



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

สารฟลูออเรสเซนซ์สถานะของแข็งชนิดใหม่ในระบบ Push-Pull  $\pi$ -conjugated: การสังเคราะห์ การปรับเปลี่ยนสีฟลูออเรสเซนซ์ ลักษณะกายภาพและการคงตัวต่อความร้อน

Novel Push-Pull  $\pi$ -conjugated system for Solid State Fluorescence: Synthesis, Fluorescence Color Tuning, Physical Property and Thermal Stability

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. สุชาดา จันทร์พรหมมา  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
ประจำปีงบประมาณ 2558 รหัสโครงการ SCI580911S

สารฟลูออเรสเซนซ์สถานะของแข็งชนิดใหม่ในระบบ Push-Pull  $\pi$ -conjugated: การสังเคราะห์ การปรับเปลี่ยนสีฟลูออเรสเซนซ์ ลักษณะกายภาพและการคงตัวต่อความร้อน

Novel Push-Pull  $\pi$ -conjugated system for Solid State Fluorescence: Synthesis, Fluorescence Color Tuning, Physical Property and Thermal Stability

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. สุชาดา จันทร์พรหมมา  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	2
กิตติกรรมประกาศ	3
บทคัดย่อ	4
Abstract	5
บทนำ	6
วัตถุประสงค์	7
การตรวจเอกสาร	7
ขั้นตอนการวิจัย	10
ผลการทดลอง	11
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	11
การสังเคราะห์และการหาโครงสร้างสารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี	11
โครงสร้างผลึก	18
สมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งของสาร	19
สมบัติการคงตัวต่อความร้อนของสาร	26
ลักษณะทางกายภาพของสาร AZ3 และ AZ4	29
สรุป	31
เอกสารอ้างอิง	35
ภาคผนวก	37

### **(Reprint 1)**

“Five different colours solid-state fluorescence of azastilbenes: a new push-pull  $\pi$ -conjugated system”

*Bulletin of Materials Science*, (2015), 38, 791–795.

### **(Proceeding)**

“Novel push-pull  $\pi$ -conjugated molecules for Solid State Fluorescence: Synthesis, Fluorescence Color Tuning and Thermal Stability”

งานประชุมศาสตร์วิชาการครั้งที่ 8 และ 10<sup>th</sup> International conference of DEPISA, Nakhon Si Thammarat Rajabhat University, 27-29 July 2016.

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัยจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย ประจำปีงบประมาณ 2558 ทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้ตามความมุ่งหมาย

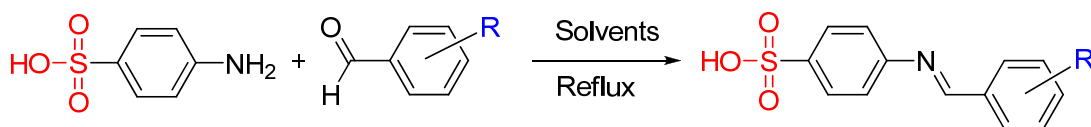
ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ชุง-คูน ฟัน มหาวิทยาลัยไซน์มาเลเซีย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเก็บข้อมูลการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาเคมี ในการสนับสนุนอุปกรณ์และสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ นายภูมิศักดิ์ เรือนवास นักศึกษาปริญญาเอก สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สำหรับการเป็นผู้ช่วยวิจัย ขอขอบคุณ ดร. ฌวงค์ บุนนาค คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ ที่ให้ข้อเสนอแนะอันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัย ขอขอบคุณผู้บริหารและเจ้าหน้าที่ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้สนับสนุนและอำนวยความสะดวกจนทำให้งานวิจัยนี้ดำเนินไปได้ด้วยดีจนบรรลุวัตถุประสงค์และเป้าหมาย

รองศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา จันทร์พรหมมา

## บทคัดย่อ

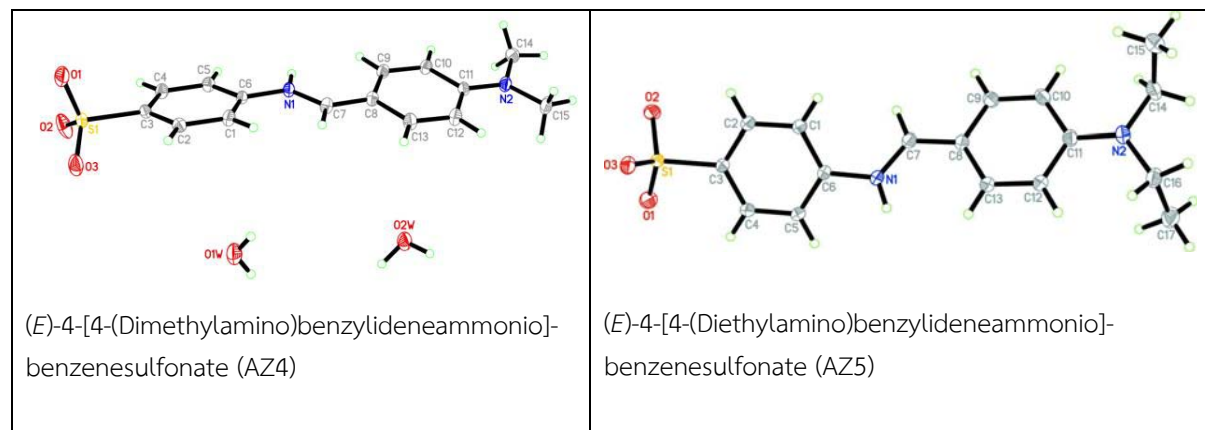
ทำการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ azastilbenes ที่มีหมู่แทนที่ (R) บนวงแหวนที่แตกต่างกันจำนวน 11 สาร โดย R = 4-OH (AZ1), 4-OCH<sub>3</sub> (AZ2), 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (AZ3), 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (AZ4), 4-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (AZ5), 2-OH (AZ6), 2-OCH<sub>3</sub> (AZ7), 2,3-OH (AZ8), 3,4-OH (AZ9), 2,3-OCH<sub>3</sub> (AZ10) และ 3,4-OCH<sub>3</sub> (AZ11) (Scheme 1) ทำการหาโครงสร้างด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ <sup>1</sup>H NMR, UV-Vis และ FT-IR และศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งของสารพบว่า สาร AZ1-AZ5, AZ10 และ AZ11 แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร โดยสารเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเฉดสีที่แตกต่างกัน 5 เฉดสี คือ สาร AZ1 (สีน้ำเงิน) สาร AZ2 (สีฟ้า) สาร AZ3, AZ11 (สีเขียว) สาร AZ4, AZ10 (สีเหลือง) และ สาร AZ5 (สีส้ม) โดยมีค่า solid state fluorescence quantum yields ( $\phi_f$ ) อยู่ในช่วง 0.05-0.84 และพบว่าหมู่แทนที่บนวงแหวนมีผลต่อสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสาร โดยสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่เป็นเอมีนจะแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ได้ดีกว่าสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่แอลคอกซี



<b>AZ1</b> : R = 4-OH	<b>AZ6</b> : R = 2-OH
<b>AZ2</b> : R = 4-OCH <sub>3</sub>	<b>AZ7</b> : R = 2-OCH <sub>3</sub>
<b>AZ3</b> : R = 4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>AZ8</b> : R = 2,3-OH
<b>AZ4</b> : R = 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>AZ9</b> : R = 3,4-OH
<b>AZ5</b> : R = 4-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>AZ10</b> : R = 2,3-OCH <sub>3</sub>
	<b>AZ11</b> : R = 3,4-OCH <sub>3</sub>

Scheme 1 การสังเคราะห์อนุพันธ์ azastilbenes AZ1-AZ11

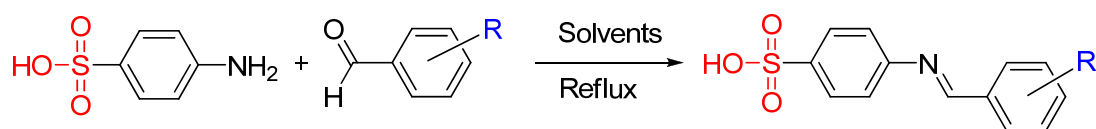
นอกจากนี้ยังสามารถตกผลึกและหาโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยวของสารได้ 2 สาร คือ AZ4 และ AZ5



โครงสร้าง X-ray ของสาร azastilbenes AZ4 และ AZ5

## Abstract

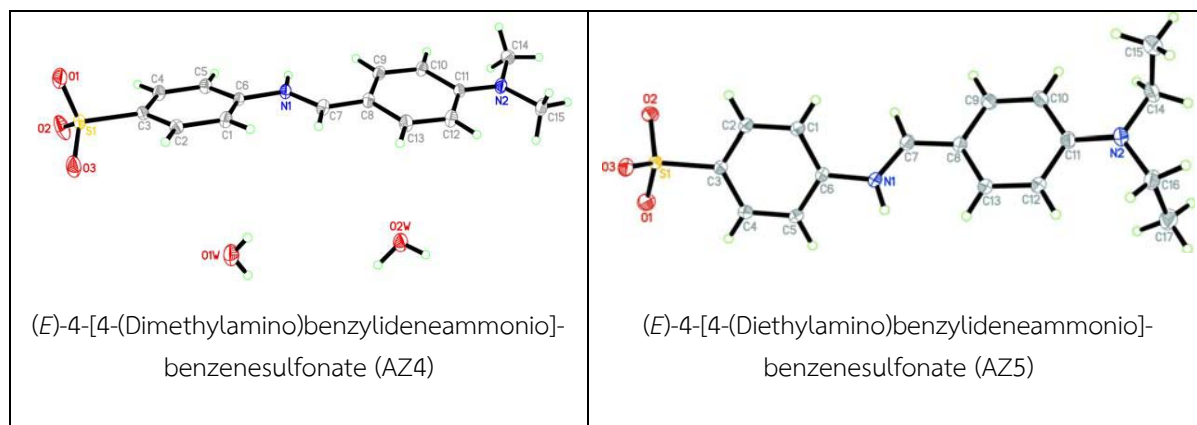
Eleven push-pull (*E*)-4-sulfonic-substituted-azastilbene derivatives [R = 4-OH (AZ1), 4-OCH<sub>3</sub> (AZ2), 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (AZ3), 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (AZ4), 4-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (AZ5), 2-OH (AZ6), 2-OCH<sub>3</sub> (AZ7), 2,3-OH (AZ8), 3,4-OH (AZ9), 2,3-OCH<sub>3</sub> (AZ10) and 3,4-OCH<sub>3</sub> (AZ11)] have been synthesized and characterized by <sup>1</sup>H NMR, UV-Vis and FT-IR spectroscopy. Compounds AZ1-AZ5, AZ10 and AZ11 possess solid state fluorescence in five different fluorescence colors ranging from blue to orange when were excited at 400 nm in which AZ1 (blue), AZ2 (bright-blue), AZ3 and AZ11 (green), AZ4 and AZ10 (yellow) and AZ5 (orange). Solid state fluorescence quantum yields ( $\phi_f$ ) of the compounds are in the range of 0.05-0.84. The electron donating substituent on an aromatic moiety affects their fluorescent properties. The derivatives containing amine substituents exhibit stronger fluorescence compared with the derivatives with alkoxy substituents



- |   |  |
|---|--|
| <b>AZ1</b> : R = 4-OH   | <b>AZ6</b> : R = 2-OH                  |
| <b>AZ2</b> : R = 4-OCH <sub>3</sub>                                 | <b>AZ7</b> : R = 2-OCH <sub>3</sub>    |
| <b>AZ3</b> : R = 4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | <b>AZ8</b> : R = 2,3-OH                |
| <b>AZ4</b> : R = 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | <b>AZ9</b> : R = 3,4-OH                |
| <b>AZ5</b> : R = 4-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <b>AZ10</b> : R = 2,3-OCH <sub>3</sub> |
|   | <b>AZ11</b> : R = 3,4-OCH <sub>3</sub> |

### Scheme 1 Synthesis of azastilbenes AZ1-AZ11

In addition, two crystal structures of AZ4 and AZ5 were also determined by single crystal X-ray diffraction.



X-ray structures of azastilbenes AZ4 and AZ5

## บทนำ

สืบเนื่องจากการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว ทำให้มีการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ ๆ เกิดขึ้นอย่างมากมาโดยเฉพะอย่างยิ่งความต้องการในการใช้ประโยชน์ของวัสดุเชิงแสง (optical materials) ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของการวิจัยและพัฒนาเพื่อหาวัสดุเชิงแสงชนิดใหม่ ๆ ที่มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า หรือ ที่แตกต่าง จึงทำให้งานวิจัยทางการหาสารชนิดใหม่ ๆ ที่มีคุณสมบัติเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพเพื่อนำไปพัฒนาหรือประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเชิงแสงได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย

ปัจจุบันนักวิจัยได้ให้ความสนใจเพิ่มมากขึ้นในการสังเคราะห์สารประกอบที่สามารถแสดงสมบัติในการเปล่งแสง (photoluminescence) ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเปล่งแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย ทั้งทางด้านอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นสีย้อมฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent dye) (Fayed and Awad, 2004) สารวาแวแสงในหลอดฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent tube) หรือใช้ในไดโอดเปล่งแสง (light-emitting diodes; LEDs) (Sens and Drexhage, 1981) ใช้เป็นตัวตรวจวัด pH โดยดูการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ต่อค่า pH (fluorescent pH sensor) (Wang et al., 2011) ประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดโลหะฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent metal sensor) (Yin et al., 2011) อีกทั้งประยุกต์ใช้สารฟลูออเรสเซนซ์ทางด้านชีวเคมีและชีวการแพทย์ เช่น ใช้เป็นตัวตรวจจับฟลูออเรสเซนซ์ซึ่งจำเพาะเจาะจงกับโปรตีนหรือดีเอ็นเอ (fluorescent protein probe หรือ fluorescent DNA probe) (Qiu et al., 2007; Wu et al., 2009) และใช้ในงานสำหรับดูลักษณะของเซลล์ (fluorescence cell imaging) (Zhang et al., 2011; Yoshino et al., 2010) เป็นต้น ซึ่งจะเห็นถึงประโยชน์อย่างมากมาและหลากหลายของสารฟลูออเรสเซนซ์

สารสามารถแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ได้ทั้งในสถานะของแข็ง (solid state fluorescence) และ/หรือ ในสารละลาย (liquid state fluorescence) ซึ่งจะมีการประยุกต์การใช้งานที่แตกต่างกัน เช่น

- liquid state fluorescence ใช้เป็นวัสดุ LCDs (Müllen et al., 2006) ตัวตรวจจับโลหะ (Yin et al., 2011) pH sensor (Achelle et al., 2012) fluorescent protein probe หรือ fluorescent DNA probe (Qiu et al., 2007; Wu et al., 2009) เป็นต้น

