



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ Synthesis, Characterization and Device
Performance of Novel Spirobifluorene Derivatives for
Solid State Dye-Sensitized Solar Cells (ssDSSC)

โดย
นางสาวธนิศา ชันอาสา

4 ธันวาคม 2563

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ Synthesis, Characterization and Device Performance of Novel Spirobifluorene Derivatives for Solid State Dye-Sensitized Solar Cells (ssDSSC)

ผู้วิจัย

นางสาวธนิศา ชันอาสา

ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป

คณะวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติ จังหวัดสกลนคร

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

อนุพันธ์สไปโรไบฟลูออรีนที่มีหมู่ปิดท้ายเป็นหมู่เมทอกซีเบนซีน (KW1) และอนุพันธ์ไพรีนที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนเป็นหมู่คาร์บาโซล (PyCar1-3) และหมู่ให้อิเล็กตรอนฟีนิลแนฟทิลามีน (PyNap) ถูกออกแบบและสังเคราะห์ขึ้นด้วยปฏิกิริยาไฮโดติเนชัน โบรมิเนชัน ซูซูกิคัปปลิง และอูลมานคัปปลิงเป็นหลัก เพื่อใช้เป็นสารส่งผ่านประจุบวกในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบของแข็ง จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงพบว่า KW1 มีแถบการดูดกลืนแสง 2 ช่วงได้แก่การดูดกลืนแสงแบบไพ-ไพที่ค่าความยาวคลื่นสูงสุด 230 nm ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนแสงของหมู่เมทอกซีเบนซีนและปรากฏแถบการดูดกลืนแสงชนิดไพ-ไพของทั้งโมเลกุลที่ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด 358 nm ในขณะที่ PyCar1 PyCar2 PyCar3 และ PyNap พบแถบการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 347 342 358 และ 355 nm และพบแถบการเรืองแสงสูงสุดที่ 457 487 472 และ 468 nm ตามลำดับ นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของ KW1 และพบว่า KW1 มีอุณหภูมิที่ให้น้ำหนักของสารหายไปร้อยละ 5 เท่ากับ 248 °C และไม่พบอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_c) แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติเป็นของแข็งอสัณฐานซึ่งเหมาะแก่การนำไปขึ้นรูปเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบของแข็ง

คำสำคัญ : เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง สไปโรไบฟลูออรีน คาร์บาโซล ไพรีน

Abstract

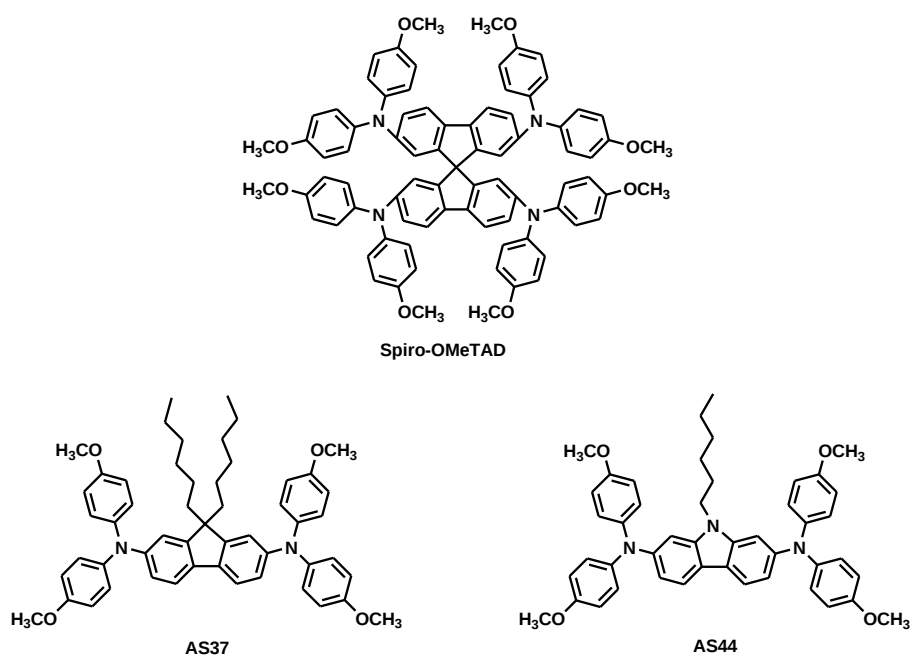
Spirobifluorene derivative end-capped methoxybenzene (KW1) and pyrene derivatives end-capped with carbazole donor (PyCar1-3) and phenyl naphthylamine donor (PyNap) were designed and synthesized using iodination, bromination, Ullmann coupling and Suzuki coupling reaction. The optical properties of all synthesized materials were studied and found that KW1 shows two distinguished absorption bands at 230 nm which are attributed to the π - π^* transition of benzene ring whereas the band at 358 nm indicates π - π^* transition of entire molecules. PyCar1, PyCar2, PyCar3 and PyNap show maximum absorption at 347, 342, 358 and 355 nm, respectively which are attributed to localized π - π^* transitions of the entire molecules without the Intramolecular Charge Transfer (ICT) bands of acceptor pyrene. Moreover they also show maximum emission at 457, 487, 472 and 468 nm, respectively. The thermal properties of KW1 were studied by DSC and TGA techniques and found that KW1 shows 5% weight loss at 248 °C, whereas T_g and T_c were not found indicating that KW1 was amorphous solid. All physical properties of the synthesized materials indicate that they can be used as hole transporting materials in solid state dye-sensitized solar cells.

Keywords: solid-state dye sensitized solar cells, spirobifluorene, carbazole, pyrene

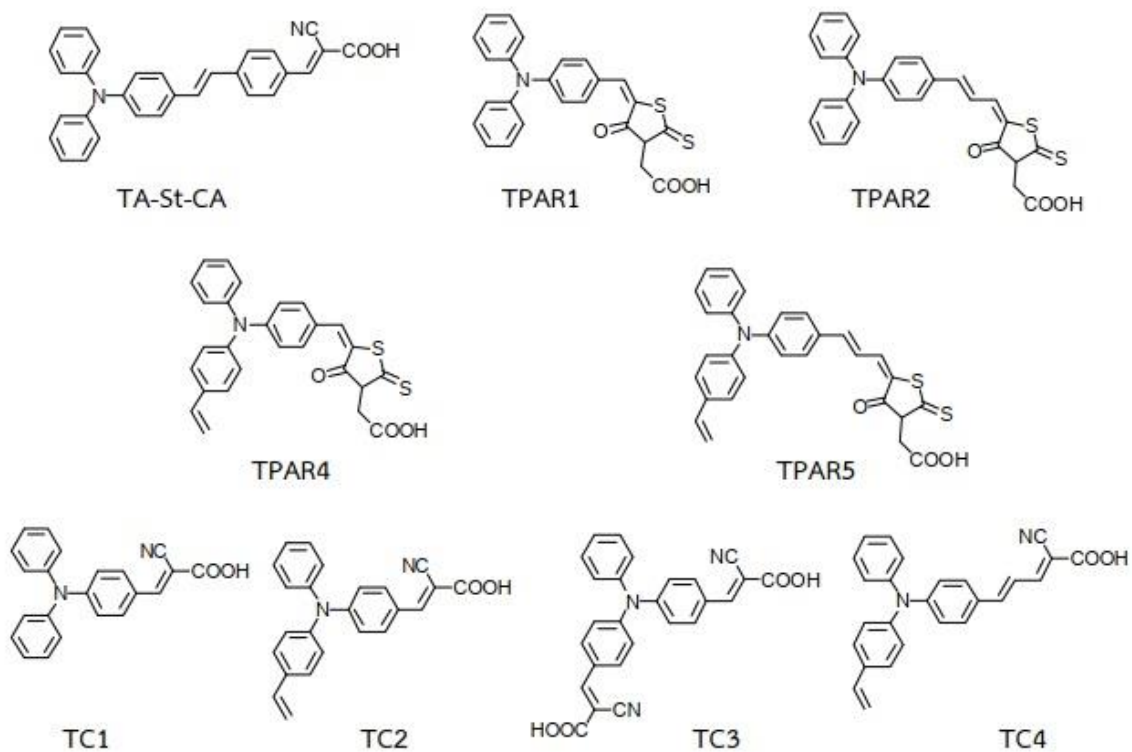
บทนำ

ปัจจุบันพลังงานทางเลือกเช่นพลังงานแสงอาทิตย์หรือพลังงานชีวมวล จัดเป็นแหล่งพลังงานสะอาด และยั่งยืนที่กำลังได้รับความสนใจจากนักวิชาการและประชาชนทั่วไป เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (silicon solar cells) ให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าที่ร้อยละ 25 ในห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นประสิทธิภาพที่สูงที่สุดในบรรดาเซลล์แสงอาทิตย์ที่นำมาใช้ทั่วไปในเชิงพาณิชย์ แต่ ณ ปัจจุบันการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนยังมีข้อจำกัด เนื่องจากการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ยังมีความจำเป็นต้องใช้เทคโนโลยีที่มีราคาค่อนข้างสูงนำไปสู่ราคาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ยังสูงอยู่

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs) เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อนและใช้เทคโนโลยีที่ไม่สูงมาก องค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ประกอบด้วย 1) working electrode ที่ทำมาจากอนุภาคนาโนของ titanium dioxide (TiO_2) ที่เคลือบบนแผ่นฟิล์ม indium tin oxide (ITO) หรือ fluorine doped tin oxide (FTO) ซึ่งทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากชั้นสีย้อมไวแสง 2) สีย้อมไวแสงที่ถูกเคลือบบนอนุภาคนาโนของ TiO_2 ทำหน้าที่ดูดกลืนแสง 3) ระบบอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte system) ซึ่งนิยมใช้ระบบ iodide/triiodide redox couple ทำหน้าที่ส่งผ่านอิเล็กตรอนจาก counter electrode ไปยังสีย้อมไวแสง 4) counter electrode ที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนส่งคืนสู่ระบบอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมักนิยมใช้เป็นโลหะ platinum หรือแกรไฟต์ ปัญหาของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงคือเมื่อมีการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ไปได้ระยะเวลาหนึ่ง ระบบอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นของเหลวจะเกิดการรั่วซึมออกนอกเซลล์ ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบของเหลวมีอายุการใช้งานที่สั้น ดังนั้น จึงมีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบของแข็ง (solid state Dye-Sensitized Solar Cells) ที่พัฒนาสารส่งผ่านประจุบวก (hole transporting materials) ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งมาทดแทนระบบอิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างสารส่งผ่านประจุบวกและสีย้อมไวแสงแสดงดังรูปที่ 1 และ 2



