักเหสูงและค่าดัชนีการกระจายตัวต่ำ ที่สำคัญ ระบบตัวเร่งทั้งสองให้ผลิตภัณฑ์อะเซทิลีนได้แก่ ไดแอริลอะเซทิลีนและ PAEs ที่มีระดับการปนเปื้อนของแพลเลเดียมกับคอปเปอร์ต่ำมากเมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากตัวเร่งเอกพันธ์ที่ใช้อยู่ทั่วไป

โครงการที่สองมุ่งเน้นกระบวนการสังเคราะห์ที่สะอาดสำหรับปฏิกิริยาเอมิเนชันของสารออร์แกโนซิลเฟอรเพื่อสร้างพันธะ C-N เราประยุกต์ใช้สองวิธีที่แตกต่างกันในการเตรียมอะมิโนเบนซอกซาโซลและอนุพันธ์ วิธีแรก เราพัฒนาปฏิกิริยาเอมิเนชันโดยตรงโดยใช้ตัวเร่งเชิงแสงโรสเบงกอลซึ่งไม่เป็นพิษภายใต้การฉายแสงในช่วงที่ตามองเห็น ส่วนวิธีที่สอง เราทำปฏิกิริยาเอมิเนชันไร้ตัวเร่งของ 2-เมอร์แคปโตเบนซอกซาโซล “บนน้ำ” ภายใต้การฉายรังสีไมโครเวฟโดยปราศจากตัวเร่งภายนอกหรือสารเติมแต่ง ทั้งสองวิธีการนี้ทำให้เราเตรียมอะมิโนเบนซอกซาโซลจากเมอร์แคปโตเบนซอกซาโซลกับเอมีนได้สำเร็จด้วยผลผลิตระดับปานกลางจนถึงสูง ที่สำคัญ ทั้งสองกระบวนการสามารถประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาระดับกรัม และสามารถนำไปใช้ในการสังเคราะห์ซูโวลเรซันต์ซึ่งเป็นยาบรรเทาอาการนอนไม่หลับได้ด้วยกระบวนการเอมิเนชันที่พัฒนาขึ้นนี้ ขณะเดียวกัน เราได้ติดตามแสดงการสังเคราะห์แบบหม้อเดียวของกัวนิตินโดยตรงจากไอโซโทโอไฮยาเนตโดยใช้ DIB (ไดแอซิโทกซีไอโอโดเบนซีน) เป็นสารกำจัดหมู่ซิลเฟอรภายใต้สภาวะไมเซลล์ในน้ำ ตัวกลางไมเซลล์ในน้ำยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้งโดยไม่เสียประสิทธิภาพ

โครงการสุดท้ายเกี่ยวข้องกับการพัฒนาตัวรับรู้ทางเคมีแบบ “เปิดสัญญาณเรืองแสง” ชนิดใหม่ ได้แก่ **PPE-IM** และ **SB2** ตัวรับรู้เชิงฟลูออเรสเซนซ์ **PPE-IM** มีพื้นฐานจากพอลิฟีนิลีนเอทไทนิลีนซาลิไซลาลดีนซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันซาลิไซลาลดีนที่ทำให้ตรวจวัดเพอร์ริกไอออนได้อย่างจำเพาะและให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สีฟ้าเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ตัวตรวจวัด **SB2** ซึ่งมีโบรอนไดฟลูออไรด์ (บอดีฟ) สามารถตรวจวัดไฮโปคลอไรต์ได้อย่างจำเพาะ โดยเปลี่ยนสีสารละลายจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วง และเปลี่ยนสีฟลูออเรสเซนซ์จากสีแดงเป็นสีส้ม ด้วยค่าลิมิตการตรวจวัดที่ 0.26 ไมโครโมลาร์ ตัวรับรู้ชนิดนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ตรวจวัดไฮโปคลอไรต์ในเซลล์สิ่งมีชีวิตในช่วง NIR ได้อีกด้วย

คำหลัก : เปลือกหอย ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เอมิเนชัน ตัวรับรู้เชิงฟลูออเรสเซนซ์ คอนจูเกตพอลิเมอร์ บอดีฟ

Abstract :

This work consists of three projects. The first project involves the development of new palladium heterogeneous catalysts for prepare acetylene derivatives. We are able to convert waste mussel shell waste into support material call "individual calcium carbonate plates" (ICCPs). The Pd/ICCP system could be used as a catalyst in Sonogashira coupling between aryl iodides and terminal acetylenes without the use of copper metal or external ligand to prepare diarylacetylene in excellent yields. Importantly, the catalyst could also be reused up to three times and activity over 90%. In parallel, we are successfully applied this commercially available heterogenous catalyst Pd/CaCO₃ for synthesis of florescent polymers, poly(aryleneethynylene)s (PAEs). Resulting polymers possess high degree of polymerization with low degree polydispersity index. Importantly both catalyst systems provides acetylene products including diarylacetylenes and PAEs that contained considerably lower level of Pd and Cu contamination than those obtained from classical homogeneous catalyst.

The second project focuses on the green synthetic methodology for amination of organosulfur to construct C-N bond. We apply our two different approaches to prepare aminobenzoxazoles and their derivatives. First, we develop the direct amination reaction using the nonhazardous photocatalyst Rose Bengal under irradiation of visible light. Our photochemical reaction can be also successfully adapted into a continuous flow reactor. Secondly, we demonstrate a catalyst-free amination of 2-mercaptobenzoxazoles "on water" under microwave irradiation without the use of external catalyst or additive. Both methods allow us to prepare aminobenzoxazoles successfully from mercaptobenzoxazoles and amines in moderate to high yields. Importantly, both process are applicable for gram scale reaction. Importantly, the formal synthesis of Suvorexant, a medication for the treatment of insomnia, was accomplished using both developed amination process. In parallel, we demonstrated a one-pot synthesis of guanidine directly from isothiocyanate using DIB (diacetoxyiodobenzene) as a desulfurizing agent under micellar conditions in water. Our optimization study revealed that the use of 1% TPGS-750-M as a surfactant with NaOH as an additive base at room temperature can convert a variety of isothiocyanates and amines into corresponding guanidines in excellent yield. Our aqueous micellar medium can also be reused for several cycles without losing its efficiency.

The last project involves with the development of new "turn on" fluorescent sensors, including **PPE-IM** and **SB2**. The fluorescent sensor **PPE-IM** based on poly(*m*-phenyleneethynylene salicylalimine) functionalized with salicylaldehyde could selectively detect ferric ion, providing turn-on blue fluorescence with detection limit of 0.14 μ M. On the other hands, probe **SB2** containing boron-dipyrromethene (BODIPY) functionalized with styryl group are able to detect hypochlorite selectively, providing colorimetric change from blue to purple and fluorescent change from red to orange with detection limit of 0.26 μ M. This sensor could also be applied for hypochlorite detection in live cells in NIR range.

Keywords : Shell, Photocatalyst, Amination, Fluorescent sensor, Conjugated Polymer, BODIPY