- solid state fluorescence ใช้เป็นตัวเปล่งแสงใน OLED (Lee et al., 2004) เลเซอร์ของแข็ง (solid dye laser) (Zhang et al., 2006) วัสดุทางทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (nonlinear optics) (Derrar et al., 2012) ตัวตรวจจับไอสารอินทรีย์ (organic vapors fluorescence probes) (An et al., 2005) และ เซลล์แสงอาทิตย์ (solar Cell) (Liu et al., 2012) เป็นต้น

แม้จะมีงานวิจัยมากมายเกี่ยวกับการศึกษาและประยุกต์ใช้สารฟลูออเรสเซนซ์ แต่จากการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีที่มากขึ้นและรวดเร็ว กอปรกับความต้องการที่มากขึ้นในการใช้วัสดุเชิงแสงจึงทำให้งานวิจัยทางด้านนี้ได้รับความสำคัญและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้ได้มาซึ่งสารที่มีสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ชนิดใหม่ ๆ ที่มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า และ มีความหลากหลายเพื่อให้สอดคล้องกับความต้องการและลักษณะในการใช้งานนั่นเอง แม้ว่าสาร solid state fluorescence จะมีประโยชน์และเป็นที่ต้องการอย่างมากมา แต่จากรายงานการวิจัยพบว่ามียางานเกี่ยวกับสารฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งไม่มากนักเมื่อเทียบกับสารฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของเหลว เนื่องจากข้อจำกัดของสารเมื่อโมเลกุลของสารรวมตัวกัน (aggregation) เป็นของแข็ง การจัดเรียงโมเลกุลของสารในโครงสร้างจะส่งผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสารในสถานะของแข็ง ซึ่งพบว่าจะทำให้สมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสารลดลง หรือ หายไป ซึ่งเกิดจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลภายในโครงสร้างของสารนั่นเอง จากปัญหาดังกล่าวทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะออกแบบสารและสังเคราะห์สาร (design and synthesis) เพื่อค้นหา

สารที่แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง ผู้วิจัยจึงดำเนินโครงการวิจัยนี้เพื่อการนำไปสู่การพบสารฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งชนิดใหม่ และอาจพบสารฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งที่ให้สีฟลูออเรสเซนซ์ที่แตกต่างกันจากการทำ color tuning อีกด้วย

### วัตถุประสงค์

- เพื่อสังเคราะห์ หาโครงสร้าง และศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งของสารชนิดใหม่ในระบบ push-pull  $\pi$ -conjugated ของสารอนุพันธ์ azastilbenes
- เพื่อศึกษาผลของหมู่แทนที่ในส่วน of electron donors (D) ต่อสมบัติการเปล่งสีฟลูออเรสเซนซ์ของสารเพื่อได้สารที่ให้สีฟลูออเรสเซนซ์ที่แตกต่างกัน
- เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพ และสภาพการคงตัวต่อความร้อนของสารฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง

### การตรวจเอกสาร

ปี 2002 Lee และ คณะ ได้ทำการศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสารในระบบ aromatic  $\pi$ -conjugated ของสารอนุพันธ์ imines เมื่อมีหมู่ X ที่แตกต่างกัน ดัง Fig. 1 พบว่าสามารถเกิดการปรับเปลี่ยนสีฟลูออเรสเซนซ์ของสารได้ โดยหมู่ X คือ X = H, F, Cl, I, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> และ N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

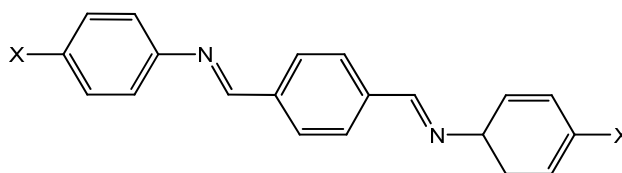


Fig. 1

ปี 2004 Vabre และคณะ ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสารอนุพันธ์ stilbenes ดัง Fig. 2 พบว่าสารกลุ่มนี้ให้ฟลูออเรสเซนซ์ สีฟ้า น้ำเงิน และ เขียว

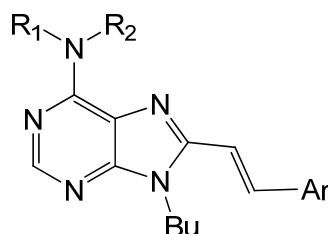


Fig. 2

ปี 2010 Zhu และคณะ ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติการเป็น Cu sensors ของสารอนุพันธ์ stilbenes ดัง Fig. 3 พบว่าสารแสดงสมบัติการเป็นตัวตรวจจับ Cu ที่ดี



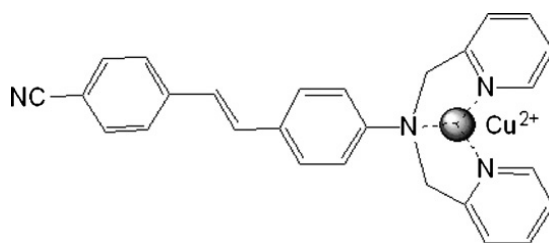


Fig. 3

ปี 2011 Yan และคณะ ได้ศึกษา solid state fluorescence ของสารกลุ่ม D- $\pi$ -A stilbene ดัง Fig. 4 และศึกษาการปรับเปลี่ยนสีโดยการตกผลึกร่วมกับสารต่าง ๆ (cocrystal strategy)

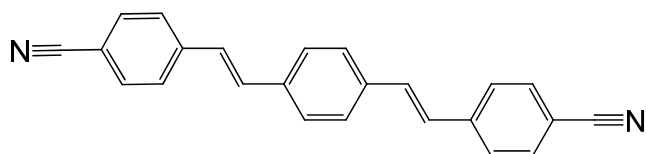
1,4-bis-*p*-cyanostyrylbenzene

Fig. 4

ปี 2011 Chen และคณะ ได้ศึกษา solid state fluorescence ของสารอนุพันธ์ *p*-carboxyl-*N*-salicylideneanilines (*p*CSA) ที่มีหมู่แทนที่ R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> และ R<sub>4</sub> ที่ต่างกัน ดัง Fig. 5 พบว่าการหมุนของพันธะ C-N single bond ส่งผลต่อสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสาร

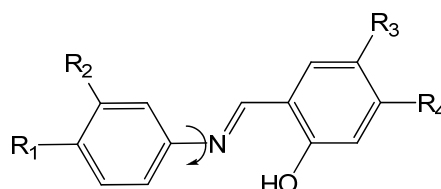


Fig. 5

ปี 2012 Li และคณะ ได้ศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสารอนุพันธ์ stilbenes ดัง Fig. 6 พบว่าสารกลุ่มนี้ให้แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่ดี นอกจากนี้ยังได้คำนวณระดับพลังงานของ HOMO และ LUMO ของการถ่ายเทอิเล็กตรอนด้วย

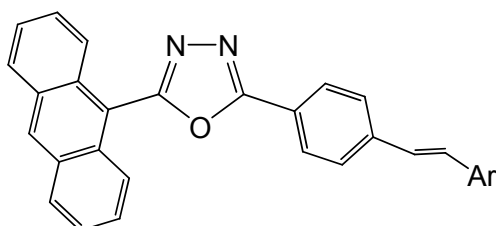


Fig. 6

ปี 2013 Bu และคณะ ได้ศึกษา solid state fluorescence ของสารอนุพันธ์ 9,10-bis[(9,9-dialkylfluorene-2-yl)vinyl]anthracene derivatives (FLA-Cn) ดัง Fig. 7 พบว่าสารให้ฟลูออเรสเซนส์สีเขียว

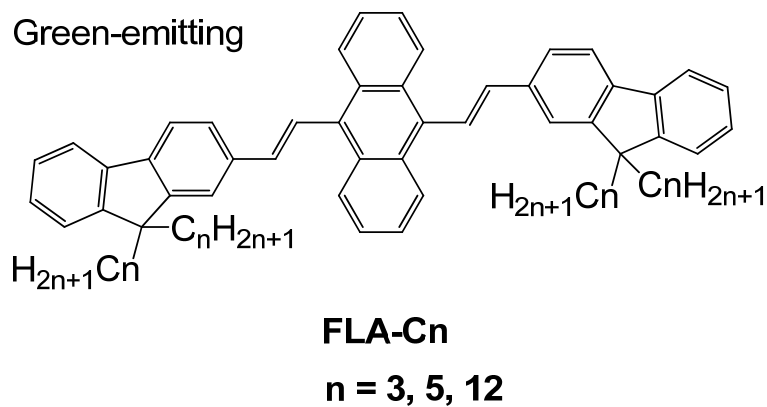


Fig. 7

ปี 2013 Ooyama และคณะ ได้ศึกษา solid state fluorescence ของสารกลุ่ม D- $\pi$ -A pyridinium dye ที่มี counter ions ที่แตกต่างกัน ดัง Fig. 8 พบว่าสารให้สมบัติฟลูออเรสเซนส์ที่ต่างกัน และยังแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนส์ที่เปลี่ยนไปเมื่อได้รับแรงเชิงกล (mechanochromism) อีกด้วย

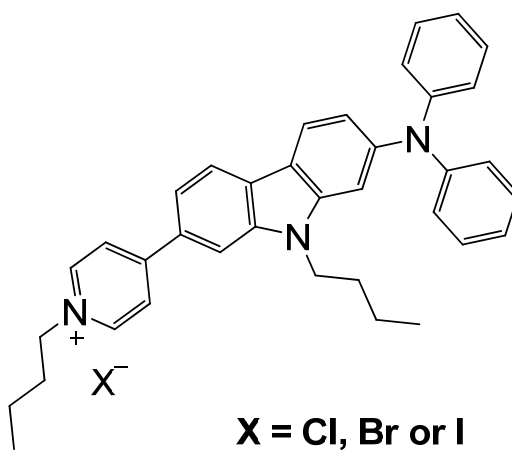


Fig. 8

ปี 2015 Gao และคณะ ได้ศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนส์ของสารอนุพันธ์ stilbenes ดัง Fig. 9 พบว่าสารกลุ่มนี้แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนส์ในสถานะของแข็ง โดยให้ฟลูออเรสเซนส์สีแดง

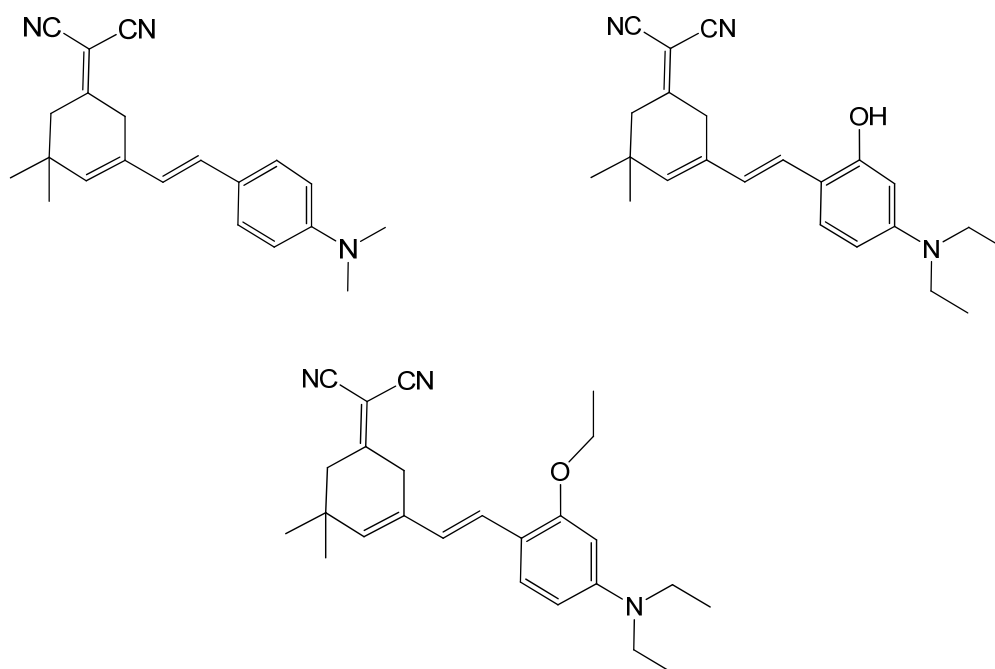


Fig. 9

จากการค้นเอกสารอ้างอิงทำให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่สารที่ออกแบบจะแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ และยังไม่มีพบรายงานสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งของอนุพันธ์ azasilbenes ที่เสนอในโครงการนี้

### ขั้นตอนการวิจัย

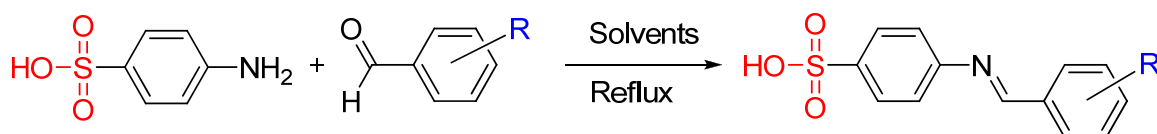
1. ค้นคว้าเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ห้องปฏิบัติการ
2. สังเคราะห์สารอนุพันธ์ azasilbenes AZ1-AZ11 ตาม Scheme 1 และทำการ characterization ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี UV-Vis, FT-IR และ  $^1\text{H}$  NMR
3. ทำการตกผลึกสารอนุพันธ์ azasilbenes AZ1-AZ11 ที่สังเคราะห์ได้เพื่อให้ได้ผลึกที่เหมาะสม โดยใช้ตัวทำละลายต่าง ๆ ซึ่งต้องทำการปรับเปลี่ยนระบบของตัวทำละลายจนกระทั่งได้ผลึกเดี่ยว เพื่อทำการหาโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (Single Crystal X-ray Diffraction)
4. ทำการศึกษาสมบัติทางแสงของสารอนุพันธ์ azasilbenes AZ1-AZ11 ได้แก่ การดูดกลืนแสง Uv-Vis และการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสารในสถานะของแข็ง และหา quantum yield ( $\phi_f$ ) ของสารด้วยวิธีการของ Wrighton (Wrighton et al., 1974).
5. ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพของสารอนุพันธ์ azasilbenes ที่มีสมบัติเชิงแสงที่น่าสนใจด้วยเทคนิค SEM (Scanning Electron Microscope)
6. ทำการศึกษาสภาพการคงตัวต่อความร้อนของสารอนุพันธ์ azasilbenes ที่มีสมบัติเชิงแสงที่น่าสนใจด้วยเทคนิค TGA (Thermogravimetric Analysis)
7. วิเคราะห์ สรุปผล เขียนรายงาน และ manuscripts เพื่อตีพิมพ์ผลงาน

### เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- จุดหลอมเหลว : Fisher–John melting point apparatus
- การดูดกลืนแสง UV-Vis : Shimadzu UV-2450
- การดูดกลืนแสง FT-IR : Perkin-Elmer FTS 165 Fourier-transform infrared spectrometer
- $^1\text{H}$  NMR spectra : 300 MHz Bruker NMR Ultra Shield spectrometer ในตัวทำละลาย DMSO-d<sub>6</sub> โดยมี TMS เป็น internal standard
- Solid และ liquid-states fluorescence excitation และ emission spectra : Perkin-Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer.