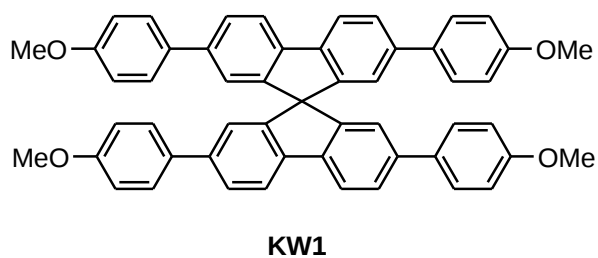
รูปที่ 1 ตัวอย่างสารส่งผ่านประจุบวก



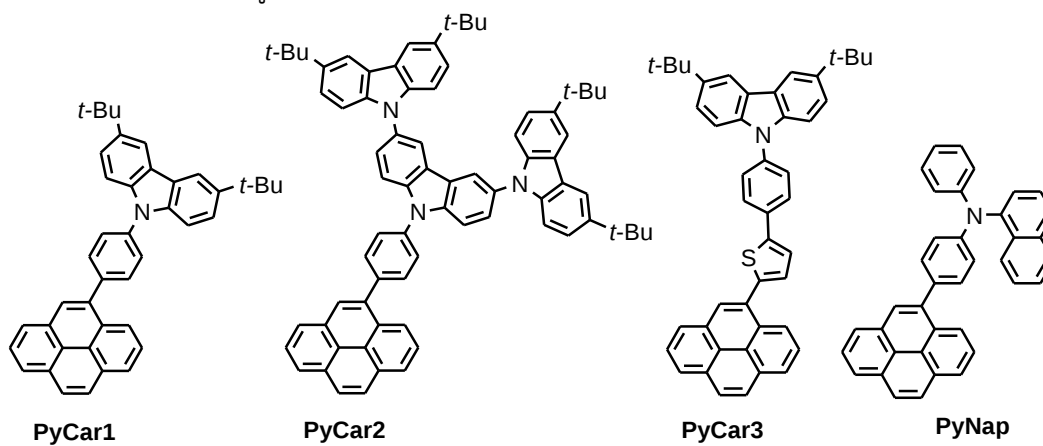
รูปที่ 2 ตัวอย่างสีย้อมไวแสง

วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารส่งผ่านประจุบวก KW1 ซึ่งมีโครงสร้างดังนี้



- 2) เพื่อสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์สารเรืองแสงสีน้ำเงินที่มีโครงสร้างดังต่อไปนี้



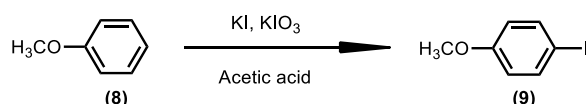
- 3) เพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง เชิงความร้อน และเชิงเคมีไฟฟ้าของวัสดุอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้
- 4) เพื่อขึ้นรูปอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงและอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์จากวัสดุอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้

วิธีการทดสอบ

1. การสังเคราะห์สารส่งผ่านประจุบวก KW1

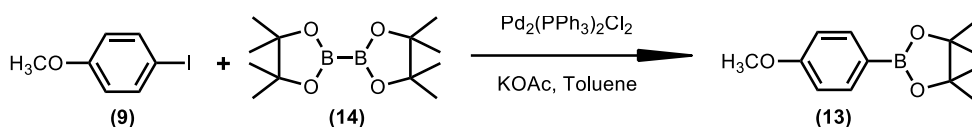
ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนย่อยดังต่อไปนี้

1.1 การสังเคราะห์สารมัธยันต์ 4-iodomethoxybenzene



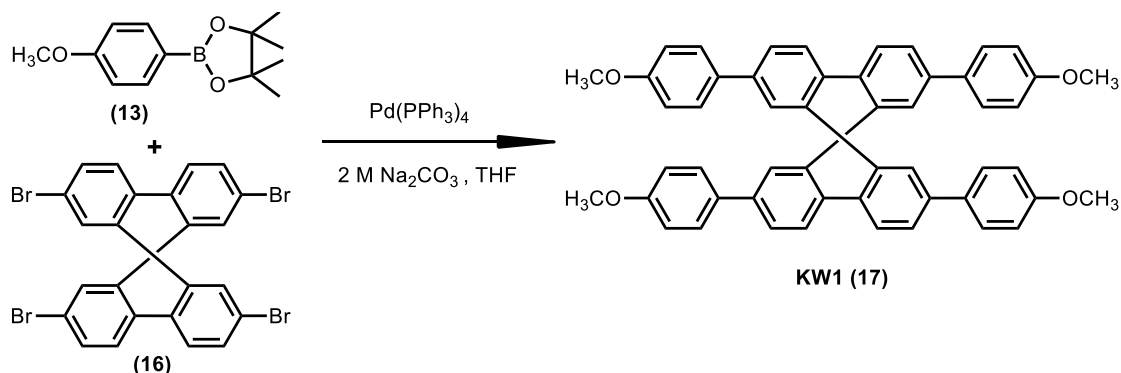
การสังเคราะห์ 4-iodomethoxybenzene (สารหมายเลข 9) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยา Iodination ระหว่าง anisole หรือ methoxybenzene (สารหมายเลข 8) กับ potassium iodide (KI) โดยมี potassium iodate (KIO₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการผสมสารหมายเลข 8 (5.1 g, 46.2 mmol, 1.0 eq) KI (3.9176 g, 23.6 mmol, 0.5 eq) และ KIO₃ (4.9434 g, 23.1 mmol 0.5 eq.) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 ml เติม Acetic acid 100 ml นำไป Stirrer และ reflux ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สกัดสารผลิตภัณฑ์ด้วย Dichloromethane กับน้ำ (1:2) ทั้งหมด 3 ครั้ง กำจัดน้ำที่เหลืออยู่เล็กน้อยด้วย anhydrous Na₂SO₄ และกรองผ่านสำลี นำสารผลิตภัณฑ์ไปตกผลึก แล้วนำผลึกไปกรองผ่านเครื่องกรอง ทำให้แห้งภายใต้เครื่องสุญญากาศ

1.2 การสังเคราะห์ 2-(4-methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (สารหมายเลข 13 ด้วยปฏิกิริยา borylation



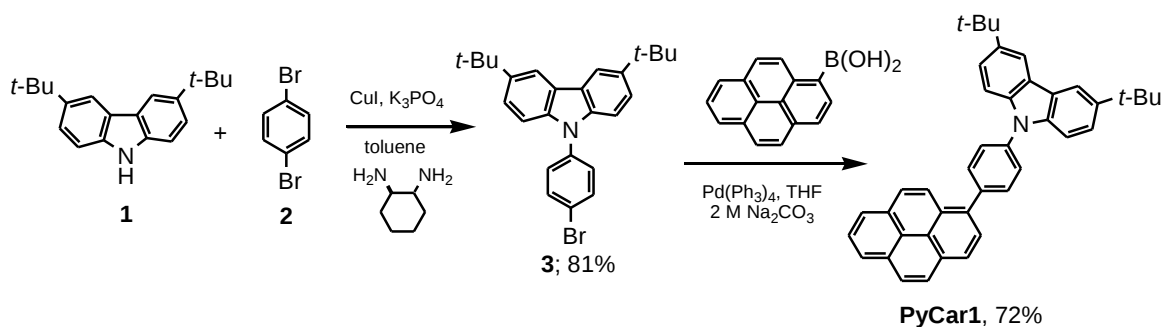
ซึ่งสารหมายเลข 9 (0.300 g, 1.3 mmol, 1.0 eq) สารหมายเลข 14 (1.6275 g, 6.4 mmol, 5.0 eq) Pd₂(PPh₃)₂Cl₂ (0.0049 g, 0.064 mmol, 0.05 eq) และ KOAc (0.6289 g, 6.4 mmol, 5.0 eq) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 ml เติม Toluene 50 ml และกำจัดแก๊สออกซิเจนและอากาศด้วยการ purge N₂ เข้าไปแทนที่ จากนั้นกวนของผสมที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน สกัดสารผลิตภัณฑ์ด้วย Dichloromethane กับน้ำ (1:1) ทั้งหมด 3 ครั้ง กำจัดน้ำที่เหลืออยู่เล็กน้อยด้วย anhydrous Na₂SO₄ และกรองผ่านสำลี นำชิ้นสารอินทรีย์ไประเหยด้วยเครื่อง Rotary evaporator แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค Column chromatography โดยใช้ 5% EtOAc : Hexane เป็นตัวชะ นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำให้แห้งด้วยเครื่อง Rotary evaporator และ Vacuum line และนำไปทำปฏิกิริยาต่อไป

1.3 การสังเคราะห์สารส่งผ่านประจุบวก KW1



การสังเคราะห์ KW1 จากสารตั้งต้นหมายเลข 13 และหมายเลข 16 ด้วยปฏิกิริยา Suzuki cross coupling เริ่มจากซังสารหมายเลข 13 (0.1949 g, 0.084 mmol 4.2 eq) 16 (0.1304 g, 0.021 mmol 1.0 eq) และ $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.1193 g 0.002 mmol 0.1 eq) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 ml เติม THF และกำจัดออกซิเจนและอากาศด้วยการ purge N_2 เข้าไปแทนที่ จากนั้นกวนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน สกัดสารผลิตภัณฑ์ด้วย Dichloromethane กับน้ำ (1:1) ทั้งหมด 3 ครั้ง กำจัดน้ำที่เหลืออยู่เล็กน้อยด้วย anhydrous Na_2SO_4 และกรองผ่านสำลี นำชิ้นสารอินทรีย์ไประเหยด้วยเครื่อง Rotary evaporator แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค Column chromatography โดยใช้ 20% EtOAc : Hexane เป็นตัวชะ นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, NMR, Mass, UV-Visible, DSC และ TGA

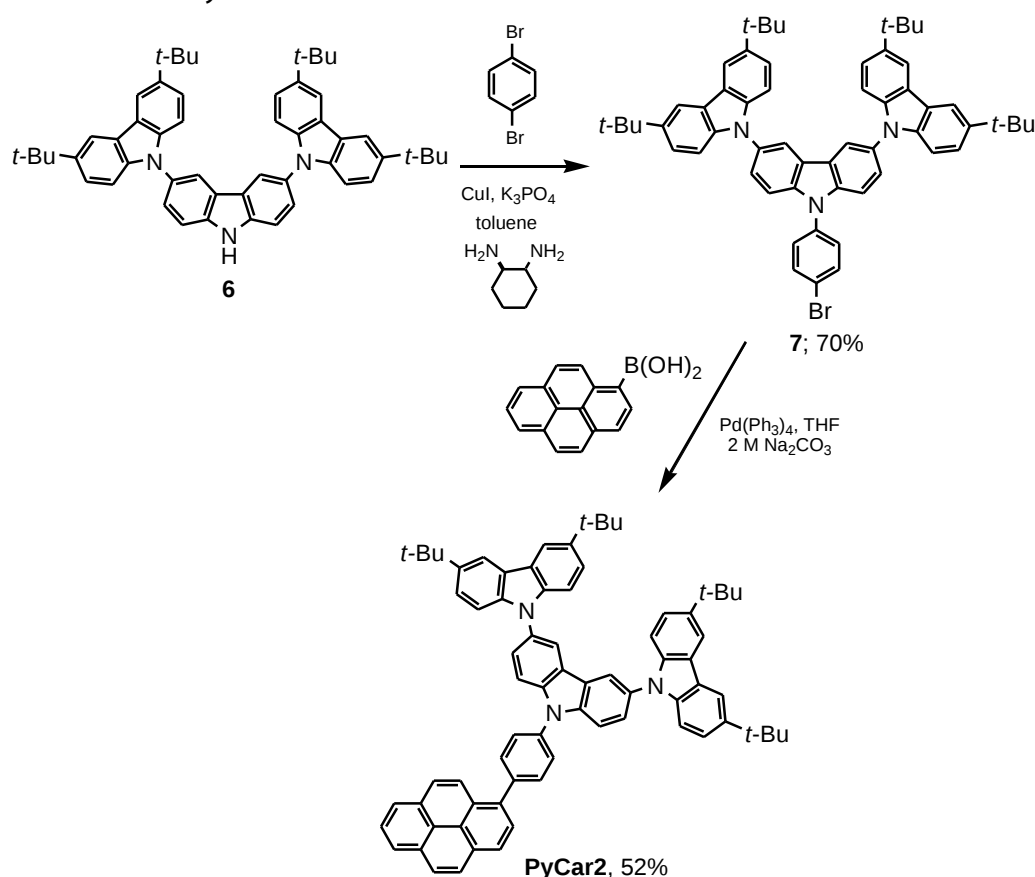
2. การสังเคราะห์ PyCar1



การสังเคราะห์ PyCar1 เริ่มจากการนำสาร 3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole (1) (0.50 g, 3.0 mmol) 1,4-dibromobenzene (2) (3.55 g, 15.0 mmol), CuI (0.47 g, 1.5 mmol), ($\pm$)-1,2-trans-diaminocyclohexane (0.25 ml, 1.5 mmol), K_3PO_4 (1.62 g, 2.5 mmol) ละลายในตัวทำละลาย toluene 50 ml จากนั้นนำไปกำจัดออกซิเจนและอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที นำของผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 100 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ชะด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สารมัยยันต์หมายเลข 3 เป็นของแข็งสีเทาอ่อน 0.63 g (81%)