### การสังเคราะห์สาร

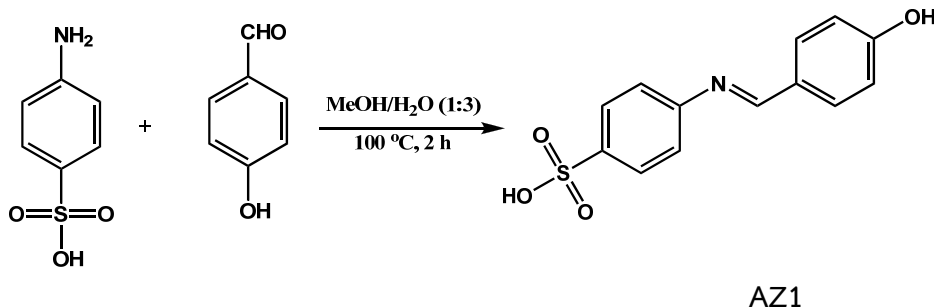
สังเคราะห์สารอนุพันธ์ azastilbene AZ1-AZ11 โดยปฏิกิริยา condensation ระหว่าง sulfanilic acid และ benzaldehydes ที่เกี่ยวข้องดังปฏิกิริยา โดยมีการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขและสภาวะในการทำปฏิกิริยาทั้งอุณหภูมิ เวลา และอื่น ๆ ตามความเหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ



<b>AZ1</b> : R = 4-OH	<b>AZ6</b> : R = 2-OH
<b>AZ2</b> : R = 4-OCH <sub>3</sub>	<b>AZ7</b> : R = 2-OCH <sub>3</sub>
<b>AZ3</b> : R = 4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>AZ8</b> : R = 2,3-OH
<b>AZ4</b> : R = 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>AZ9</b> : R = 3,4-OH
<b>AZ5</b> : R = 4-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>AZ10</b> : R = 2,3-OCH <sub>3</sub>
	<b>AZ11</b> : R = 3,4-OCH <sub>3</sub>

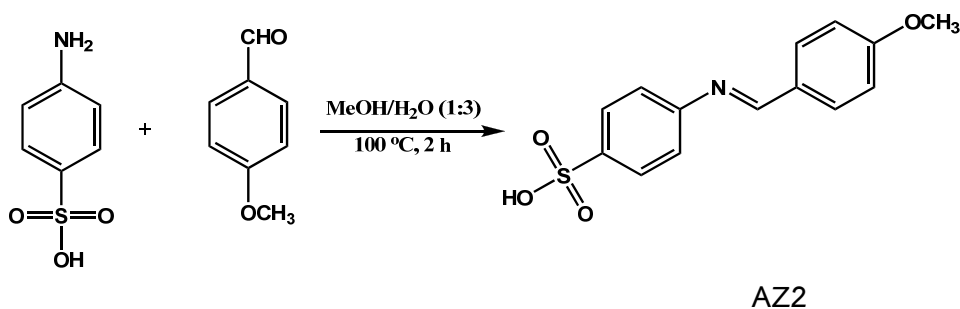
Scheme 1 การสังเคราะห์อนุพันธ์ azastilbene AZ1-AZ11

## ผลการทดลอง

1. (*E*)-4-sulfonic-4'-hydroxyazastilbene (AZ1)

(*E*)-4-sulfonic-4'-hydroxyazastilbene (AZ1) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 4-hydroxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.34 กรัม) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

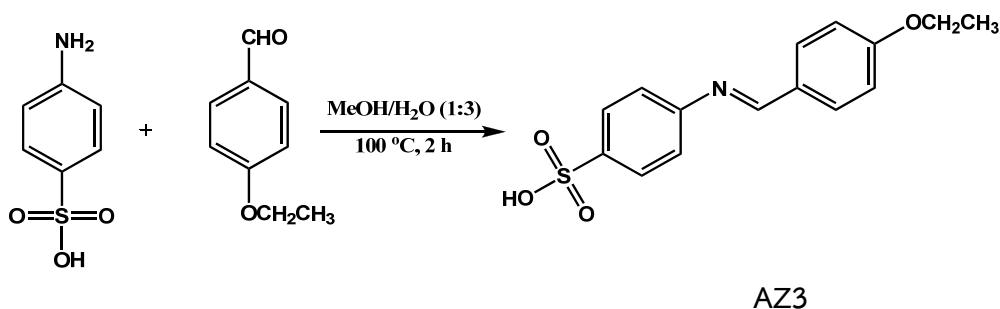
ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (92% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 249, 418, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3430 (O-H stretching), 3008 (Ar-H stretching), 1666 (C=N stretching), 1379 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 9.79 (s, 1H), 7.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H)

2. (*E*)-4-sulfonic-4'-methoxyazastilbene (AZ2)

(*E*)-4-sulfonic-4'-methoxyazastilbene (AZ2) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 4-methoxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.34 มิลลิลิตร) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (86% yield), จุดหลอมเหลว  $>300$  °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 285, 410, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3397 (O–H stretching), 2965 (Ar–H stretching), 1671 (C=N stretching), 1348 (S=O stretching), 1004 (C–O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 9.87 (s, 1H), 7.88 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.67 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.27 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.13 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 3.87 (s, 3H)

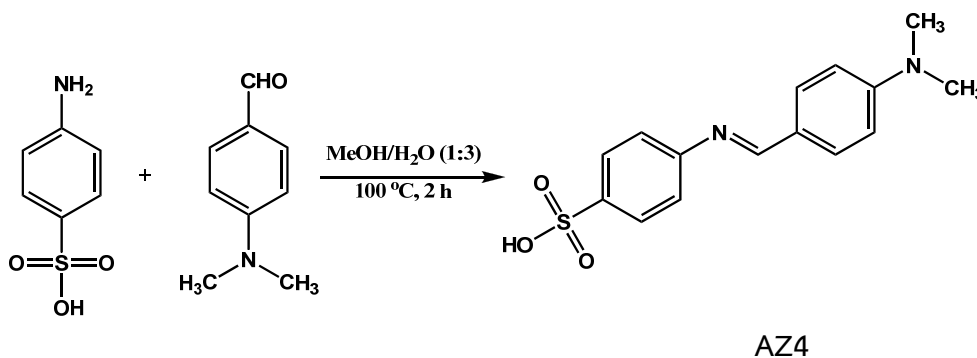
### 3. (*E*)-4-sulfonic-4'-ethoxyazastilbene (AZ3)



(*E*)-4-sulfonic-4'-ethoxyazastilbene (AZ3) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 4-ethoxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.39 มิลลิลิตร) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (93% yield), จุดหลอมเหลว  $>300$  °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 275, 434, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3403 (O–H stretching), 2987 (Ar–H stretching), 1654 (C=N stretching), 1368 (S=O stretching), 1140 (C–O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 9.86 (s, 1H), 7.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.68 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.23 (d,  $J = 8.7$  Hz), 7.11 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 4.15 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 1.36 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H)

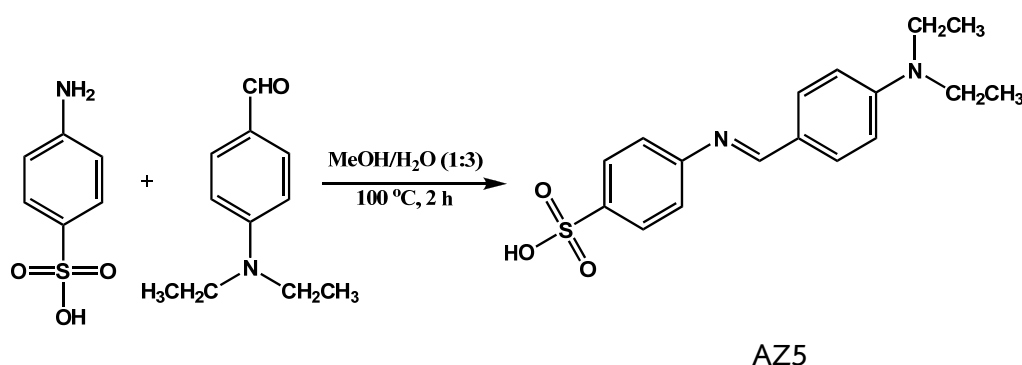
### 4. (*E*)-4-sulfonic-4'-dimethylaminoazastilbene (AZ4)



(*E*)-4-sulfonic-4'-dimethylaminoazastilbene (AZ4) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 4-dimethylaminobenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.42 กรัม) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยอีเทอร์

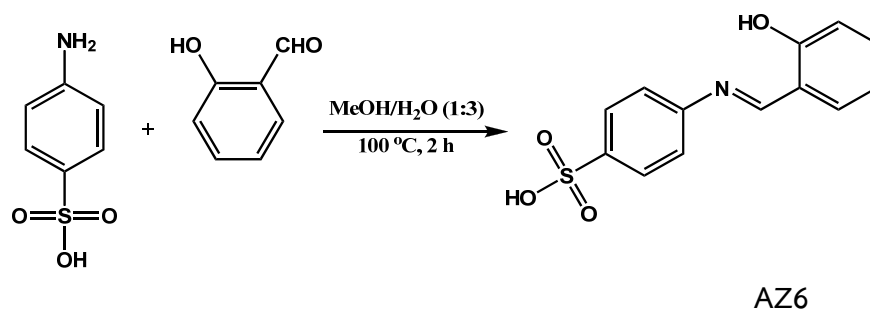
ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้ม (95% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 280, 443, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3435 (O-H stretching), 2912 (Ar-H stretching), 1655 (C=N stretching), 1371 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 9.67 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.05 (s, 6H)

#### 5. (*E*)-4-sulfonic-4'-diethylaminoazastilbene (AZ5)



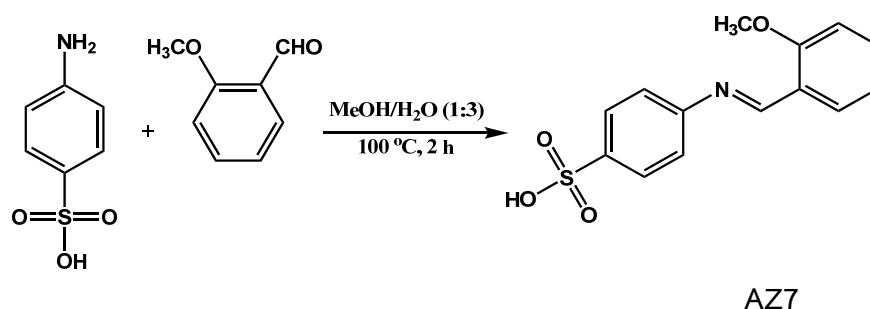
(*E*)-4-sulfonic-4'-diethylaminoazastilbene (AZ5) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 4-diethylaminobenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.50 กรัม) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยอีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้ม (80% yield), จุดหลอมเหลว 267-268 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 286, 461, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3414 (O-H stretching), 2977 (Ar-H stretching), 1654 (C=N stretching), 1346 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 9.63 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H) and 6.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.44 (q, *J* = 6.9 Hz, 4H), 1.13 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)

6. (*E*)-4-sulfonic-2'-hydroxyazastilbene (AZ6)

(*E*)-4-sulfonic-2'-hydroxyazastilbene (AZ6) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 2-hydroxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.30 มิลลิลิตร) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (78% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 247, 427, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3325 (O-H stretching), 2968 (Ar-H stretching), 1672 (C=N stretching), 1378 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 10.23 (s, 1H), 7.66 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.19 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.91 (*d*, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.24 (*t*, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.84 (*t*, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.60 (*d*, *J* = 7.8 Hz, 1H)

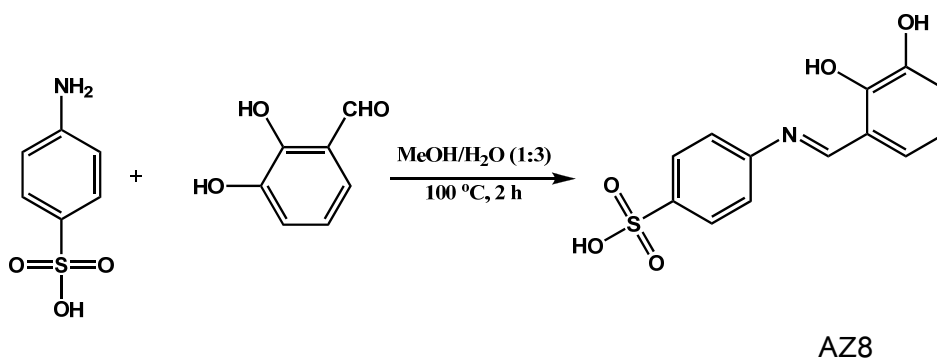
7. (*E*)-4-sulfonic-2'-methoxyazastilbene (AZ7)

(*E*)-4-sulfonic-2'-methoxyazastilbene (AZ7) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย benzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.34 มิลลิลิตร) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอลและนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์



ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (82% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 276, 413, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3428 (O–H stretching), 3014 (Ar–H stretching), 1668 (C=N stretching), 1368 (S=O stretching), 1012 (C–O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 10.33 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.21 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.08 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H)

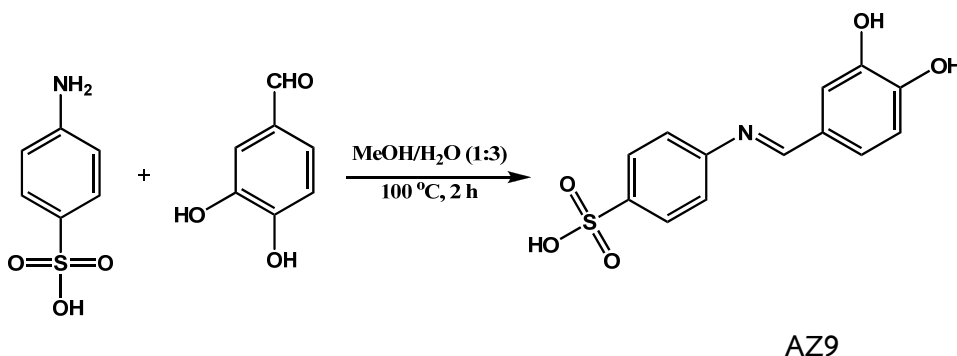
#### 8. (*E*)-4-sulfonic-2',3'-dihydroxyazastilbene (AZ8)



(*E*)-4-sulfonic-2',3'-dihydroxyazastilbene (AZ8) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 2,3-dihydroxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.39 กรัม) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (75% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 252, 446, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3445 (O–H stretching), 3016 (Ar–H stretching), 1652 (C=N stretching), 1368 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 10.18 (s, 1H), 7.63 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.64 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H)

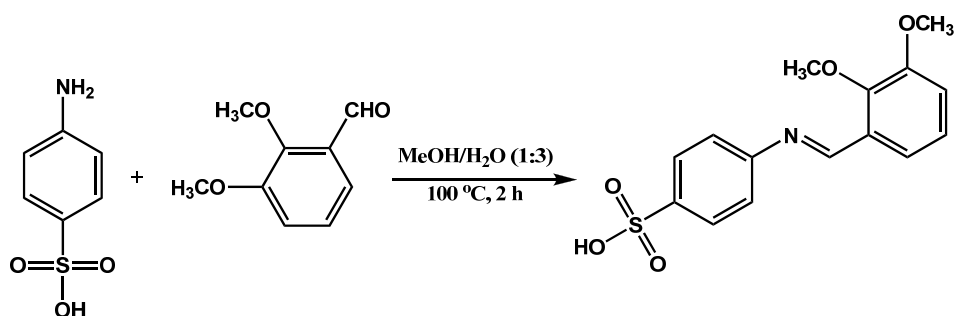
#### 9. (*E*)-4-sulfonic-3',4'-dihydroxyazastilbene (AZ9)



(*E*)-4-sulfonic-3',4'-dihydroxyazastilbene (**AZ9**) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 3,4-dihydroxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.39 กรัม) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (81% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 278, 429, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3394 (O-H stretching), 2969 (Ar-H stretching), 1652 (C=N stretching), 1376 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 9.64 (s, 1H), 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.28 (dd, *J* = 1.6, 7.8 Hz, 1H)

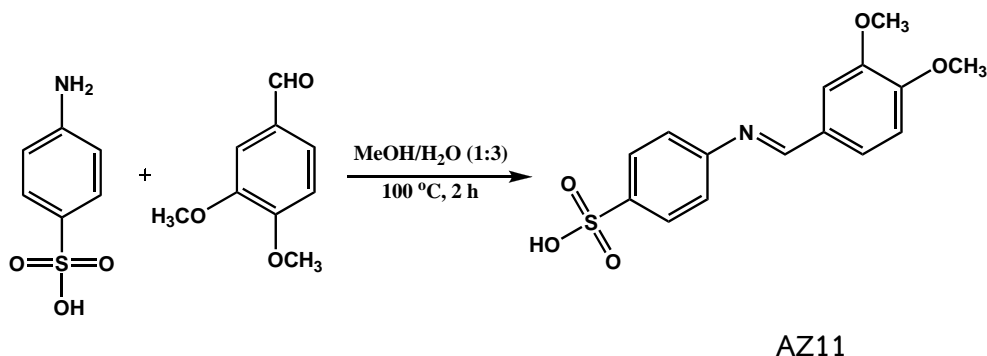
#### 10. (*E*)-4-sulfonic-2',3'-dimethoxyazastilbene (**AZ10**)



**AZ10**

(*E*)-4-sulfonic-2',3'-dimethoxyazastilbene (**AZ10**) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 2,3-dimethoxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.47 กรัม) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน (78% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 268, 417, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3403 (O-H stretching), 3001 (Ar-H stretching), 1653 (C=N stretching), 1372 (S=O stretching), 1018 (C-O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 10.28 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.19 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 1.6, 7.8 Hz, 1H)

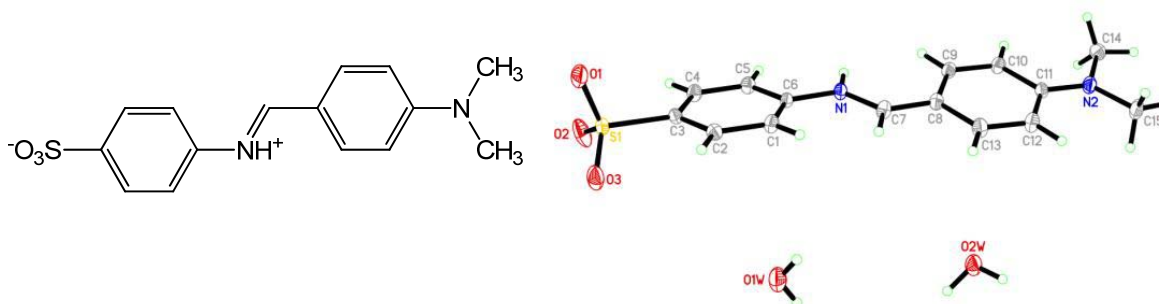
11. (*E*)-4-sulfonic-3',4'-dimethoxyazastilbene (AZ11)

(*E*)-4-sulfonic-3',4'-dimethoxyazastilbene (AZ11) เตรียมได้จากผสม sulfanilic acid (2.8 มิลลิโมล, 0.48 กรัม) กับสารละลาย 3,4-dimethoxybenzaldehyde (2.8 มิลลิโมล, 0.47 กรัม) ในตัวทำละลายน้ำต่อเมทานอล 3:1 นำของผสมที่ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ตั้งสารละลายที่ได้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง กรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล และนำตะกอนไปทำให้แห้งด้วยฮีเทอร์

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (83% yield), จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 254, 428, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3406 (O–H stretching), 2987 (Ar–H stretching), 1667 (C=N stretching), 1375 (S=O stretching), 1021 (C–O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$ , ppm: 9.82 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.38 (br s, 1H), 6.97 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.26 (dd, *J* = 1.3, 7.8 Hz, 1H)

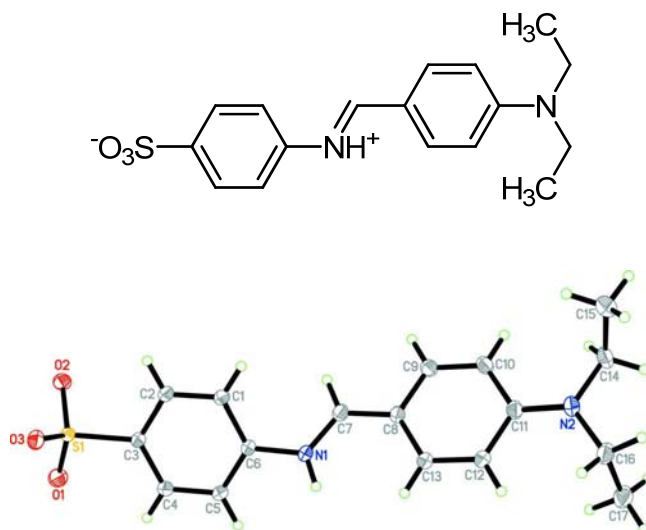
## โครงสร้างผลึก

นำสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดไปทำการตกผลึกในตัวทำละลายต่างๆ เพื่อให้ได้ผลึกเดี่ยวที่มีคุณภาพและขนาดพอเหมาะเพื่อหาโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว สามารถตกผลึกสารได้ 2 สาร คือ AZ4 และ AZ5 จากการตกผลึกและหาโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยวของสารทั้ง 2 สารได้โครงสร้างผลึกแสดงดังต่อไปนี้



(*E*)-4-[4-(Dimethylamino)benzylideneammonio]benzenesulfonate

Fig. 10 โครงสร้าง X-ray ของสาร AZ4



(*E*)-4-[4-(Diethylamino)benzylideneammonio]benzenesulfonate

Fig. 11 โครงสร้าง X-ray ของสาร AZ5

### สมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง

นำสารอนุพันธ์ azastilbenes ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 11 สาร (AZ1-AZ11) ไปศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง สารมีลักษณะ Absorption และ emission spectra ดังนี้