จากนั้นนำสารมัธยันต์หมายเลข 3 มาทำปฏิกิริยา Suzuki coupling กับ pyrene-1-boronic acid โดยผสม สารหมายเลข 3 (0.20 g, 0.61 mmol), pyrene-1-boronic acid (0.15 g, 0.61 mmol), $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (0.01 g, 0.012 mmol) และ 2 M Na_2CO_3 3 ml ในตัวทำละลาย THF 30 ml จากนั้นนำไปกำจัดออกซิเจนและอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที นำของผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 100 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สาร PyCar1 เป็นของแข็งสีขาว 0.172 g (69%)

3. การสังเคราะห์ PyCar2

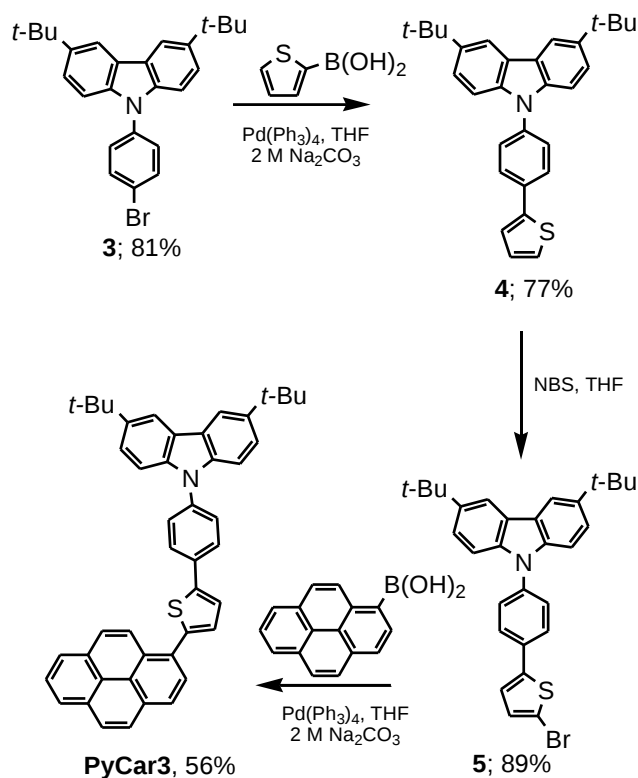


การสังเคราะห์ PyCar2 เริ่มต้นจากสารตั้งต้นหมายเลข 6 ทำปฏิกิริยา Ullmann coupling กับ 1,4-dibromobenzene โดยการผสมสารหมายเลข 6 (0.4 g) กับ 1,4-dibromobenzene (0.65 g) CuI (0.28 g, 0.7 mmol), $(\pm)$ -1,2-*trans*-diaminocyclohexane (0.12 ml, 0.7 mmol), K_3PO_4 (0.8 g, 1.3 mmol) ละลายในตัวทำละลาย toluene 50 ml จากนั้นนำไปกำจัดออกซิเจนและอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที นำของผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 100 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column

chromatography ด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สารมัธยันต์หมายเลข 7 เป็นของแข็งสีเทาอ่อน (0.34 g, 70%)

จากนั้น นำสารหมายเลข 7 ทำปฏิกิริยา Suzuki coupling กับ pyrene-1-boronic acid โดยผสม สารหมายเลข 7 (0.15 g, 0.12 mmol), pyrene-1-boronic acid (0.042 g, 0.012 mmol), $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (0.005 g, 0.006 mmol) และ 2 M Na_2CO_3 3 ml ในตัวทำละลาย THF 30 ml จากนั้นนำไปกำจัดออกซิเจนและอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที นำของผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 100 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สาร PyCar2 เป็นของแข็งสีขาว (0.088 g, 52%)

4. การสังเคราะห์ PyCar3



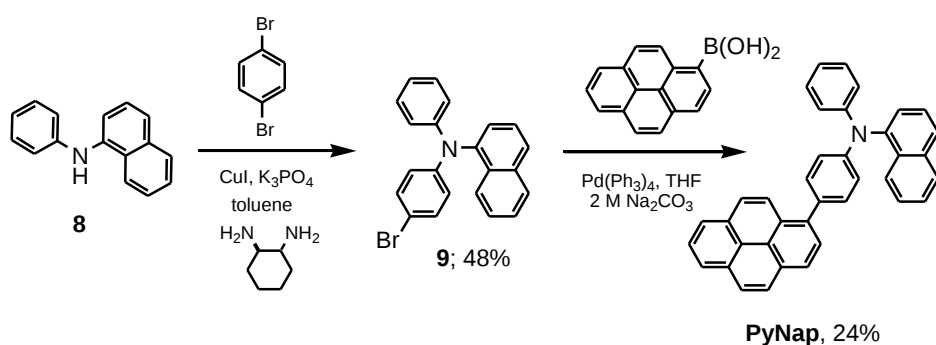
การสังเคราะห์ PyCar3 เริ่มต้นจากการนำสารหมายเลข 3 มาทำปฏิกิริยา Suzuki coupling กับ 2-thiopheneboronic acid โดยผสม สารหมายเลข 3 (0.3 g, 0.25 mmol), pyrene-1-boronic acid (0.12 g, 0.25 mmol), $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (0.01 g, 0.012 mmol) และ 2 M Na_2CO_3 3 ml ในตัวทำละลาย THF 30 ml จากนั้นนำไปกำจัดออกซิเจนและอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที นำของผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 100 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator

จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สารหมายเลข 4 เป็นของแข็งสีขาว (0.23 g, 77%)

นำสารหมายเลข 4 มาทำปฏิกิริยา bromination โดยชั่งสารหมายเลข 4 มา (0.23 g, 0.53 mmol) ละลายในตัวทำละลาย THF 20 ml เมื่อสารละลายหมด ค่อยๆเติม *N*-Bromosuccinimide (0.094 g, 0.53 mmol) ลงในสารละลายที่ละน้อยภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน หลังจากเติม NBS หมดให้กวนสารละลายต่ออีก 30 นาทีเพื่อให้มั่นใจว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ติดตามการเกิดปฏิกิริยาด้วย TLC สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 50 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สารหมายเลข 5 เป็นของแข็งสีขาว (0.21 g, 85%)

ขั้นตอนสุดท้าย นำสารหมายเลข 5 ทำปฏิกิริยา Suzuki coupling กับ pyrene-1-boronic acid โดยผสม สารหมายเลข 5 (0.2 g, 0.09 mmol), pyrene-1-boronic acid (0.068 g, 0.009 mmol), $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (0.006 g, 0.007 mmol) และ 2 M Na_2CO_3 3 ml ในตัวทำละลาย THF 30 ml จากนั้นนำไปกำจัดออกซิเจนและอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที นำของผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 100 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สาร PyCar3 เป็นของแข็งสีขาว (0.138 g, 56%)

5. การสังเคราะห์ PyNap



การสังเคราะห์ PyNap เริ่มจากนำ naphthalene-1-amine (8) (0.20 g, 0.88 mmol), 1,4-dibromobenzene (2) (1.08 g, 4.46 mmol), CuI (0.044 g, 0.22 mmol), ($\pm$)-1,2-*trans*-diaminocyclohexane (0.03 ml, 22 mmol), *t*-BuONa (0.42 g, 2.64 mmol) ละลายใน toluene 20 ml จากนั้นนำไปรีฟลักซ์ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 50 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์สารมัธยันต์ 9 เป็นของแข็งสีเทาอ่อน (0.17 g, 48%)

จากนั้นนำสารหมายเลข 9 ทำปฏิกิริยา Suzuki coupling กับ pyrene-1-boronic acid โดยผสม สารหมายเลข 9 (0.17 g, 0.21 mmol), pyrene-1-boronic acid (0.11 g, 0.21 mmol), $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (0.018 g,

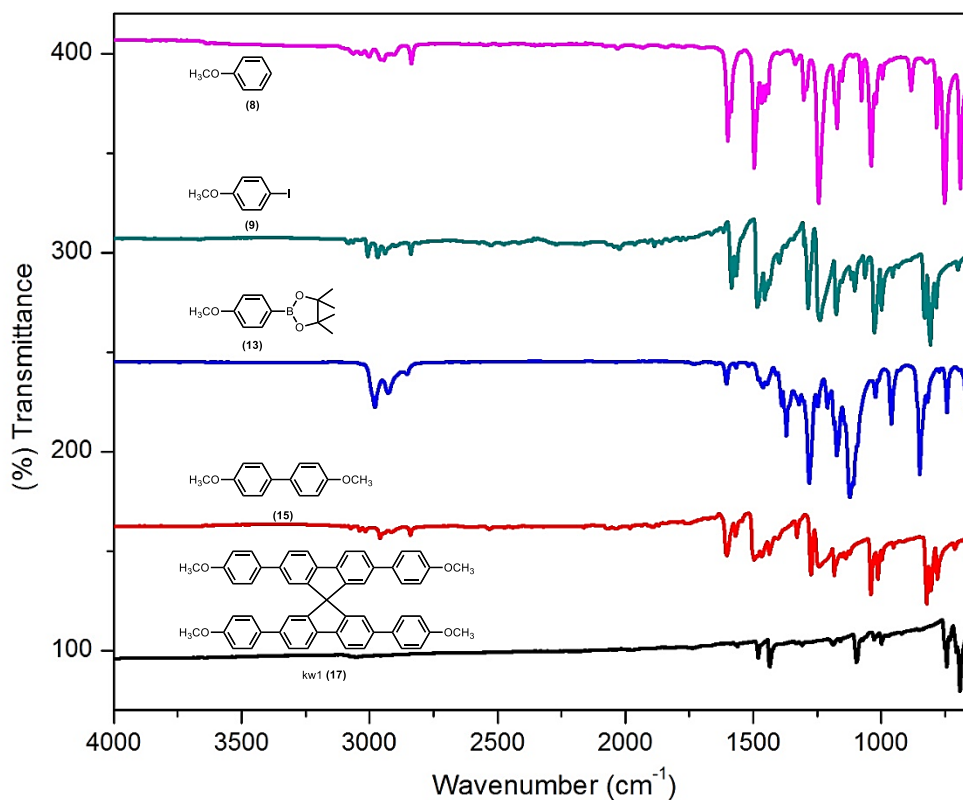
0.02 mmol) และ 2 M Na_2CO_3 4 ml ในตัวทำละลาย THF 40 ml จากนั้นนำไปกำจัดออกซิเจนและอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที นำของผสมทั้งหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น สกัดของผสมด้วยน้ำและไดคลอโรมีเทน (1:1) 100 ml ทั้งหมด 3 ครั้ง นำสารทั้งหมดไประเหยแห้งด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นนำของผสมไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography ซะด้วยระบบตัวทำละลาย DCM:Hexane (1:9) ได้ผลิตภัณฑ์ PyNap เป็นของแข็งสีขาว (0.054 g, 24%)