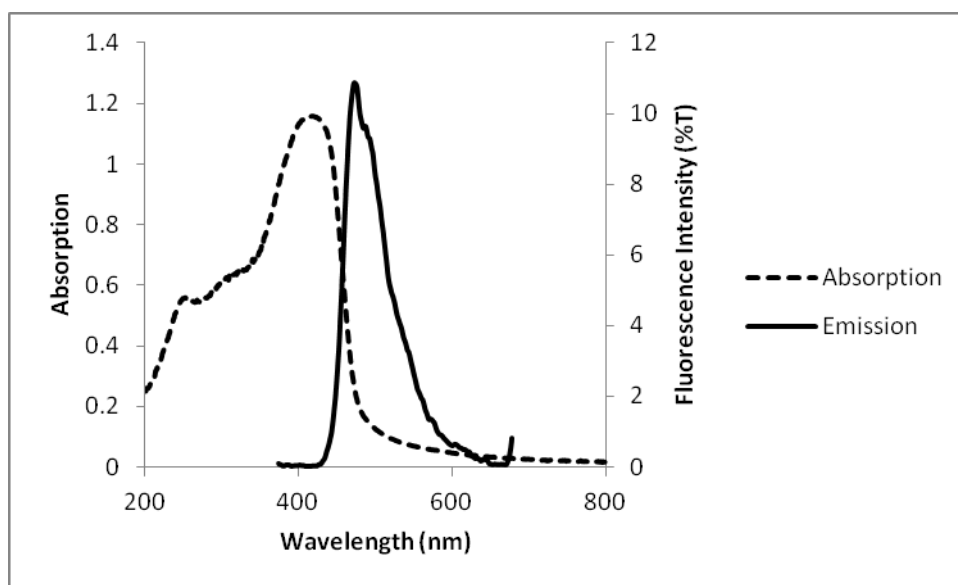


Fig. 12 Absorption และ emission spectra ของ AZ1

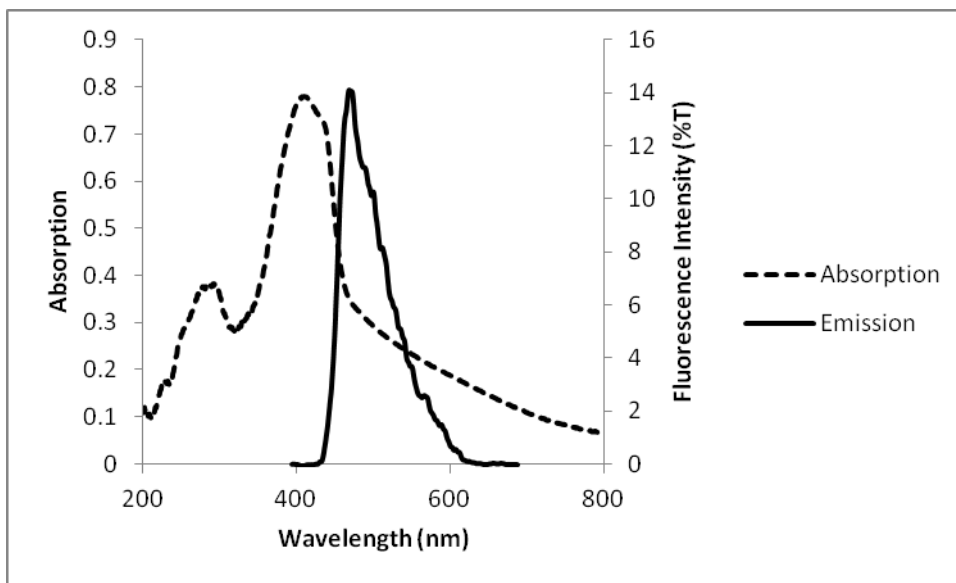


Fig. 13 Absorption และ emission spectra ของ AZ2

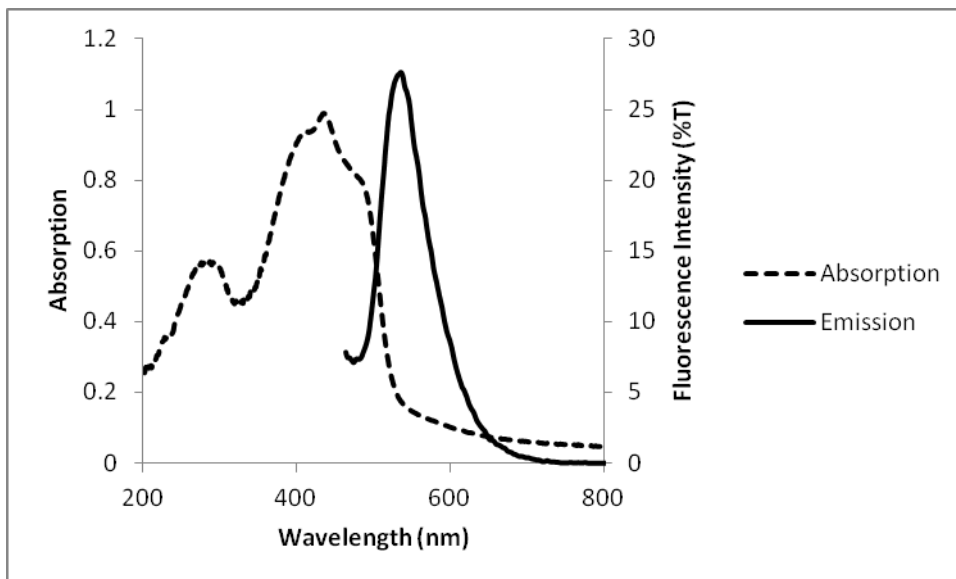


Fig. 14 Absorption และ emission spectra ของ AZ3

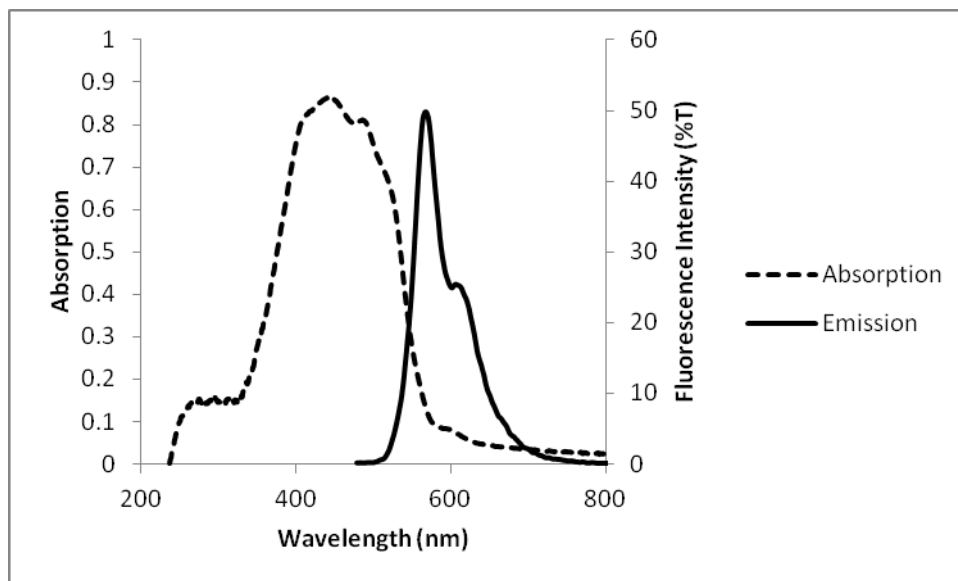


Fig. 15 Absorption และ emission spectra ของ AZ4

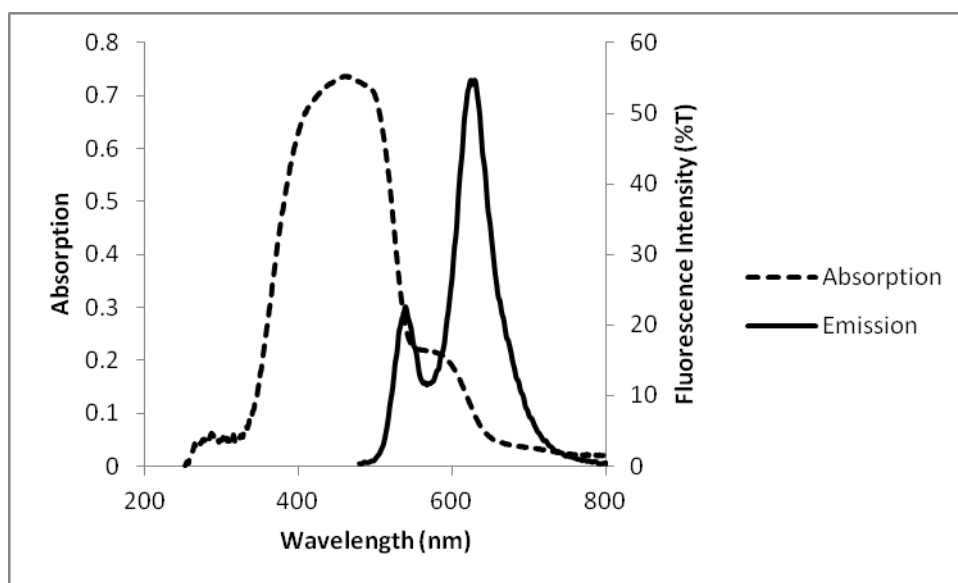


Fig. 16 Absorption และ emission spectra ของ AZ5

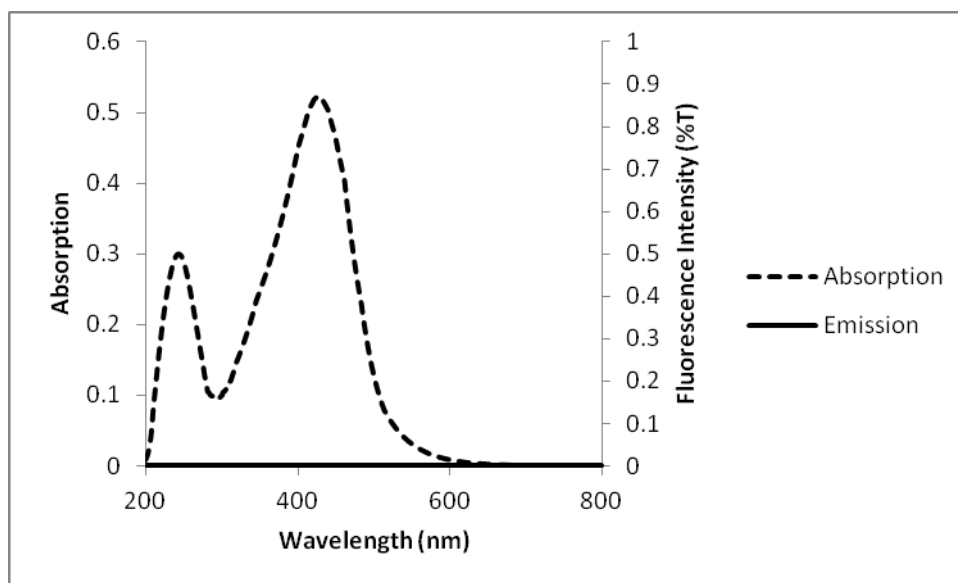


Fig. 17 Absorption และ emission spectra ของ AZ6

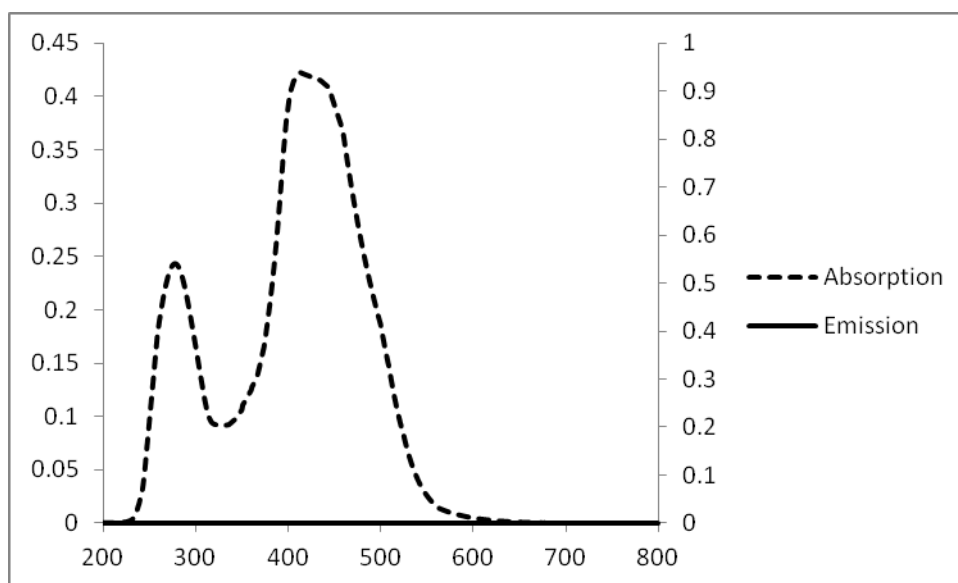


Fig. 18 Absorption และ emission spectra ของ AZ7

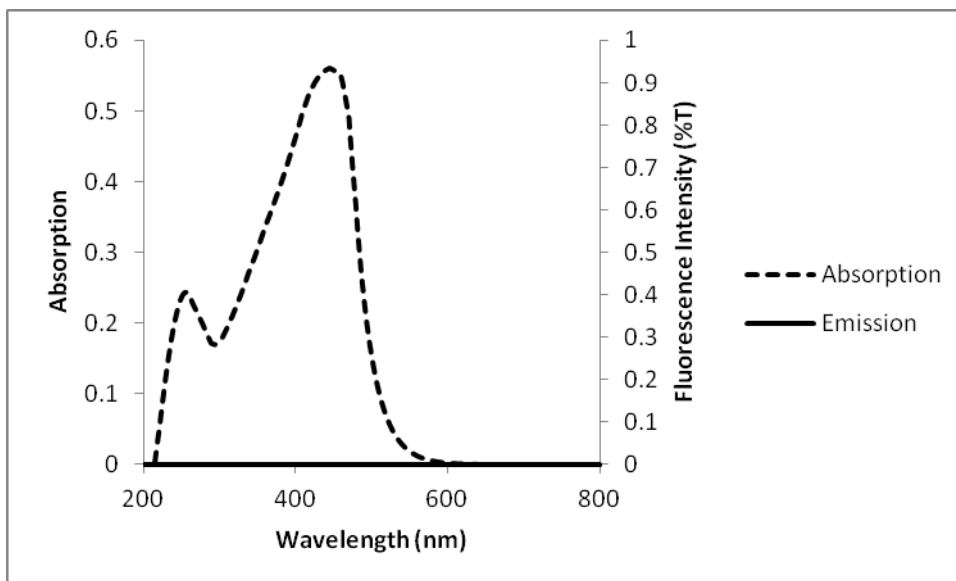


Fig. 19 Absorption และ emission spectra ของ AZ8

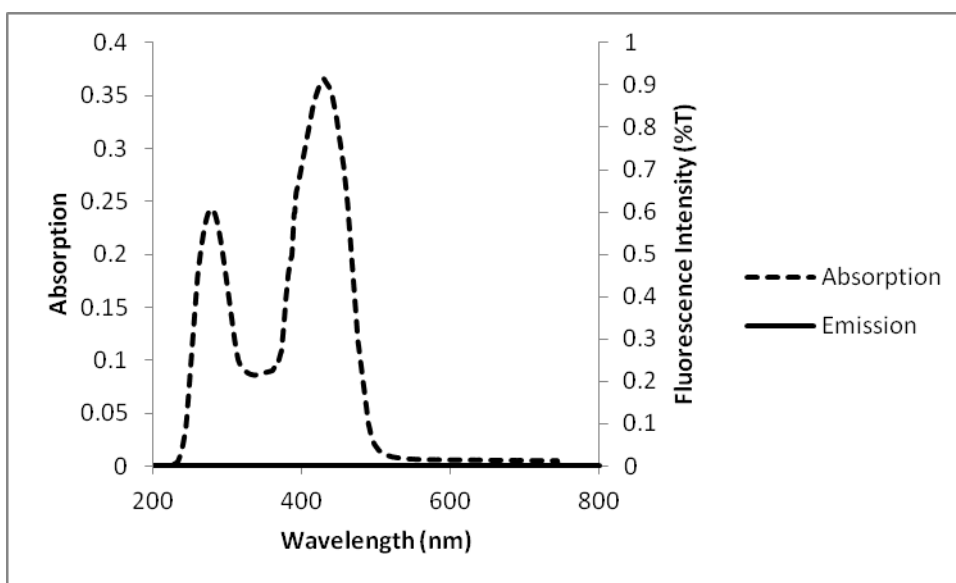


Fig. 20 Absorption และ emission spectra ของ AZ9



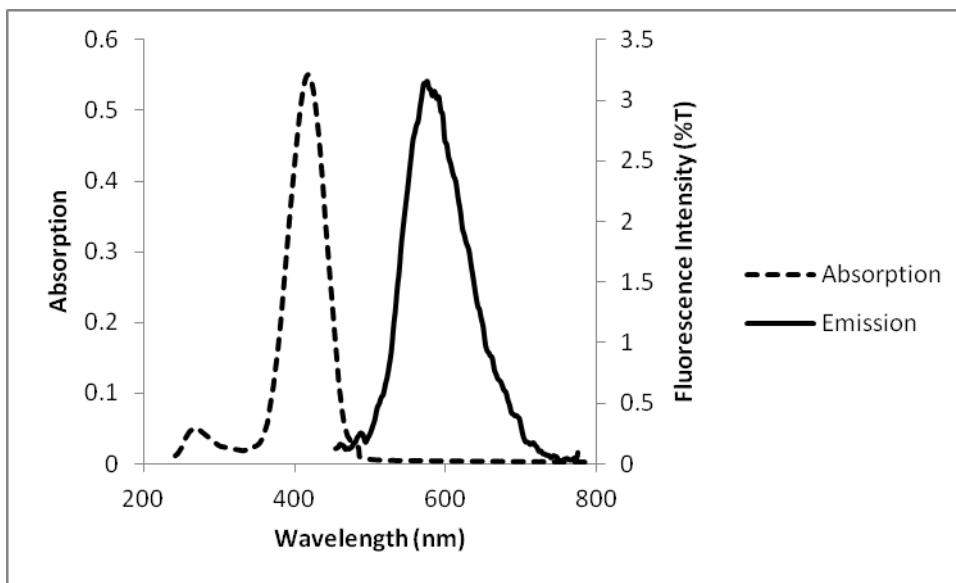


Fig. 21 Absorption และ emission spectra ของ AZ10

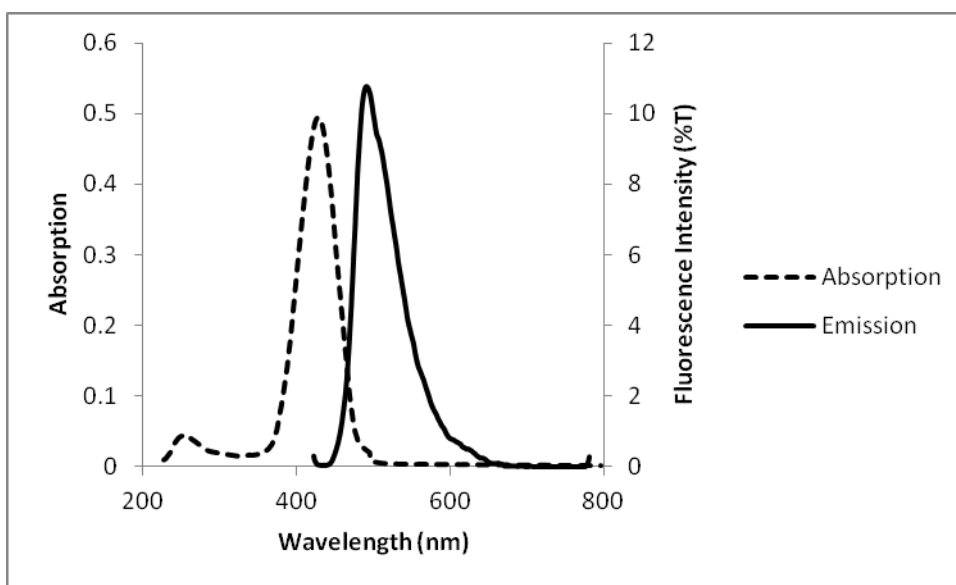


Fig. 22 Absorption และ emission spectra ของ AZ11

จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible และ fluorescence ของสารประกอบอนุพันธ์ azastilbene (Fig. 12 - Fig. 22) พบว่าสาร AZ1-AZ11 มีแถบการดูดกลืนแสง 2 แถบ ในช่วงความยาวคลื่น 218-416 nm โดยที่แถบการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นสั้นเกิดจากการทรานซิชัน  $n-\pi^*$  ในขณะที่ช่วงการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นที่ยาวกว่าเกิดจาก  $\pi-\pi^*$  ตารางที่ 1 แสดงค่า UV-Vis absorption และ fluorescence emission spectra data ของสารประกอบอนุพันธ์ azastilbenes ที่แสดงสมบัติ fluorescence คือ สาร AZ1 - AZ5 AZ10 และ AZ11

ตารางที่ 1 UV-Vis absorption และ fluorescence emission spectra data ของสารประกอบอนุพันธ์ azastilbenes AZ1 – AZ5 AZ10 และ AZ11

compound	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Fluorescence intensity	Stokes shift (nm)	Fluorescence colors	$\Phi_f$
AZ1	418	474	10.87	56	blue	0.12
AZ2	410	469	14.08	59	bright-blue	0.18
AZ3	434	537	27.62	103	green	0.32
AZ4	443	568	49.83	125	yellow	0.61
AZ5	461	540, 630*	54.80	169	orange	0.84
AZ10	417	575	3.16	158	yellow	0.05
AZ11	428	491	10.76	63	green	0.12

\* Selected emission wavelength for Stoke shift calculation

จากรูป Fig. 12 - Fig. 22 และ ตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่า สาร AZ1, AZ2, AZ3, AZ4, AZ5, AZ10 และ AZ11 แสดงสมบัติ fluorescence ในสถานะของแข็ง ซึ่งมีแถบการวาวแสงในช่วง 469-630 nm และมีค่า fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) ในช่วง 0.05-0.84 (เมื่อใช้ coumarin-7 เป็นสารมาตรฐาน) ซึ่งสาร AZ5 เป็นสารที่แสดงสมบัติ fluorescence ที่ดีที่สุด ( $\Phi_f = 0.84$ ) นอกจากนี้ ยังพบว่า สารประกอบอนุพันธ์ azastilbene ซึ่งมีโครงสร้างหลักเป็นระบบ D- $\pi$ -A โดยที่ D คือ หมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donor, ในที่นี้คือ หมู่ sulfonic acid (-SO<sub>3</sub>H) และ A คือ หมู่รับอิเล็กตรอน (electron acceptor, ในที่นี้คือ หมู่แทนที่ R) แสดงสมบัติ fluorescence ในสถานะของแข็งที่น่าสนใจ กล่าวคือ ความเข้มของแสง fluorescense จะเพิ่มขึ้นเมื่อหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอนมีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น และสามารถเปล่งแสง fluorescense ได้ในช่วงตั้งแต่สีฟ้าไปจนถึงสีส้ม เมื่อมีการปรับเปลี่ยนหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอน

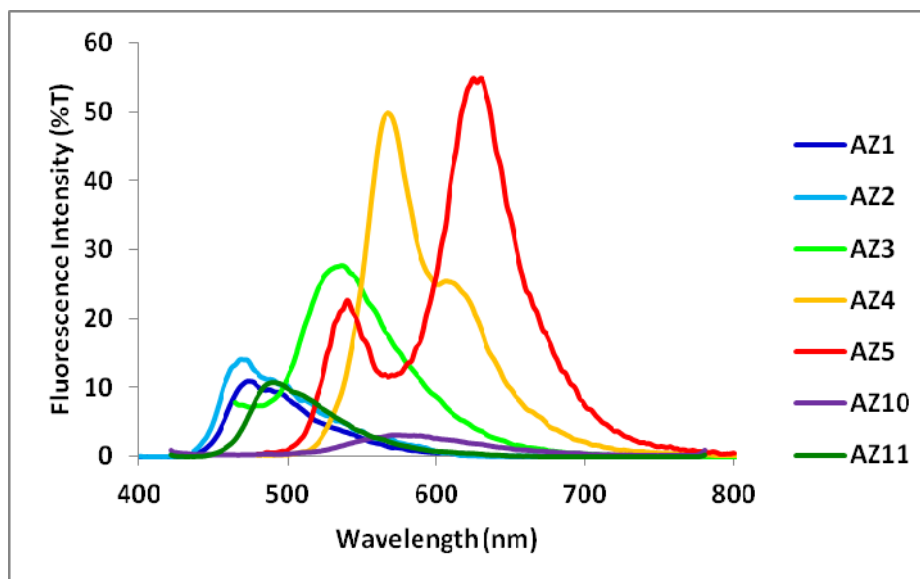


Fig. 23 Solid-state fluorescence emission spectra ของสาร AZ1 – AZ5 AZ10 และ AZ11

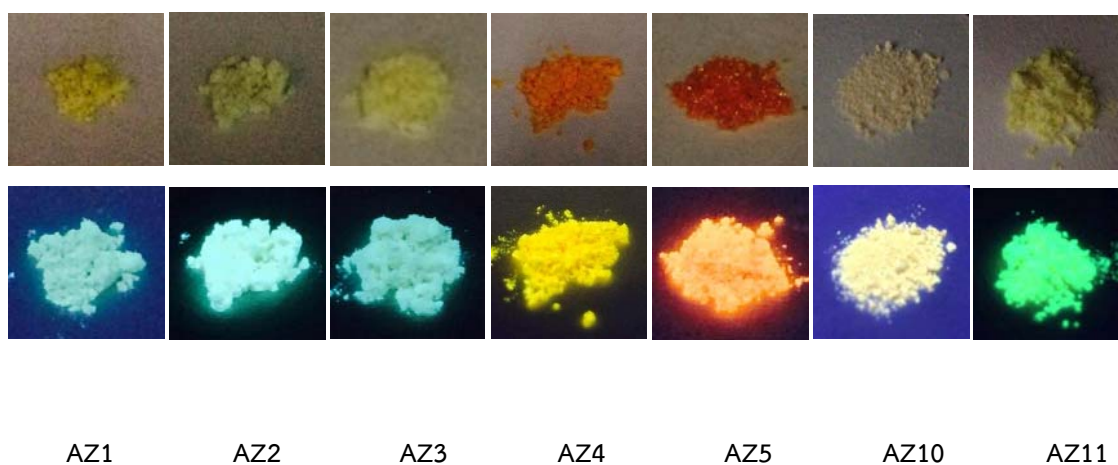


Fig. 24 Solid-state fluorescence ของสาร AZ1 – AZ5 AZ10 และ AZ11 ภายใต้ day light (บน) และ UV irradiation (ล่าง)

#### สมบัติการคงตัวต่อความร้อนของสาร

นำสารที่แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ AZ1 – AZ5 AZ10 และ AZ11 ไปศึกษาสมบัติการคงตัวต่อความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DTA ได้ผลดัง Fig. 25 – Fig. 31

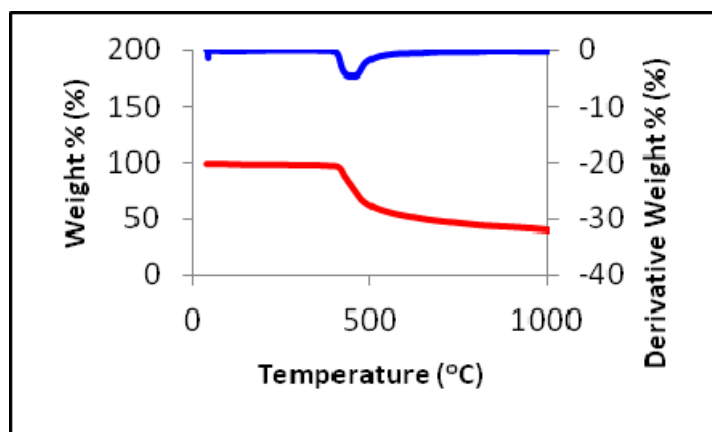


Fig. 25 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbenes AZ1

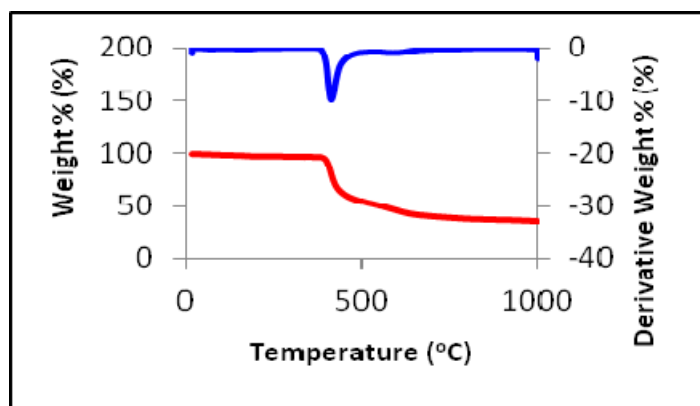


Fig. 26 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbenes AZ2

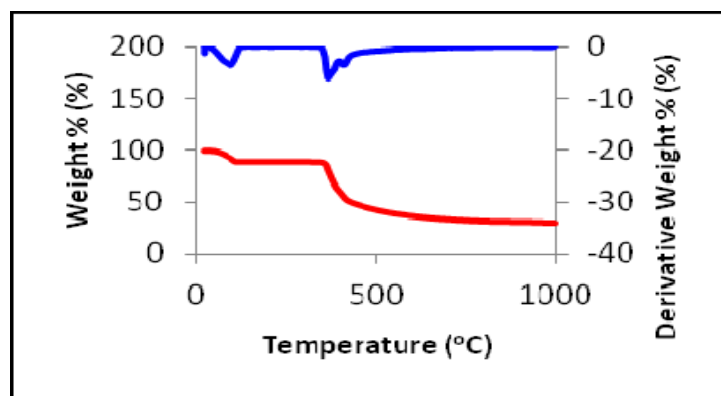


Fig. 27 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbenes AZ3

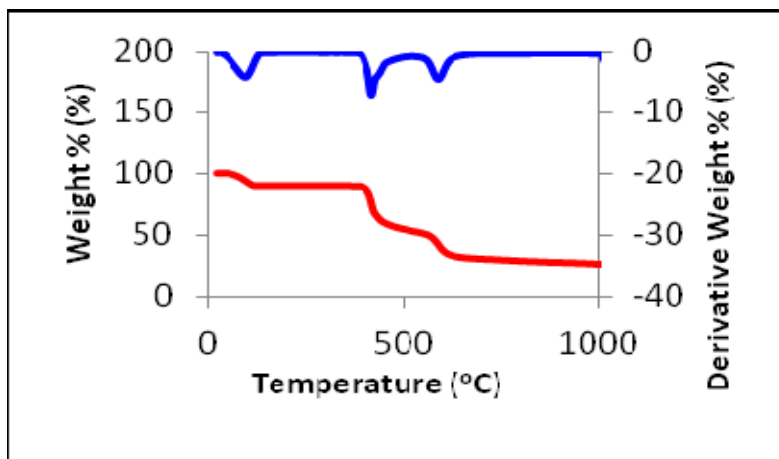


Fig. 28 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbenes AZ4

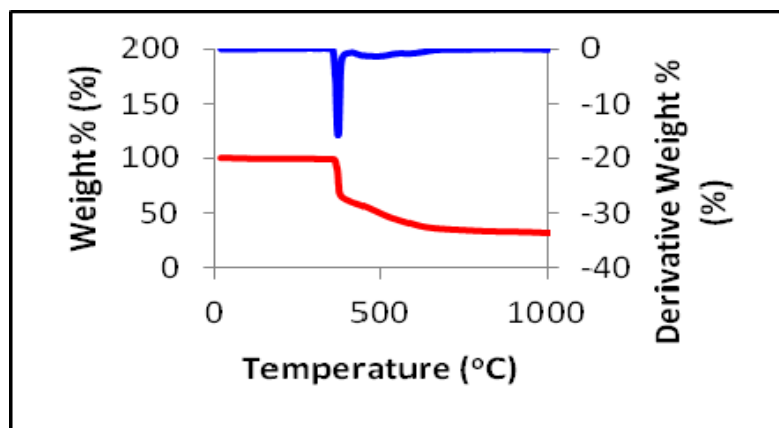


Fig. 29 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbenes AZ5

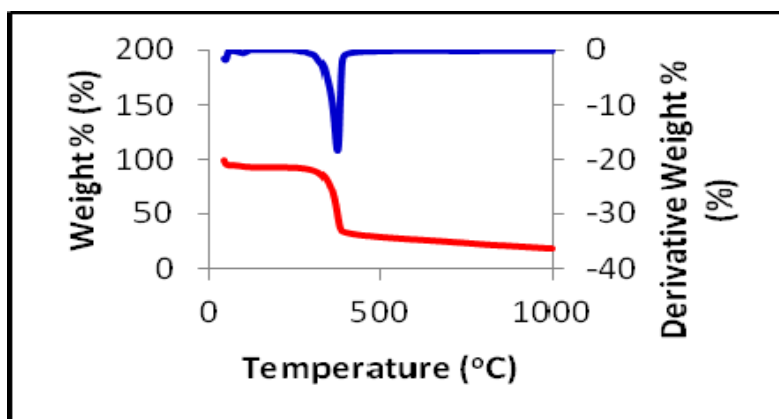


Fig. 30 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbenes AZ10

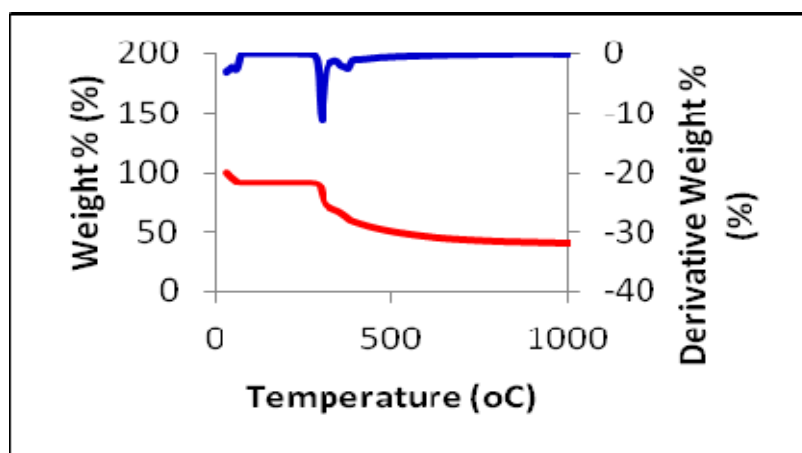


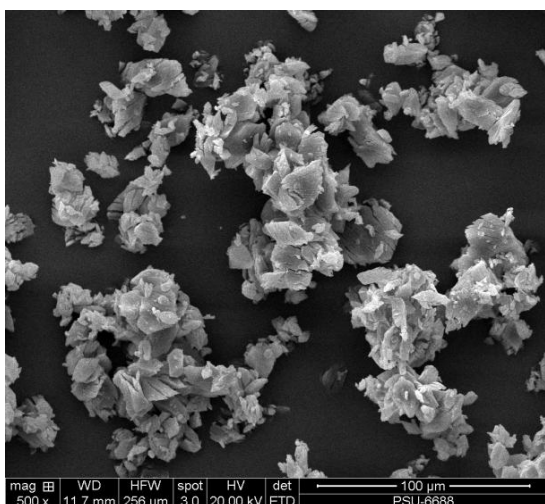
Fig. 31 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbenes AZ10

จากผลการศึกษา (Fig. 25 – Fig. 31) พบว่าผลดังกล่าวเป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากแสดงให้เห็นว่า สารในกลุ่มนี้ทุกตัวมีความคงตัวต่อความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่สูงมากกว่า 300 องศาเซลเซียส

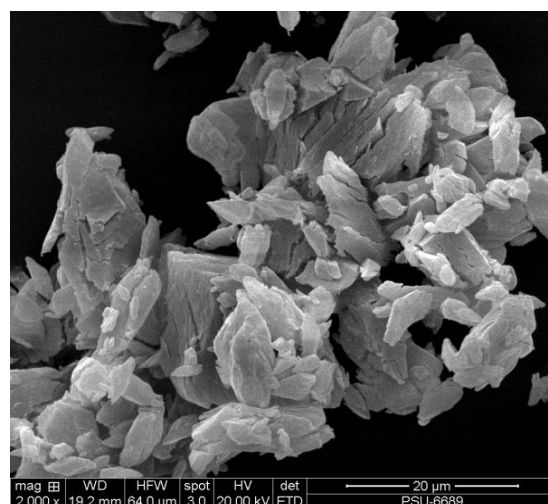
#### ลักษณะทางกายภาพของสาร AZ3 และ AZ4

ได้พิจารณานำสารที่แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่น่าสนใจในกลุ่มที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่แอลคอกซี คือ สาร AZ3 และ หมู่แทนที่เอมีน คือสาร AZ4 ไปศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค SEM ได้ผลดัง