ผลการทดลอง

1. การพิสูจน์เอกลักษณ์สารส่งผ่านประจุบวก KW1

1.1 การพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

พิสูจน์เอกลักษณ์สารส่งผ่านประจุบวก KW1 และสารมัธยันต์ 8 9 13 ด้วยเทคนิค FTIR พบว่า IR spectra ของสารหมายเลข 8 9 13 พบแถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญที่ wavenumber $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็น C-H Stretching ของ CH_3 ช่วง wavenumber ที่ $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็น C-H Stretching ของอโรมาติก ช่วง wavenumber ที่ $1600\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็น C=C Stretching ของอโรมาติก และพบที่ช่วง wavenumber $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็น C-O Stretching ของอโรมาติกสร้างพันธะกับหมู่ methoxy ส่วน KW1 ไม่ปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงในช่วง $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ และช่วง $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากมีการบดบังของ base line จึงทำให้ไม่ปรากฏสัญญาณในช่วงดังกล่าว เพราะถ้าพิจารณาจากโครงสร้างแล้วไม่มีความแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4

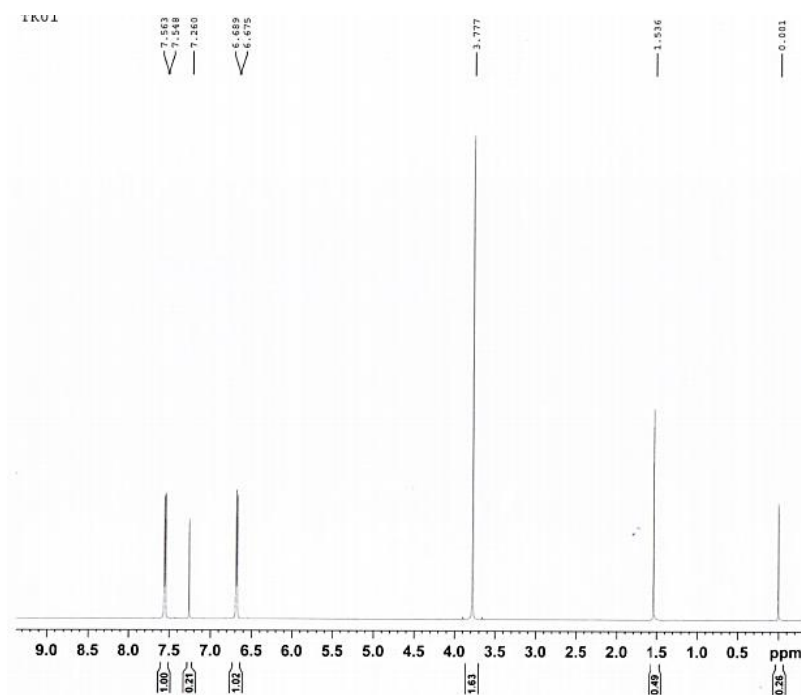


รูปที่ 4 IR spectra ของ สารหมายเลข 8 9 13 และ KW1

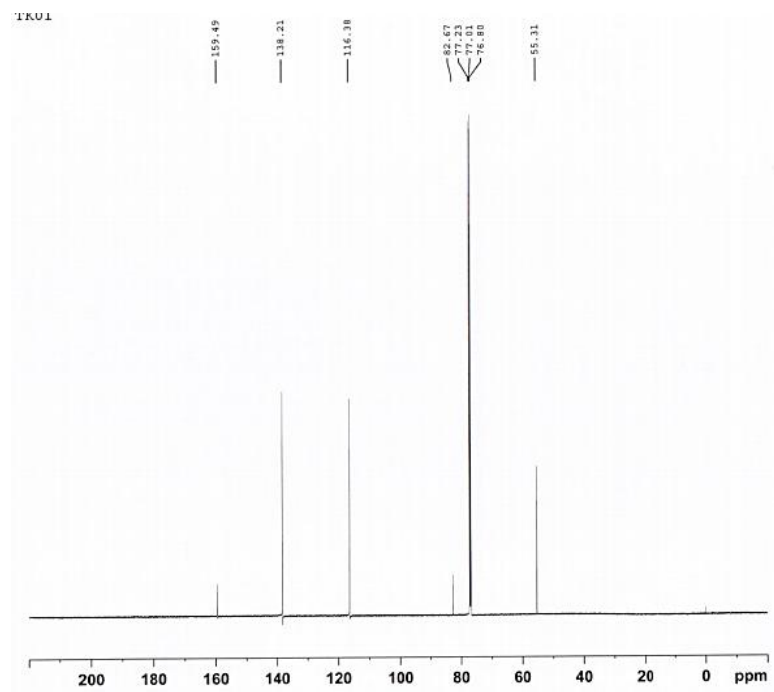
1.2 การพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR

NMR spectrum ที่เป็นเอกลักษณ์ของสารหมายเลข 9 ที่ละลายใน Chloroform-D แสดงในรูปที่ 5 และ 6 ตามลำดับ รูปที่ 5 แสดง ^1H NMR spectrum สัญญาณพีคโปรตอนไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง Chemical shift ในตำแหน่ง 7.5, 6.6 และ 3.7 ppm ตามลำดับ และรูปที่ 6 แสดง ^{13}C NMR spectrum แสดงสัญญาณพีคโปรตอนคาร์บอนที่ตำแหน่ง Chemical shift ในตำแหน่ง 138, 116 และช่วง 76-77 ppm ตามลำดับ

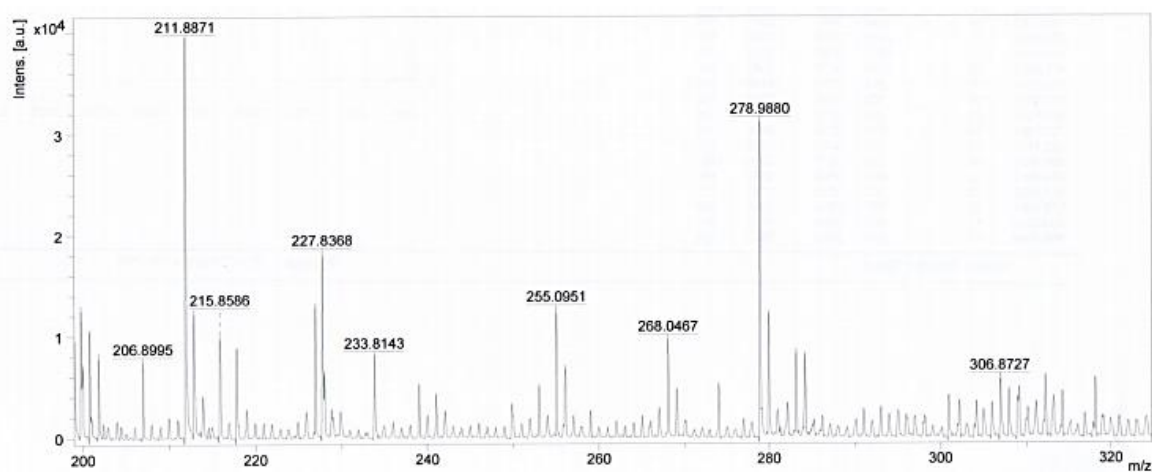
นอกจากนี้ยังได้มีการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Mass spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 7 สารหมายเลข 9 ซึ่งจะแสดงพีคสำคัญที่ตำแหน่ง 233 m/z คือมวลโมเลกุลทั้งหมดของสารหมายเลข 9 และพีคที่ตำแหน่ง 211 m/z คือมวลโมเลกุลที่เหลือเมื่อ $-\text{OCH}_3$ สลายตัวไป จึงยืนยันได้ว่าข้อมูลที่ได้ทั้งหมดจากเทคนิค FTIR, NMR และ Mass spectroscopy เป็นสารหมายเลข 9



รูปที่ 5 ^1H NMR spectrum ของสารหมายเลข 9

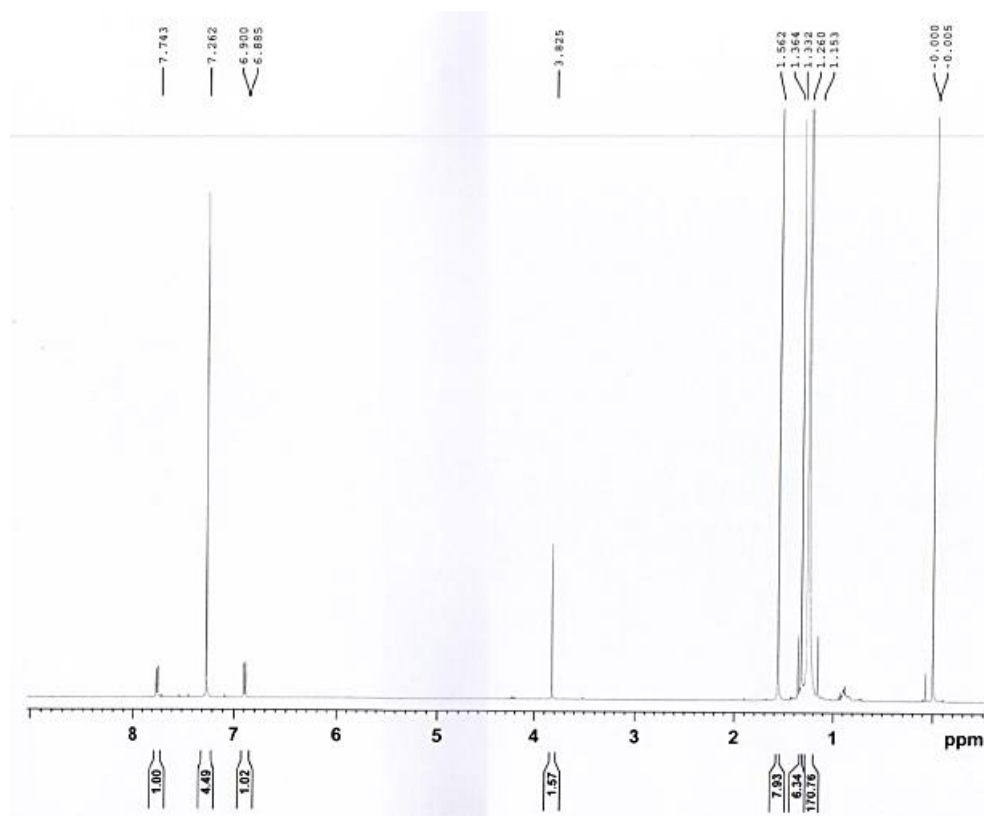


รูปที่ 6 ^{13}C NMR spectrum ของสารหมายเลข 9



รูปที่ 7 Mass spectrum ของสารหมายเลข 9

NMR spectrum ที่เป็นเอกลักษณ์ของสารหมายเลข 13 ที่ละลายใน Chloroform-D แสดงในรูปที่ 8 แสดง ^1H NMR spectrum สัญญาณพีคโปรตอนไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง Chemical shift ในตำแหน่ง 7.7, 6.8-6.9, 3.8, 1.5 และ 1.3 ppm ตามลำดับ ส่วน ^{13}C NMR นั้นไม่ได้ทำการวัด เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อยจึงไม่เพียงพอสำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^{13}C NMR



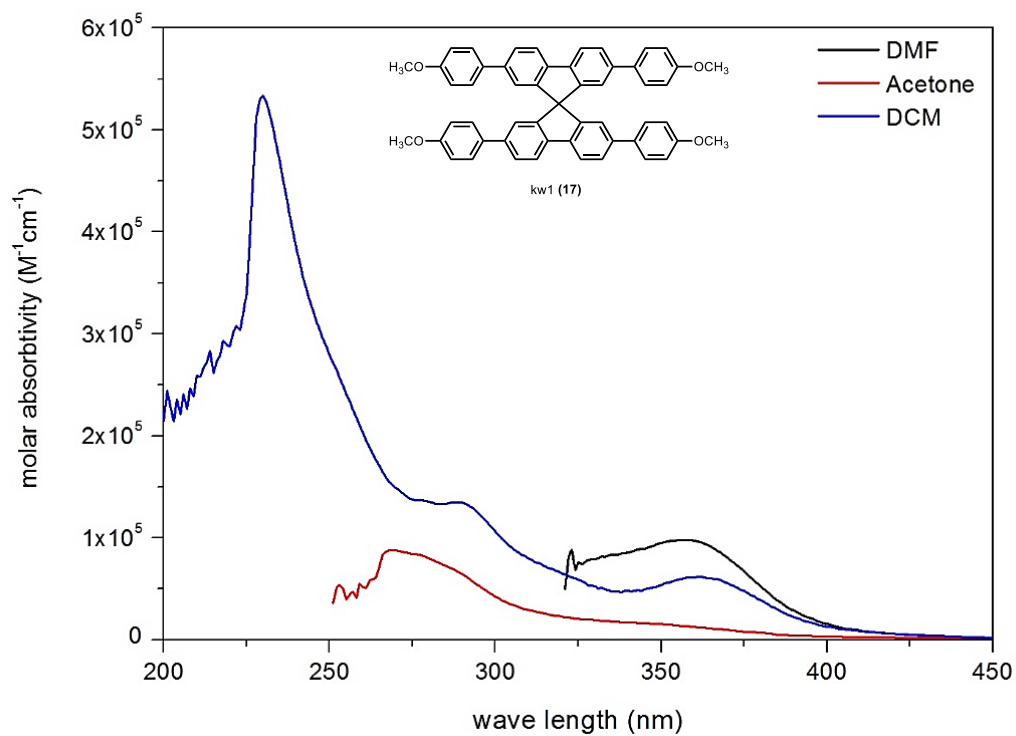
รูปที่ 8 ^1H NMR spectrum ของสารหมายเลข 13

1.3 คุณสมบัติทางแสง (Optical properties)

ศึกษาคุณสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy จากรูปที่ 9 ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของ KW1 ในตัวทำละลายที่ต่างกัน พบว่าใน KW1 สามารถดูดกลืนแสงได้สูงสุดที่ $\lambda = 358 \text{ nm}$ ในตัวทำละลาย Dichloromethane ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเมื่อเทียบกับ Acetone และ Dimethyl formamide แต่เมื่อพิจารณาจากค่า Molar Absorptivity (ϵ) แล้ว KW1 สามารถดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดในตัวทำละลาย Dimethyl formamide ที่ $98178 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ข้อมูลคุณสมบัติทางแสงของ KW1

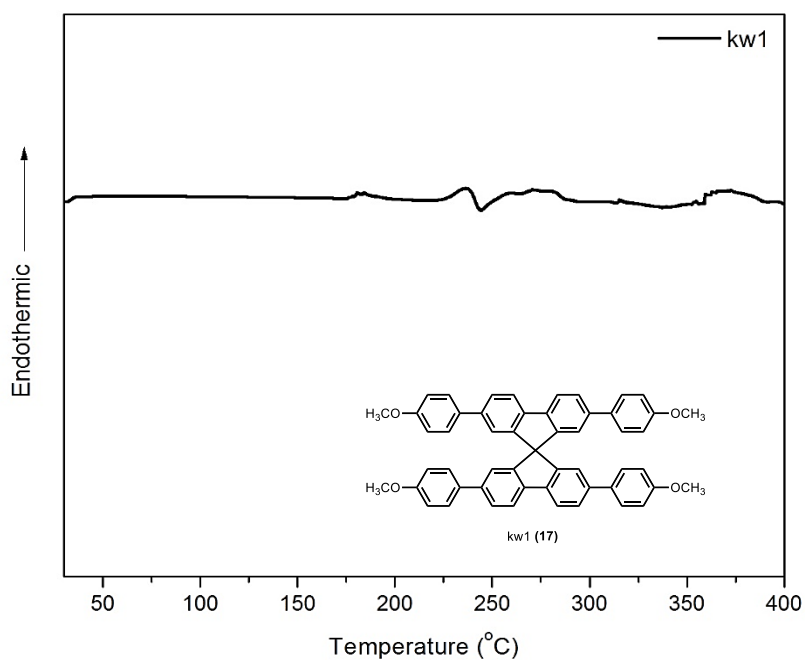
Solvent	Absorption (λ_{max})(nm)	Molar Absorptivity (ϵ)($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	(λ_{onset} nm)
DMF	357	98178	400
Acetone	268	87958	307
DCM	358	60818	400



รูปที่ 9 UV spectrum ของ KW1 ในตัวทำละลาย DMF Acetone และ DCM

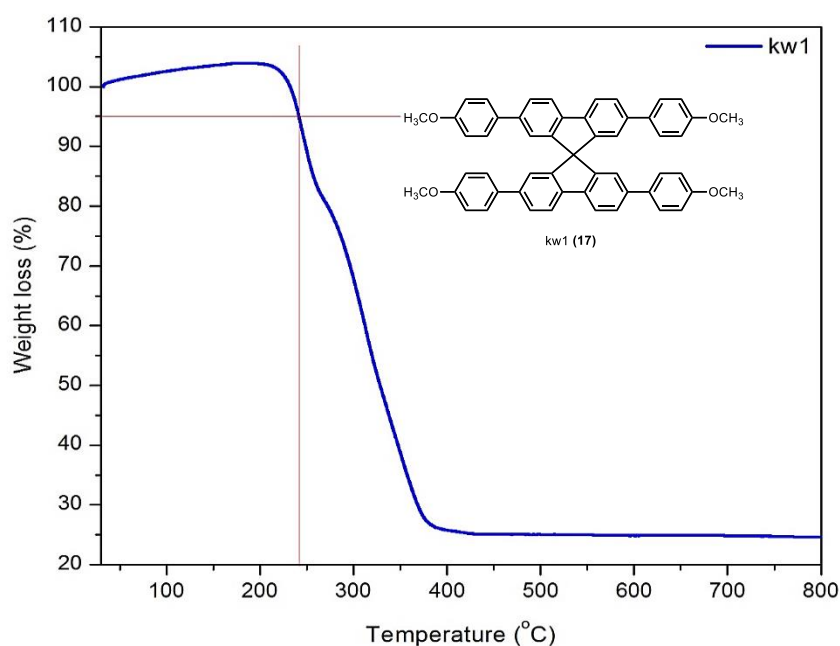
1.4 คุณสมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

ศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA รูปที่ 10 DSC diagram ของ KW1 ไม่สามารถบอก T_c , T_g , และ T_m ได้เลยเมื่อพิจารณาจาก diagram



รูปที่ 10 DSC thermogram ของ KW1 ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาความเสถียรภาพทางความร้อนของ KW1 ด้วยเทคนิค TGA เมื่อให้อัตราความร้อน 10 °C/min พบว่า 5% weight loss มีความเสถียรที่อุณหภูมิ 248 °C ดังแสดงในรูปที่ 11



รูปที่ 11 TGA thermogram ของ KW1 ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

2. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PyCar1-3 และ PyNap

2.1 NMR and MS data สารหมายเลข 3

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 1.46 (s, 18H; CH_3), 7.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; ArH), 7.44 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.69 (d, $J = 9$ Hz, 2H; ArH), 8.13 (s, 2H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrN}$: 433.1422, found: 433.2479.

2.2 NMR and MS data สารหมายเลข 4

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 1.46 (s, 18H; CH_3), 7.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; ArH), 7.44 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.69 (d, $J = 9$ Hz, 2H; ArH), 7.80 (t, $J = 9.1$, 8.6 Hz, 1H; ArH), 7.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H; ArH), 7.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H; ArH), 8.13 (s, 2H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NS}$: 437.2273, found: 437.4796.

2.3 NMR and MS data สารหมายเลข 5

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 1.46 (s, 18H; CH_3), 7.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; ArH), 7.44 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.69 (d, $J = 9$ Hz, 2H; ArH), 7.80 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H; ArH), 7.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H; ArH), 8.13 (s, 2H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BrNS}$: 502.1269, found: 502.2727.

2.4 NMR and MS data สารหมายเลข 7

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 1.46 (s, 32H; CH_3), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H; ArH), 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H; ArH), 7.61 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H; ArH), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.16 (s, 4H; ArH), 8.24 (s, 2H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{BrN}_3$: 875.3866, found: 875.5788.

2.5 NMR and MS data สารหมายเลข 9

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 6.88 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; ArH), 6.98 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H; ArH), 7.06 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.21 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.28 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.33 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; ArH), 7.39 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H; ArH), 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BrN}$: 373.0522, found: 373.1772.

2.6 NMR and MS data ของ PyCar1

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 1.51 (s, 18H; CH_3), 7.53 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; ArH), 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H; ArH), 8.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 8.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 8.20 (s, 2H; ArH), 8.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.28 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; ArH), 8.32 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{N}$: 555.2965, found: 555.5826.

2.7 NMR and MS data ของ PyCar2

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 1.48 (s, 32H; CH_3), 7.38 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H; ArH), 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H; ArH), 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.94 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H; ArH), 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.15 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.18 (s, 4H; ArH), 8.24 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H; ArH), 8.30 (s, 2H; ArH), 8.31 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H; ArH), 8.36 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{67}\text{N}_3$: 997.5324, found: 997.8101.

2.8 NMR and MS data ของ PyCar3

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 1.51 (s, 18H; CH_3), 7.53 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; ArH), 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.80 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H; ArH), 7.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H; ArH), 7.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H; ArH), 8.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 8.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 8.20 (s, 2H; ArH), 8.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.28 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; ArH), 8.32 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H; ArH).

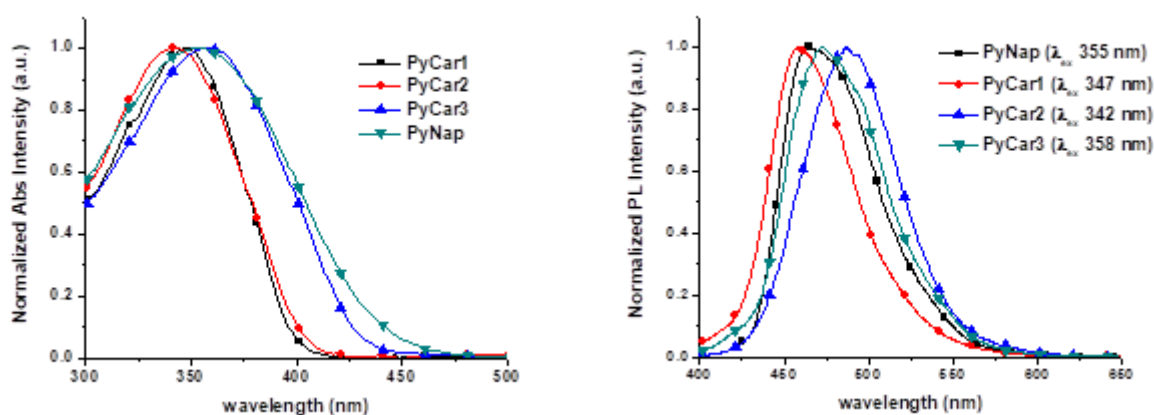
MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{NS}$: 637.2817, found: 637.4566.