Fig. 32 และ Fig. 33

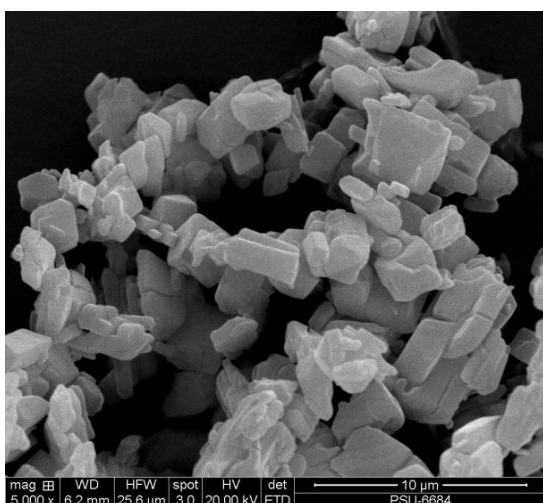


(a)

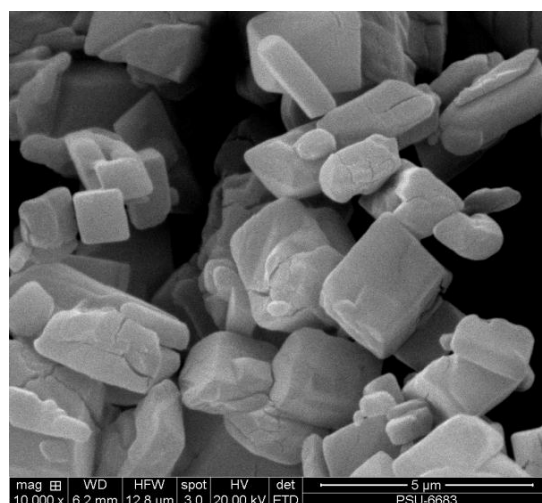


(b)

Fig. 32 SEM ของ AZ3 ที่กำลังขยาย (a) x 2,500 และ (b) x 5,000



(a)



(b)

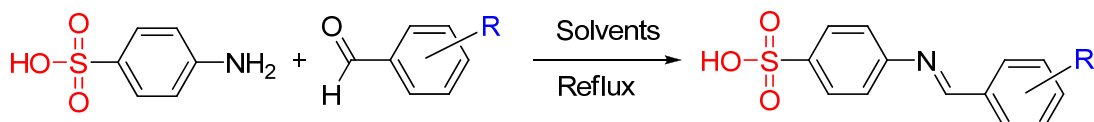
Fig. 33 SEM ของ AZ4 ที่กำลังขยาย (a) x 2,500 และ (b) x 5,000

จากรูป Fig. 32 และ Fig. 33 สาร AZ4 มีลักษณะเป็น block มากกว่าสาร AZ3 ในขณะที่สาร AZ3 มีลักษณะที่ละเอียดกว่าสาร AZ4

## สรุปผลการทดลอง

จากการดำเนินการวิจัยของโครงการวิจัยได้ผลดังนี้

1. ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารตามที่เสนอ โดยสามารถสังเคราะห์ และหาโครงสร้างสารด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปีของสารอนุพันธ์ benzohydrazides ได้จำนวน 11 สาร คือ AZ1-AZ11



<b>AZ1</b> : R = 4-OH	<b>AZ6</b> : R = 2-OH
<b>AZ2</b> : R = 4-OCH <sub>3</sub>	<b>AZ7</b> : R = 2-OCH <sub>3</sub>
<b>AZ3</b> : R = 4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>AZ8</b> : R = 2,3-OH
<b>AZ4</b> : R = 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>AZ9</b> : R = 3,4-OH
<b>AZ5</b> : R = 4-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>AZ10</b> : R = 2,3-OCH <sub>3</sub>
	<b>AZ11</b> : R = 3,4-OCH <sub>3</sub>

Scheme 1 การสังเคราะห์อนุพันธ์ azastilbenes AZ1-AZ11

2. พบสารที่แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง 7 สาร คือ AZ1-AZ5 AZ10 และ AZ11 โดยเมื่อมีการเปลี่ยนหมู่แทนที่สารจะมีการให้สีฟลูออเรสเซนซ์ที่แตกต่างกัน โดยพบว่าสาร AZ1-AZ5 AZ10 และ AZ11 แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง โดยมีการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น emission peak ( $\lambda_{em}$ ) ที่แตกต่างกัน โดยสาร AZ1-AZ5 สาร AZ10 และ สาร AZ11 ให้ค่า  $\lambda_{em}$  ที่ 474 469 537 568 540,630 575 และ 491 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูป Fig. 23 และตารางที่ 1 ซึ่งส่งผลให้สารเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ในสีที่แตกต่างกัน คือ สาร AZ1 (สีน้ำเงิน) AZ2 (สีฟ้า) AZ3, AZ11(สีเขียว) AZ4, AZ10 (สีเหลือง) และ AZ5 (สีส้ม) โดยสารมี ค่า solid state fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) อยู่ในช่วง 0.05-0.84 นอกจากนี้ยังพบว่าหมู่แทนที่บนวงแหวนมีผลต่อสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสาร และสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่เป็นเอมีน คือ สาร AZ4 และ AZ5 มีค่า  $\Phi_f$  ที่สูงกว่าสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่แอลคอกซี คือ สาร AZ1-AZ3 และ สาร AZ10-AZ11 ส่วนรูป Fig. 24 แสดงการเรืองแสงของสารภายใต้แสง day light และ แสง UV



ตารางที่ 1 UV-Vis absorption และ fluorescence emission spectra data ของสารประกอบอนุพันธ์ azastilbenes AZ1 – AZ5 AZ10 และ AZ11

compound	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Fluorescence intensity	Stokes shift (nm)	Fluorescence colors	$\Phi_f$
AZ1	418	474	10.87	56	blue	0.12
AZ2	410	469	14.08	59	bright-blue	0.18
AZ3	434	537	27.62	103	green	0.32
AZ4	443	568	49.83	125	yellow	0.61
AZ5	461	540, 630*	54.80	169	orange	0.84
AZ10	417	575	3.16	158	yellow	0.05
AZ11	428	491	10.76	63	green	0.12

\* Selected emission wavelength for Stoke shift calculation

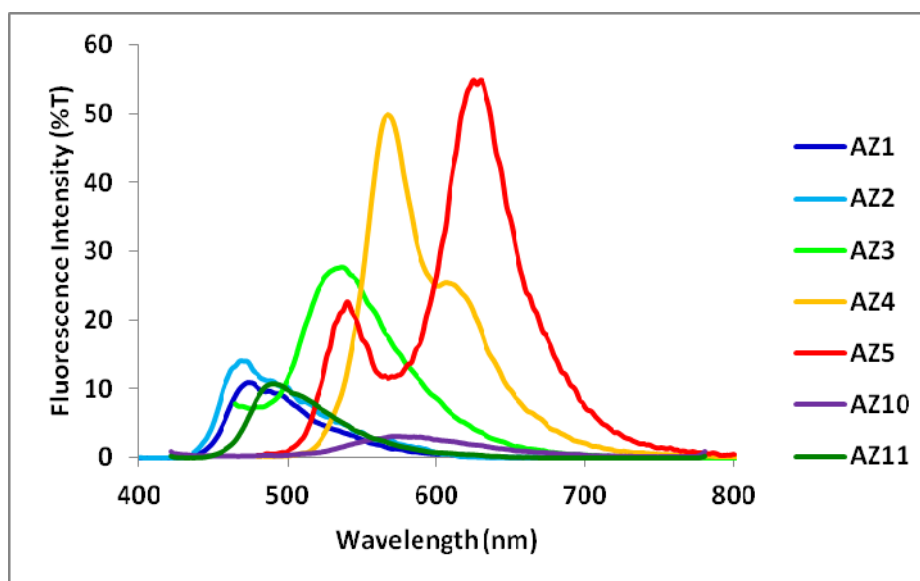


Fig. 23 Solid-state fluorescence emission spectra ของสาร AZ1 – AZ5 AZ10 และ AZ11

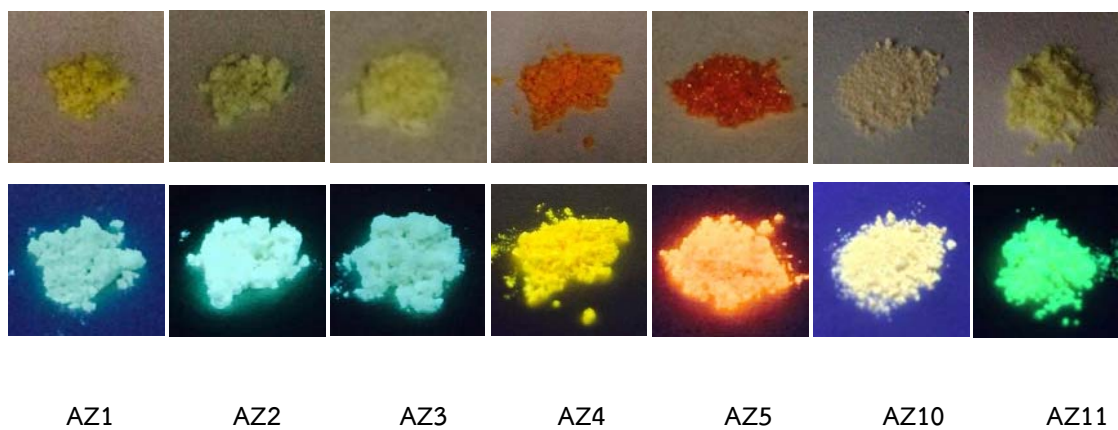
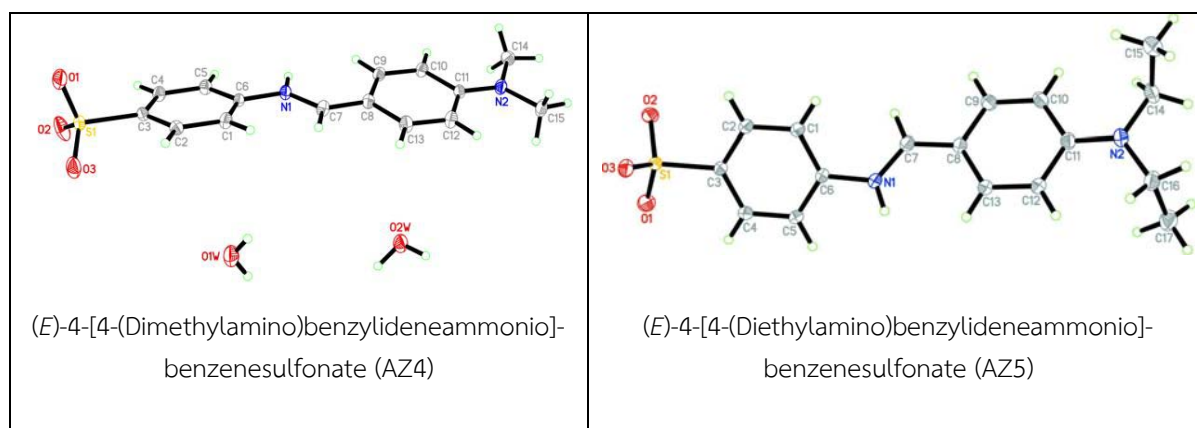


Fig. 24 Solid-state fluorescence ของสาร AZ1 – AZ5 AZ10 และ AZ11 ภายใต้ day light (บน) และ UV irradiation (ล่าง)

3. สามารถตกผลึก และหาโครงสร้างทางรังสีเอกซ์ของสารได้ 2 สาร คือสาร AZ4 และ AZ5



4. มีผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ (ISI) จำนวน 1 เรื่อง และ Proceeding จำนวน 1 เรื่อง ดังนี้

- PUMSAK RUANWAS, NAWONG BOONNAK and SUCHADA CHANTRAPROMMA

“Five different colours solid-state fluorescence of azastilbenes: a new push–pull  $\pi$ -conjugated system”

*Bulletin of Materials Science*, (2015), 38, 791–795. (Impact Factor 1.017)

*(Proceeding)*

สุชาดา จันทร์พรหมมา ภูมิศักดิ์ เรือนवास และ ณวงศ์ บุนนาค

“Novel push-pull  $\pi$ -conjugated molecules for Solid State Fluorescence: Synthesis, Fluorescence Color Tuning and Thermal Stability”

เสนอผลงานในที่ประชุมครุศาสตร์วิชาการครั้งที่ 8 และ 10<sup>th</sup> International conference of DEPIISA, Nakhon Si Thammarat Rajabhat University, 27-29 July 2016.