2.9 NMR and MS data ของ PyNap

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 6.88 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; ArH), 6.98 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H; ArH), 7.06 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.21 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.28 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.33 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H; ArH), 7.39 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; ArH), 7.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H; ArH), 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.94 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H; ArH), 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH), 8.15 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; ArH).

MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{N}$: 495.2087, found: 495.3422.

3. สมบัติเชิงแสงของ PyCar1-3 และ PyNap



รูปที่ 12 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (A) และสเปกตรัมการเรืองแสง (B) ของ PyCar1-3 และ PyNap ในตัวทำละลาย DCM

ตารางที่ 2 ค่าการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงของ PyCar1-3 และ PyNap

Pyrene Derivatives	λ_{abs} (nm)	$\log \epsilon$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Stroke shift (nm)
PyCar1	347	4.30	457	110
PyCar2	342	4.60	487	145
PyCar3	358	4.39	472	114
PyNap	355	4.33	468	113

จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการคายแสงของ PyCar1-3 และ PyNap ในรูปที่ 12 และข้อมูลเชิงแสงในตารางที่ 2 พบว่าสารทั้ง 4 ชนิดให้ค่าการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงอยู่ระหว่าง 300-450 nm ซึ่งเป็นช่วงการดูดกลืนแสงชนิด $\pi-\pi^*$ transitions ของโมเลกุลและไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงชนิด Intramolecular Charge Transfer (ICT) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ไพรีน แสดงว่าโมเลกุลมีหมู่ให้อิเล็กตรอนที่อ่อนจึงส่งผลให้ไม่ปรากฏพีกการดูดกลืนแสงชนิด ICT แต่อย่างไรก็ดีพบว่า stroke shift ของสารทั้ง 4 ชนิดอยู่ระหว่าง 110-145 nm ซึ่งเป็นค่า stroke shift ที่ค่อนข้างกว้างและเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่

มี donor-accepter ซึ่งมีสาเหตุมาจากหมู่ไพรีนที่ทำหน้าที่ acceptor ของโมเลกุลนั่นเอง ซึ่งลักษณะเฉพาะนี้เองทำให้คาดว่า PyCar1-3 และ PyNap น่าจะสามารถนำไปให้เป็นสารส่งผ่านประจุบวกในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบของแข็งได้

นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงของ PyCar3 และ PyNap ให้แถบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงที่มากกว่า PyCar1 และ PyCar2 ทั้งนี้เนื่องจากความยาวคอนจูเกชันภายในโมเลกุลมากกว่าทำให้แถบการเรืองแสงและการคายแสงเลื่อนไปทางแถบสีแดง (red shift absorption and emission)

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์สารส่งผ่านประจุบวกได้ทั้งหมด 5 ชนิดได้แก่ KW1 PyCar1 PyCar2 PyCar3 และ PyNap โดยสารส่งผ่านประจุบวก 4 ชนิดได้แก่ PyCar1 PyCar2 PyCar3 และ PyNap ให้คุณสมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่ดีมีแถบการดูดกลืนแสงที่กว้าง

การสังเคราะห์ KW1 สามารถสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้น anisole ด้วยปฏิกิริยา iodination borylation และ Suzuki coupling reaction ในขณะที่ PyCar1 PyCar2 PyCar3 และ PyNap สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Ullmann coupling Suzuki coupling และ bromination ซึ่งร้อยละของผลผลิตที่ได้มีค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 28-80

เอกสารอ้างอิง

- Bach, U., Tachibana, Y., Moser, J. E., Haque, S. A., Durrant, J. R., Grätzel, M., Klug D. R. **1999**. Charge Separation in Solid-State Dye-Sensitized Heterojunction Solar Cells *J. Am. Chem. Soc.* (121) 7445-7446.
- Bui, T. T., Beouch, L., Sallenave, X. Goubard, F. **2013**. Carbazol-N-yl and diphenylamino endcapped triphenylamine-based molecular glasses: synthesis, thermal, and optical properties, *Tetrahedron Letters* (54) 4277-4280.
- Chang, C.-W., Lee, R.-Y., Diau, E. W.-G. **2013**. Energy transfer and phosphorescence-quenching dynamics in a phosphorescent host-guest system, *Chem. Physics Let.* 561-562.
- Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Silbey, R., Luc Bré'das, J. **2007**. Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chem. Rev.* (107) 926-952.
- Docampo, P., Guldin, S., Leijtens, T., Noel, N. K., Steiner, U., Snaith, H. J. **2014**. Lessons Learned: From Dye-Sensitized Solar Cells to All-Solid-State Hybrid Devices, *Adv. Mater.* (26) 4013-4030.
- Ghosh, H. N., Asbury, J. B., Lian, T. **1998**. Direct Observation of Ultrafast Electron Injection from Coumarin 343 to TiO₂ Nanoparticles by Femtosecond Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* (102) 6482-6486.
- Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Cevey, L., Chen, P., Wang, M., Zakeeruddin, S. M., Grätzel M. **2009**. Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor, *J. Am. Chem. Soc.* (131) 558-562.

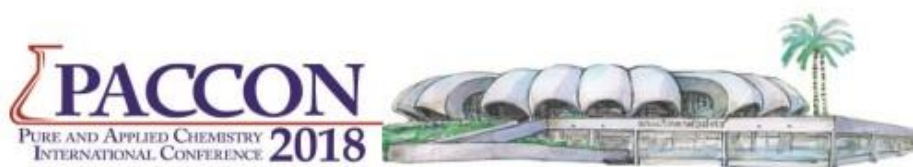
- Grätzel, M. **2003**. Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol., A* (4) 145-153.
- Green, M., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. **2011**. Solar cell efficiency tables (version 37), *Prog. Photovoltaics* (19) 84-92.
- Green, M., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. **2013**. Solar cell efficiency tables (version 41), *Prog. Photovoltaics* (21) 1-11.
- Gompel, J. V., Schuster, G. B. **1987**. Chemiluminescence of Organic Peroxides: Intramolecular Electron-Exchange Luminescence from a Secondary Perester *J. Org. Chem.* (52) 1465-1468.
- Hagberg, D. P., Marinado, T. Karlsson, M. K., Nonomura K., Qin, Peng., Boschloo, Gerrit., Brinck, T., Hagfeld, A., Sun, L. **2007**. Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells, *J. Org. Chem.* (72) 9550-9556.
- Hara, K., Kurashige, M., Ito, S., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Arakawa, H. **2003**. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 252-253.
- Hara, K., Tachibana, Y., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Sugihara, H., Arakawa, H. **2003**. Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2003) 89-103.

Output จากโครงการวิจัย

- ได้นำผลงานวิจัยไปเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ PACCON2018 แบบมี proceeding
- ชื่อผลงาน Tanika Khanasa and Vinich promarak, **Synthesis and optical properties of blue emitters from pyrene derivatives**, Pure and Applied Chemistry International Conferences, 2018, Chonburi, Thailand, 1220-1225.

ภาคผนวก

แนบบทความฉบับเต็ม (ดั่งเอกสารแนบ)



Synthesis and optical properties of blue emitters from pyrene derivatives

Tanika Khanasa^{1*}, Vinich Promarak²

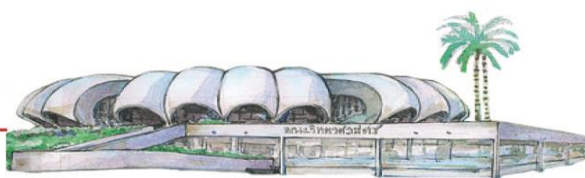
¹*Department of General Science, Faculty of Science and Engineering,
Kasetsart University Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province Campus, Sakon Nakhon 47000, Thailand*

²*School of Molecular Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology,
Rayong 21210, Thailand*

**E-mail: tanika.k@ku.th*

Abstract:

Four blue emitting materials from pyrene substituted carbazole and phenyl naphthalene-1-amine moieties (**PyCars 1-3** and **PyNap**) were synthesized by Ullmann coupling and Suzuki coupling reactions. The structures of materials were characterized by spectroscopic methods. The absorption maxima of **PyCars 1-3** and **PyNap** in dichloromethane solution were 347 (ϵ 19,764 M⁻¹cm⁻¹), 342 (ϵ 40,166 M⁻¹cm⁻¹), 358 (ϵ 24,845 M⁻¹cm⁻¹) and 355 (ϵ 21,426 M⁻¹cm⁻¹) nm, respectively, whereas the emissions were found to be 457, 487, 472 and 468 nm. The stroke shifts of the four emitters were ranged between 110-145 nm. The remarkably large stroke shifts indicate that the pyrene series exhibits pull-push characteristics due to their strong arylamine donor and pyrene acceptor in molecules.



Synthesis and optical properties of blue emitters from pyrene derivatives

Tanika Khanasa^{1*}, Vinich Promarak²

¹Department of General Science, Faculty of Science and Engineering,
Kasetsart University Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province Campus, Sakon Nakhon 47000, Thailand

²School of Molecular Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology,
Rayong 21210, Thailand

*E-mail: tanika.k@ku.th

Abstract:

Four blue emitting materials from pyrene substituted carbazole and phenyl naphthalene-1-amine moieties (**PyCars 1-3** and **PyNap**) were synthesized by Ullmann coupling and Suzuki coupling reactions. The structures of materials were characterized by spectroscopic methods. The absorption maxima of **PyCars 1-3** and **PyNap** in dichloromethane solution were 347 (ϵ 19,764 M⁻¹cm⁻¹), 342 (ϵ 40,166 M⁻¹cm⁻¹), 358 (ϵ 24,845 M⁻¹cm⁻¹) and 355 (ϵ 21,426 M⁻¹cm⁻¹) nm, respectively, whereas the emissions were found to be 457, 487, 472 and 468 nm. The stroke shifts of the four emitters were ranged between 110-145 nm. The remarkably large stroke shifts indicate that the pyrene series exhibits pull-push characteristics due to their strong arylamine donor and pyrene acceptor in molecules.

1. Introduction

Development of highly efficient blue emitting materials from small organic molecules is still considered as an important research field due to the cheap, ease of synthesis, and color-tunable ability of organic materials.¹ Among various types of organic emitters, pyrene is remarkably considered as a good fluorophore² owing to the large π -conjugation and strong π -electron delocalization energy.³ A number of blue emitting materials from pyrene have been reported.⁴⁻⁷ However, developing efficient luminescent material is still challenging for highly stable and pure blue emitter. Therefore in this work, the novel blue emitting materials from pyrene with electron donor moieties including carbazole (**PyCars 1-3**) and phenyl naphthalene-1-amine (**PyNap**) were carefully designed as shown in Figure 1. The bulky electron donor tricarbazole in **PyCar2** was introduced to pyrene core to suppress the aggregation and increase thermal stability of the materials compared to monocarbazole in **PyCar1**, whereas thiophene moiety was designed to extend the conjugation system. The non-planar phenyl naphthalene-1-amine donor in

PyNap was connected to pyrene for tuning color of the materials due to its strong electron donating ability compared to carbazole. Based on these ideas, the high fluorescence intensity of the materials was expected to be obtained.

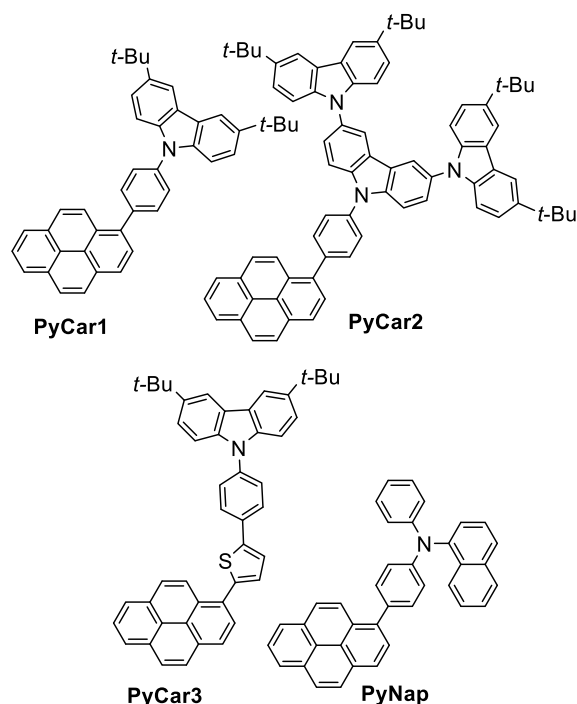


Figure 1. Structures of target pyrenes

2. Materials and Methods

2.1 General

1,4-dibromobenzene, 2-thiophene boronic acid, pyrene-1-boronic acid, *N*-

bromosuccinamide were purchased from TCI chemicals. Potassium phosphate, sodium carbonate and sodium *t*-butoxide were purchased from Sigma Aldrich.

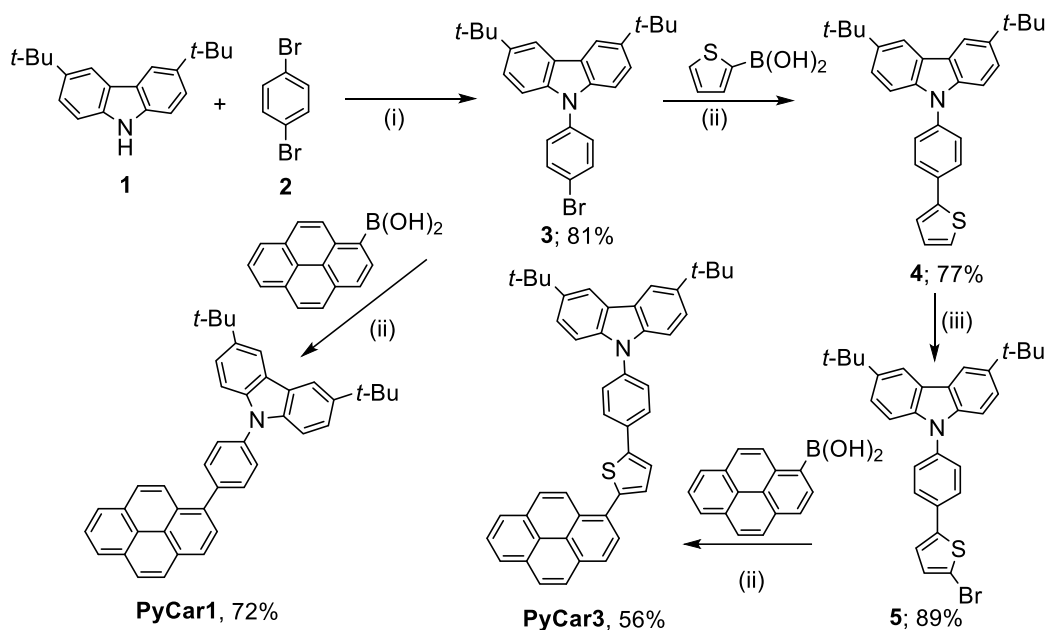


Figure 2. Synthesis of **PyCar1** and **PyCar3**. Reagents and conditions: (i) CuI, K₃PO₄, (±)-1,2-*trans*-diaminocyclohexane, toluene, reflux 24 h (ii) Pd(Ph₃)₄, 2 M Na₂CO₃, THF, reflux, 12 h (iii) NBS, THF, rt

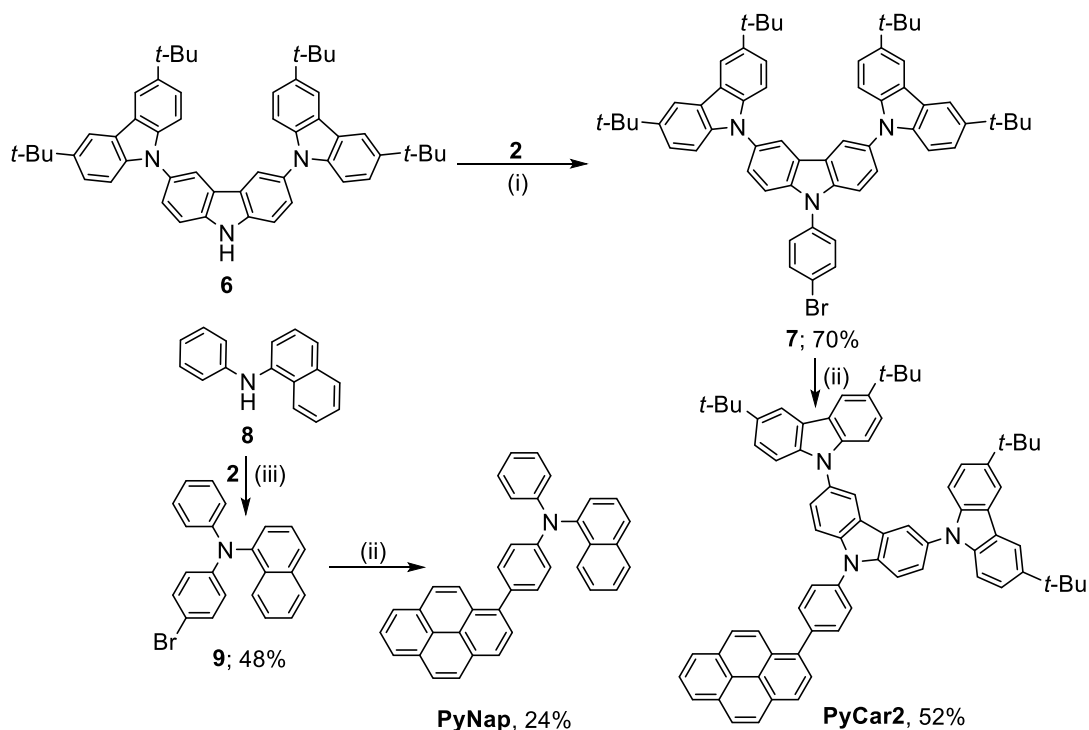


Figure 3. Synthesis of **PyCar2** and **PyNap**. Reagents and conditions: (i) CuI, K₃PO₄, (±)-1,2-*trans*-diaminocyclohexane, toluene, reflux, 24 h (ii) pyrene-1-boronic acid, Pd(Ph₃)₄, 2 M Na₂CO₃, THF, reflux, 12 h (iii) CuI, *t*-BuONa, (±)-1,2-*trans*-diaminocyclohexane, toluene, reflux, 24 h

The chemicals were used without further purification. Toluene and tetrahydrofuran (AR grade) were purchased from Carlo Erba. THF was distilled from Sodium/benzophenone under N₂ atmosphere. The two starting materials 3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole (**1**) and 3,3'',6,6''-tetra-*tert*-butyl-9'*H*-9,3':6',9''-tercarbazole (**6**) were synthesized according to the literature methods.⁸ The chemical structures of all intermediates and final products were elucidated by spectroscopic techniques including ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR and MS.

2.2 Synthesis of 9-(4-bromophenyl)-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole (**3**)

A mixture of 3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole (**1**) (0.50 g, 3.0 mmol), 1,4-dibromobenzene (**2**) (3.55 g, 15.0 mmol), CuI (0.47 g, 1.5 mmol), (±)-1,2-*trans*-diaminocyclohexane (0.25 ml, 1.5 mmol), K₃PO₄ (1.62 g, 2.5 mmol) in toluene 50 ml was degassed with N₂ for 5 min. The reaction was heated to reflux for 24 h. The crude was filtered out the solid residue and the filtrate was evaporated to dryness. The crude was added water (100 ml) and extracted with DCM (2 x 100 ml). The combined organic phase was washed with water (100 ml), brine solution (100 ml), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and removal of the solvent to dryness. Purification by column chromatography over silica gel eluting with a mixture of DCM and hexane (1:9) followed by recrystallization with a mixture of DCM and methanol afforded a white solid (0.62 g, 81%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 1.46 (s, 18H; CH₃), 7.30 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H; ArH), 7.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.69 (d, *J* = 9 Hz, 2H; ArH), 8.13 (s, 2H; ArH). MALDI-TOF (*m/z*) (*M*⁺) calcd for C₂₆H₂₈BrN: 433.1422, found: 433.2479.

2.3 Synthesis of 3,6-di-*tert*-butyl-9-(4-(pyren-1-yl)phenyl)-9*H*-carbazole (PyCar1)

A mixture of **3** (0.20 g, 0.61 mmol), pyrene-1-boronic acid (0.15 g, 0.61 mmol), Pd(Ph₃)₄ (0.01 g, 0.012 mmol), 2 M Na₂CO₃ 3 ml in THF 30 ml was degassed with N₂ for

5 min. The reaction was heated to reflux for 12 h. The crude was added water (50 ml) and extracted with DCM (2 x 100 ml). The combined organic phase was washed with water (100 ml), brine solution (100 ml), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and removal of the solvent to dryness. Purification by column chromatography over silica gel eluting with a mixture of DCM and hexane (1:9) followed by recrystallization with a mixture of DCM and methanol afforded a white solid (0.172 g, 69%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 1.51 (s, 18H; CH₃), 7.53 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H; ArH), 7.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.84 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H; ArH), 8.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 8.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 8.20 (s, 2H; ArH), 8.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.28 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H; ArH), 8.32 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H; ArH). MALDI-TOF (*m/z*) (*M*⁺) calcd for C₄₂H₃₇N: 555.2965, found: 555.5826.

2.4 Synthesis of 3,6-di-*tert*-butyl-9-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)-9*H*-carbazole (**4**)

4 was prepared in a similar manner to PyCar from **3** (0.3 g) and 2-thiopheneboronic acid (0.12 g) and obtained as white solid (0.23 g, 77%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 1.46 (s, 18H; CH₃), 7.30 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H; ArH), 7.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.69 (d, *J* = 9 Hz, 2H; ArH), 7.80 (t, *J* = 9.1, 8.6 Hz, 1H; ArH), 7.82 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H; ArH), 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H; ArH), 8.13 (s, 2H; ArH). MALDI-TOF (*m/z*) (*M*⁺) calcd for C₃₀H₃₁NS: 437.2273, found: 437.4796.

2.5 Synthesis of 9-(4-(5-bromothiophen-2-yl)phenyl)-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole (**5**)

N-Bromosuccinamide (0.094 g, 0.53 mmol) was added in small portions to a solution of **4** (0.23 g, 0.53 mmol) in THF (20 ml). The mixture was stirred at room temperature under N₂ for a further 1 h. The crude was added water (50 ml) and extracted with DCM (2 x 50 ml). The combined organic phase was washed with water (50 ml), brine solution (50 ml), dried over

anhydrous Na₂SO₄, filtered and removal of the solvent to dryness. Purification by column chromatography over silica gel eluting with a mixture of DCM and hexane (1:9) followed by recrystallization with a mixture of DCM and methanol afforded a white solid (0.21 g, 85%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 1.46 (s, 18H; CH₃), 7.30 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H; ArH), 7.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.69 (d, *J* = 9 Hz, 2H; ArH), 7.80 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H; ArH), 7.82 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H; ArH), 8.13 (s, 2H; ArH). MALDI-TOF (*m/z*) (*M*⁺) calcd for C₃₀H₃₀BrNS: 502.1269, found: 502.2727.

2.6 Synthesis of 3,6-di-*tert*-butyl-9-(4-(5-(pyren-1-yl)thiophen-2-yl)phenyl)-9*H*-carbazole (PyCar3)

PyCar3 was prepared in a similar manner to **PyCar1** from **5** (0.2 g) and pyrene-1-boronic acid (0.095 g) and obtained as white solid (0.138 g, 56%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 1.51 (s, 18H; CH₃), 7.53 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H; ArH), 7.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.80 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H; ArH), 7.82 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H; ArH), 7.84 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H; ArH), 8.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 8.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 8.20 (s, 2H; ArH), 8.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.28 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H; ArH), 8.32 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H; ArH). MALDI-TOF (*m/z*) (*M*⁺) calcd for C₄₆H₃₉NS: 637.2817, found: 637.4566.

2.7 Synthesis of 9'-(4-bromophenyl)-3,3'',6,6''-tetra-*tert*-butyl-9'*H*-9,3':6',9''-tercarbazole (7)

7 was prepared in a similar manner to **3** from **6** (0.4 g) and **2** (0.65 g) and obtained as white solid (0.34 g, 70%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 1.46 (s, 32H; CH₃), 7.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H; ArH), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H; ArH), 7.61 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H; ArH), 7.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.16 (s, 4H; ArH), 8.24 (s, 2H; ArH). MALDI-TOF (*m/z*) (*M*⁺) calcd for C₅₈H₅₈BrN₃: 875.3866, found: 875.5788.

2.8 Synthesis of 3,3'',6,6''-tetra-*tert*-butyl-9'-(4-(pyren-1-yl)phenyl)-9'*H*-9,3':6',9''-tercarbazole (PyCar2)

PyCar2 was prepared in a similar manner to **PyCar1** from **7** (0.15 g) and pyrene-1-boronic acid (0.042 g) and obtained as white solid (0.088 g, 52%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 1.48 (s, 32H; CH₃), 7.38 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H; ArH), 7.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H; ArH), 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H; ArH), 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.18 (s, 4H; ArH), 8.24 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H; ArH), 8.30 (s, 2H; ArH), 8.31 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H; ArH), 8.36 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H; ArH). MALDI-TOF (*m/z*) (*M*⁺) calcd for C₇₄H₆₇N₃: 997.5324, found: 997.8101.

2.9 Synthesis of N-(4-bromophenyl)-N-phenyl-naphthalen-1-amine (9)

A mixture of phenyl naphthalene-1-amine (**8**) (0.20 g, 0.88 mmol), 1,4-dibromobenzene (**2**) (1.08 g, 4.46 mmol), CuI (0.044 g, 0.22 mmol), (±)-1,2-*trans*-diaminocyclohexane (0.03 ml, 22 mmol), *t*-BuONa (0.42 g, 2.64 mmol) in toluene 20 ml was degassed with N₂ for 5 min. The reaction was heated to reflux for 24 h. The crude was filtered out the solid residue and the filtrate was evaporated to dryness. The crude was added with water (100 ml) and extracted with DCM (2x100 ml). The combined organic phase was washed with water (100 ml), brine solution (100 ml), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and removal of the solvent to dryness. Purification by column chromatography over silica gel eluting with a mixture of DCM and hexane (1:9) followed by recrystallization with a mixture of DCM and methanol afforded a white solid (0.17 g, 48%); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 6.88 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H; ArH), 6.98 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H; ArH), 7.06 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.21 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.28 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.33 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H; ArH), 7.39 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H; ArH), 7.90 (d, *J* = 8.4 Hz,

2H; ArH). MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $C_{22}H_{16}BrN$: 373.0522, found: 373.1772.

2.10 Synthesis of 3,3'',6,6''-tetra-tert-butyl-9'-(4-(pyren-1-yl)phenyl)-9'H-9,3':6',9''-tercarbazole (PyNap)

PyNap was prepared in a similar manner to **PyCar1** from **9** (0.17 g) and pyrene-1-boronic acid (0.11 g) and obtained as white solid (0.054 g, 24%); 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.88 (d, J = 9.0 Hz, 2H; ArH), 6.98 (t, J = 7.8 Hz, 1H; ArH), 7.06 (d, J = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.21 (t, J = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.28 (t, J = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 1H; ArH), 7.39 (t, J = 7.8 Hz, 2H; ArH), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 1H; ArH), 7.90 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH), 7.98 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.05 (t, J = 8.4 Hz, 1H; ArH), 8.13 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH), 8.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H; ArH). MALDI-TOF (m/z) (M^+) calcd for $C_{38}H_{25}N$: 495.2087, found: 495.3422.

3. Results and Discussion

3.1 Synthesis

The blue emitting materials from pyrene derivatives **PyCars 1-3** and **PyNap** were successfully synthesized by Cu-catalyzed Ullmann coupling and Pd-catalyzed Suzuki coupling reactions as outlined in Figures 2 and 3. First step, a stoichiometric Ullmann coupling reaction between carbazole starting compounds (**1** and **6**) or phenyl naphthalene-1-amine (1 equivalent) and 1,4-dibromobenzene **2** (5 equivalent) under catalytic system of copper iodide as a catalyst, potassium phosphate or sodium *t*-butoxide as a base and ($\pm$)-1,2-*trans*-diaminocyclohexane as a co-catalyst gave aryl bromide intermediates **3** (81%), **7** (70%) and **9** (48%). Moderate yields in case of phenyl naphthylamine series correspond to the lower electron donating ability of naphthylamine compare to phenylamine ring in carbazole.⁹ Intermediate **5** with extended conjugation system by introducing thiophene unit was prepared by Suzuki coupling between **3** and 2-thiopheneboronic acid to give **4** in good yield followed by bromination of **4** with *N*-bromosuccinamide

to give **5** in high yield. Finally, final products **PyCar1** **PyCar2** **PyCar3** and **PyNap** were successfully prepared by Pd-catalyzed Suzuki coupling reaction of corresponding aryl bromides **3**, **7**, **5** and **9** with pyrene-1-boronic acid under the same systems of $Pd(Ph_3)_4$ as a catalyst, 2 M Na_2CO_3 as a base in aqueous THF to give **PyCar1** **PyCar2** **PyCar3** and **PyNap** in 72, 52, 56 and 24% yields, respectively. The overall yields of **PyCar1**, **PyCar2**, **PyCar3** and **PyNap** were found to be 56, 16, 37 and 11%. The lowest yield in **PyNap** found in both Ullmann and Suzuki coupling reactions lead to very low overall yield. Lower overall yield in **PyCar2** than that of **PyCar3** even if **PyCar3** has shorter synthetic pathway possibly due to its steric hindrance. However, due to the relatively short preparation process, **PyCar1** can be easily prepared and manufactured in large scale.

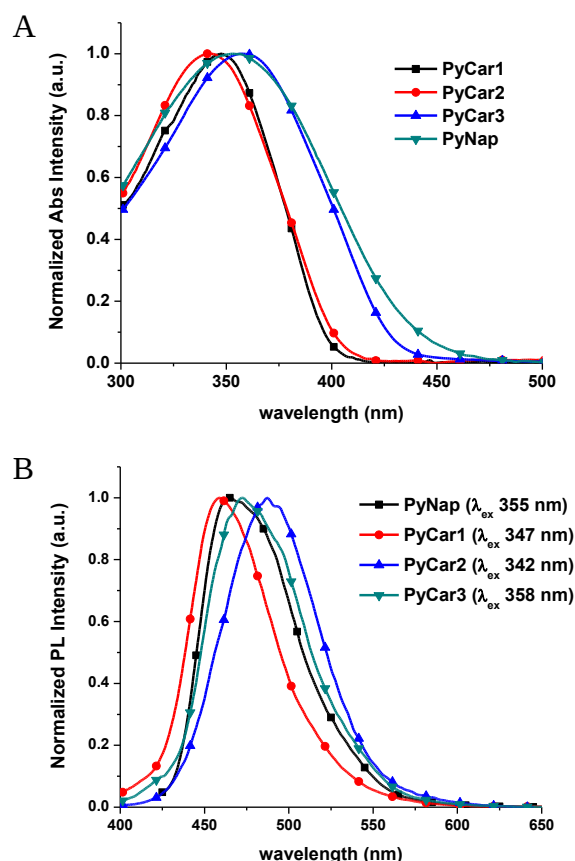


Figure 4. Absorption (A) and emission spectra (B) of **PyCar1-3** and **PyNap** in DCM solution

Table 1. Optical properties of **PyCar1-3** and **PyNap** in DCM solution

Pyrene Derivatives	λ_{abs} (nm)	$\log \varepsilon$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm) ^a	Stroke shift (nm)
PyCar1	347	4.30	457	110
PyCar2	342	4.60	487	145
PyCar3	358	4.39	472	114
PyNap	355	4.33	468	113

^aThe emission spectra collected by excitation at absorption maxima for each compounds.

3.2 Optical properties

Absorption and emission spectra of **PyCar1-3** and **PyNap** in DCM solution are shown in Figure 4. All compound show one strong absorption band located around 300-450 nm, which are attributed to localized π - π^* transitions of the entire molecules without the Intramolecular Charge Transfer (ICT) bands of acceptor pyrene. **PyCar2** shows the most red shift in absorption due to its longest conjugation system. Surprisingly, **PyNap** exhibits more red shift in absorption than both of **PyCar1** and **PyCar2** although it has shorter conjugation length. **PyCar2** shows highest molar extinction coefficient due to its huge chromophore in three carbazole units. In emission spectra (Figure 4B), **PyCar2** shows most red shift which is attributed to the steric hindrance of three carbazoles. The stroke shifts of the four emitters were ranged between 110-145 nm. The remarkably large stroke shifts indicate that the pyrene series exhibits pull-push characteristics due to their strong arylamine donor and pyrene acceptor in molecules.

4. Conclusion

In summary, we have successfully synthesized a series of pyrene derivatives by key step Ullmann coupling and Suzuki coupling reactions. All compounds show strong absorption and emission in blue region around 300-480 nm, which indicate that they can be used for blue emitting materials in OLED.

Acknowledgements

This work was financially supported by The Thailand Research Fund (TRG-5880249).

References

1. Karuppusamy, A.; Kannan, P. *J. of Luminescence* **2018**, *194*, 718–728.
2. Jayabharathi, J.; Jeeva, P.; Thanikachalam, V.; Panimozhi, S. *J. Photochem. Photobiol.* **2017**, *346*, 296–310.
3. Islam, A.; Wang, Q.; Zhang, L.; Lei, T.; Hong, L.; Yang, R.; Liu, Z.; Peng, R.; Liao, L.-S.; Ge, Z. *Dyes and Pigments* **2017**, *142*, 499–506.
4. Feng, X.; Hu, J.-Y.; Wei, X.-F.; Redshaw, C.; Yamato, T. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1086*, 216–222.
5. Li, Y.-F.; Xie, X.; Gong, X.-J.; Liu, M.-L.; Chen, R.-F.; Gao, D.-Q.; Huang, W. *Dyes and Pigments* **2017**, *145*, 43–53.
6. Zhang, R.; Zhang, T.; Xu, L.; Han, F.; Zhao, Y.; Ni, Z. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1127*, 237–246.
7. Melgoza-Ramírez, M. Gonz alez-Juarez, E.; Güizado-Rodríguez, M.; Barba, V.; Rodríguez, M.; Ramos-Ortíz, G.; Maldonado, J.-L. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1103*, 25–34.
8. Khanasa, T.; Prachumrak, N.; Rattanawan, R.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoasuk, T.; Tuntulani, T.; Promarak, V. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3401–3403.
9. Louie, J.; Driver, M. S.; Hamann, B. C.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1268–127.