## เอกสารอ้างอิง

- 1] Achelle, S., Barsella, A., Baudequin, C., Caro, B. and Guen, F. R. (2012). *J. Org. Chem.* 77, 4087.
- 2] An, B.-K., Kwon, S.-K. and Park, S.-Y. (2005). *Bull. Korean Chem. Soc.* 26, 1555.
- 3] Bu, L., Sun, M., Zhang, D., Liu, W., Wang, Y., Zheng, M., Xue, S. and Yang, W. (2013) *J. Mater. Chem.* 1, 2028.
- 4] Chen, X.-T., Xiang, Y., Song, P.-S., Wei, R.-R., Zhou, Z.-J., Li, K. And Tong, A.-J. (2011) *J. Luminescence.*131, 1453.
- 5] Derrar, S. N., Sekkal-Rahal, M., Guemra, K. and Derreumaux, P. (2012), *Inter. J. Quantum Chem.* 112, 2735.
- 6] Fayed, T. A. and Awad, M. K. (2004) *Chem. Phy.* 303, 317.
- 7] Gao, Z., Zhang, X. and Chen, Y. (2015). *Dyes and Pigments.* 113, 257.
- 8] Gupta, V. D., Tathe, A. B., Padalkar, V. S., Umape, P. G. and Sekar, N. (2013) *Dyes Pigments.* 97, 429.
- 9] Lee, K.-H., Choi, C. S. and Jeon, K.-S. (2002). *J. Photoscience,* 9, 71.
- 10] Lee, M.-T., Yen, C.-K., Yang,W.-P., Chen, H.-H., Liao, C.-H. and Tsai, C.-H. (2004), *Org. Lett.* 6, 1241.
- 11] Li, X. and He, D. (2012) *Dyes and Pigments.* 93, 1422.
- 12] Momotake, A. and Arai, T. (2004) *J. Photochem. & Photobio. C,* 5, 1.
- 13] Müllen,K. and Scherf, U. (2006), *Organic Light Emitting De ices: Synthesis, Properties and Applications;* Wiley VCH: Weinheim, Germany.
- 14] Ooyama, Y., Oda, Y., Hagiwara, Y., Fukuoka, H., Miyazaki, E., Mizumo, T. and Ohshita, J. (2013) *Tetrahedro.* 69, 5818.
- 15] Ooyama, Y. and Yoshida, K. (2008) *Eur. J. Org. Chem.* 15, 2564.
- 16] Qiu, B., Guo, L., Wang, W. and Chen, G. (2007)*Biosensors and Bioelectronics.* 22, 2629.
- 17] Sens, R. and Drexhage, K. H. (1981) *J. Luminescence.* 24-25, 709.
- 18] Vabre, R., Legraverend, M. and Piguel, S. (2004) *Dyes and Pigments.* 105, 145.
- 19] Wang, Y., Tang, B. and Zhang, S. (2011) *Dyes and Pigments.* 91, 294.
- 20] Wrighton, M. S., Ginley, D. S. and Morse, D. L. (1974) *J. Phys. Chem.* 78, 2229.
- 21] Wu, X.-L., Tian, M., He, H.-Z., Sun, W., Li, J.-L. and Shi, Z. (2009) *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 19, 2957.
- 22] Yan, D., Delori, A., Lloyd, G. O., Friscis, T., Day, G. M., Jones, W., Lu, J., Wei, M., Evans, S. G. and Duan, X. (2011) *Angewandte.* 50, 12483.
- 23] Yeh, H.-C., Wu, W.-C., Wen, Y.-S., Dai, D.-C., Wang, J.-K. and Chen, C.-T. (2004). *J. Org. Chem.* 69, 6455.
- 24] Yin, W., Cui, H., Yang, Z., Li, C., She, M., Yin, B., Li, J., Zhao, G. and Shi, Z. (2011) *Sensors and Actuators B.* 157, 675.

- 25] Yoshino, J., Furuta, A., Kambe, T., Itoi, H., Kano, N., Kawashima, T., Ito, Y. & Asashima, M. (2010), *Chem. A Eur. J.* 16, 5026.
- 26] Yoshino, J., Kano, N. and Kawashima, T. (2009) *J. Org. Chem.* 74, 7496.
- 27] Zhang, D., Zhang, S., Ma, D., Gulimina and Li, X. (2006), *Applied Phys. Lett.* 89, 231112/1.
- 28] Zhang, J., Fu, Y., Li, G., Lakowicz, J. R. and Zhao, R. Y. (2011) *Biochem.Biophys Res.Comm.* 413, 53.
- 29] Zhu, M.-Q., Gua, Z, Zhang, R., Xiang, J.-N. and Nie, S. (2010) *Talanta.* 81, 678.

ภาคผนวก

## Five different colours solid-state fluorescence of azastilbenes: a new push–pull $\pi$ -conjugated system

PUMSAK RUANWAS<sup>1</sup>, NAWONG BOONNAK<sup>2</sup> and SUCHADA CHANTRAPROMMA<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University, Pattalung 93110, Thailand

MS received 16 May 2014; revised 1 September 2014

**Abstract.** Five push–pull azastilbene derivatives [R = –OH (1), –OCH<sub>3</sub> (2), –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (3), –N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4) and –N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5)] have been synthesized and successfully characterized by <sup>1</sup>H NMR, ultraviolet–visible (UV–Vis) and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Compounds 1–5 possess solid-state fluorescence in five different colours ranging from blue to orange ( $\lambda_{\text{ex}}$  at 400 nm) in which blue ( $\lambda_{\text{em}}$  at 474 nm) for 1, bright-blue ( $\lambda_{\text{em}}$  at 469 nm) for 2, green ( $\lambda_{\text{em}}$  at 537 nm) for 3, yellow ( $\lambda_{\text{em}}$  at 568 nm) for 4 and orange ( $\lambda_{\text{em}}$  at 540, 630 nm) for 5. Compounds 4 and 5 exhibited strong fluorescence with quantum yield values 0.61 and 0.84, respectively, higher than those of 1–3. Moreover, liquid-state fluorescence performed in non-polar solvent in order to investigate the effect of dipolar intermolecular interactions on their fluorescence properties, the results revealed that the emission spectra of 1–5 in liquid state are similar to those of solid state, indicating that no significant dipolar interactions were observed. Therefore, the substituent with electron-donating group as N- or O-donor and electron-withdrawing group as –SO<sub>3</sub>H, on the azastilbene skeleton play a major role on their solid-state fluorescence.

**Keywords.** Dipole interaction; multi-colour fluorescence; push–pull azastilbene; quantum yield; solid-state fluorescence.

### 1. Introduction

Organic solid-state fluorescence materials have been attracted a great deal of interest in various electronic and photonic applications such as semiconductor lasers,<sup>1</sup> fluorescence sensors,<sup>2</sup> fluorescent technology,<sup>3</sup> nonlinear optics,<sup>4</sup> organic light-emitting diodes (OLEDs)<sup>5</sup> and optoelectronic devices.<sup>6,7</sup> One of the advantages of the organic solid-state fluorescence materials is the ability to tune and control of fluorescence colours. Many extensive studies have shown that organic materials exhibit a variety of fluorescent colours in the solid state (scheme 1) such as triphenylamine styryl dye (TMS1);<sup>8</sup> 9,10-bis[(9,9-dialkylfluorene-2-yl)vinyl]anthracene derivatives (FLA-Cn)<sup>9</sup> and diphenylamino-carbazole pyridinium dyes (OD).<sup>10</sup> From these studies, it indicated that  $\pi$ -conjugated system influences the photonic properties of the compounds.

Stilbenes and azastilbenes are types of compounds which comprise the  $\pi$ -conjugated system in their molecules. Several of them exhibit interesting electronic and photonic properties.<sup>11–14</sup> In addition, the previous report by Shirai and co-workers<sup>15</sup> found that the substituents affect the photonic properties of the compounds. From the above mentioned, it led us to develop a new push–pull azastilbene fluorophore

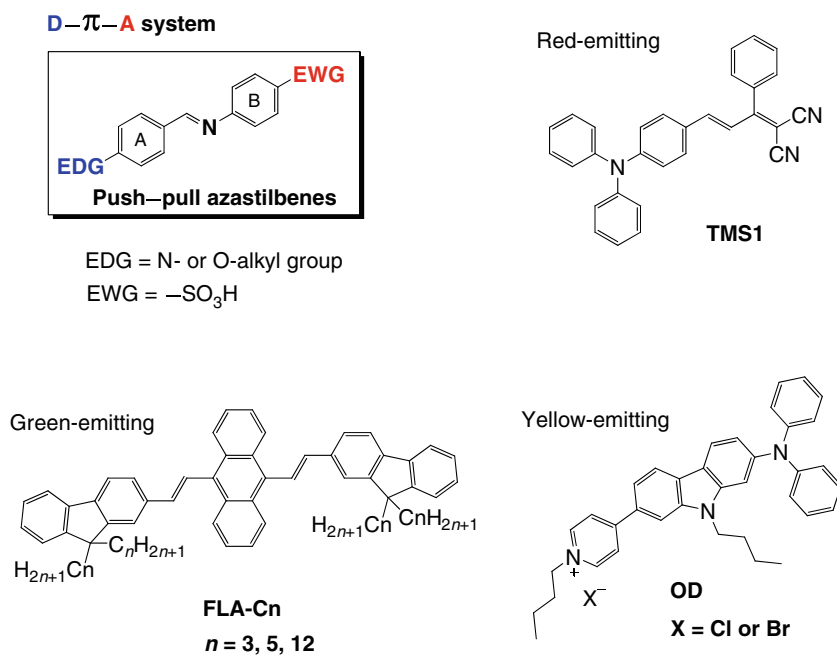
(D– $\pi$ –A system) exhibiting multi-colour fluorescence by introducing electron-donating group (EDG) on ring A and electron-withdrawing group (EWG) on ring B of azastilbene skeleton (see scheme 1). Herein, we report the synthesis of five push–pull azastilbenes with two kinds of EDGs in which N-alkyl and O-alkyl groups and sulphonic acid as EWG. Their solid-state fluorescence properties were evaluated.

### 2. Experimental

#### 2.1 General experimental procedures

All the chemical reagents and solvents were of analytical grade, purchased commercially and used without further purification. Melting points were determined on a Fisher–John melting point apparatus. Ultraviolet–visible (UV–Vis) absorption spectra were measured on a Shimadzu UV-2450. Fourier-transform infrared spectra (FT-IR) were recorded on a Perkin-Elmer FTS 165 Fourier-transform infrared spectrometer. The <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on 300 MHz Bruker NMR Ultra Shield spectrometer in DMSO-*d*<sub>6</sub> with TMS as the internal standard. Chemical shifts reported in ppm are expressed in Hertz. Both solid- and liquid-states fluorescence excitation and emission spectra were recorded on a Perkin-Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer.

\*Author for correspondence (suchada.c@psu.ac.th)



**Scheme 1.** The designed structure of push-pull azastilbenes and other  $\pi$ -conjugated compounds.

## 2.2 Method of solid- and liquid-states fluorescence measurement

The powder samples of each azastilbene compounds (0.72 mmol) were heaped in the tray, covered with a quartz plate and then the solid-state fluorescence excitation and emission spectra were recorded on a Perkin-Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer with slit width of 10 nm at the ambient temperature. Liquid-state fluorescence excitation and emission spectra of the clear solution of each azastilbene compound (1.0 mmol) in tetrahydrofuran (THF) were performed on Perkin-Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer with slit width of 10 nm at the ambient temperature. For emission spectra study, the excitation wavelength of both solid and liquid states was set at 400 nm, as selected from their maximum UV-Vis absorption bands. The difference of relative intensities in reflection between the sample and MgO powder was calibrated using diffusion reflection in a non-absorbed wavelength, in the present case it is 650 nm. Finally, fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) was determined by Wrighton's method and calculated according to the below equation<sup>16</sup>

$$\Phi_f = j_f / (\gamma j_0 - j) \quad (1)$$

where  $j_f$  is the fluorescence intensity of the sample,  $\gamma$  the calibration factor (ranging over 0.85–0.97),  $j_0$  the back-scattered intensity of excitation light from a blank (in the present case it is MgO) and  $j$  the back-scattered intensity of a loaded sample.

## 2.3 Synthesis of azastilbene derivatives (1–5)

A mixture of sulphanilic acid (2.8 mmol) and each benzaldehyde derivative (2.8 mmol), in which 4-hydroxybenzaldehyde

for **1**, 4-methoxybenzaldehyde for **2**, 4-ethoxybenzaldehyde for **3**, 4-dimethylaminobenzaldehyde for **4** and 4-diethylaminobenzaldehyde for **5**, was dissolved in 3:1 water-methanol and stirred at 100°C, and the reaction mixture was monitored by TLC. After 2 h, the reaction was completed to give the azastilbene products as a precipitate, which was then filtrated and washed with distilled water. The obtained precipitate was further purified by recrystallization in ethanol to afford the desired azastilbene products **1–5**.

(*E*)-4-sulphonic-4'-hydroxyazastilbene (**1**): Yellow solid (92% yield); mp >300°C; UV-Vis (solid state)  $\lambda_{\text{max}}$ : 249, 418 nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3430 (O-H stretching), 3008 (C-H stretching), 1666 (C=N stretching), 1379 (S=O stretching)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  9.79 (s, 1H, N=CH), 7.76 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H) and 6.93 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H).

(*E*)-4-sulphonic-4'-methoxyazastilbene (**2**): Yellow solid (86% yield); mp > 300°C; UV-Vis (solid state)  $\lambda_{\text{max}}$ : 285, 410 nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3397 (O-H stretching), 2965 (C-H stretching), 1671 (C=N stretching), 1348 (S=O stretching), 1004 (C-O stretching)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  9.87 (s, 1H, N=CH), 7.88 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H) and 3.87 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ).

(*E*)-4-sulphonic-4'-ethoxyazastilbene (**3**): Yellow solid (93% yield); mp > 300°C; UV-Vis (solid state)  $\lambda_{\text{max}}$ : 275, 434 nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3403 (O-H stretching), 2987 (C-H stretching), 1654 (C=N stretching), 1368 (S=O stretching), 1140 (C-O stretching)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  9.86 (s, 1H, N=CH), 7.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H,



Ar-H), 7.11 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 4.15 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ) and 1.36 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

(*E*)-4-sulphonic-4'-dimethylaminoazastilbene (**4**): Orange solid (95% yield); mp  $> 300^\circ\text{C}$ ; UV-Vis (solid state)  $\lambda_{\text{max}}$ : 280, 443 nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3435 (O-H stretching), 2912 (C-H stretching), 1655 (C=N stretching), 1371 (S=O stretching)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  9.67 (s, 1H, N=CH), 7.69 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H), 6.79 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H) and 3.05 (s, 6H,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

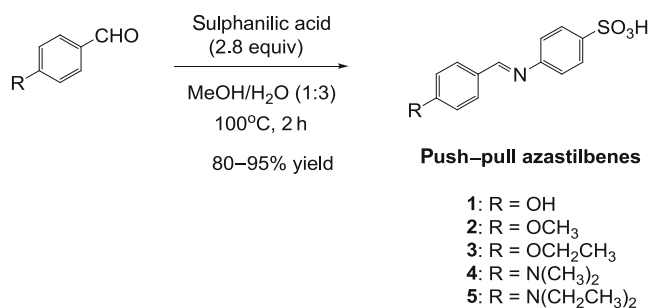
(*E*)-4-sulphonic-4'-diethylaminoazastilbene (**5**): Orange solid (80% yield); mp  $267\text{--}268^\circ\text{C}$  (decomposed); UV-Vis (solid state)  $\lambda_{\text{max}}$ : 286, 461 nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3414 (O-H stretching), 2977 (C-H stretching), 1654 (C=N stretching), 1346 (S=O stretching)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  9.63 (s, 1H, N=CH), 7.66 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 6.76 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 3.44 (q,  $J = 6.9$  Hz, 4H,  $-\text{N}(\text{CH}_2-)_2$ ) and 1.13 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3)_2$ ).

### 3. Results and discussion

We reported the successful synthesis of push-pull azastilbene derivatives **1–5**, which were formed by condensation of benzaldehyde derivatives and sulphanilic acid as illustrated in scheme 2.

FT-IR spectra of **1–5** exhibited a key vibration signal of the C=N stretching at  $1654\text{--}1671$   $\text{cm}^{-1}$  (see section 2). The  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) spectra of **1–5** also exhibited a singlet signal of an olefinic proton at  $\delta$  9.63–9.87 ppm (see section 2) responsible for a signal of an imine part on the azastilbene skeleton, which indicated that the formation of desired azastilbene skeleton was successfully formed *via* condensation reaction.

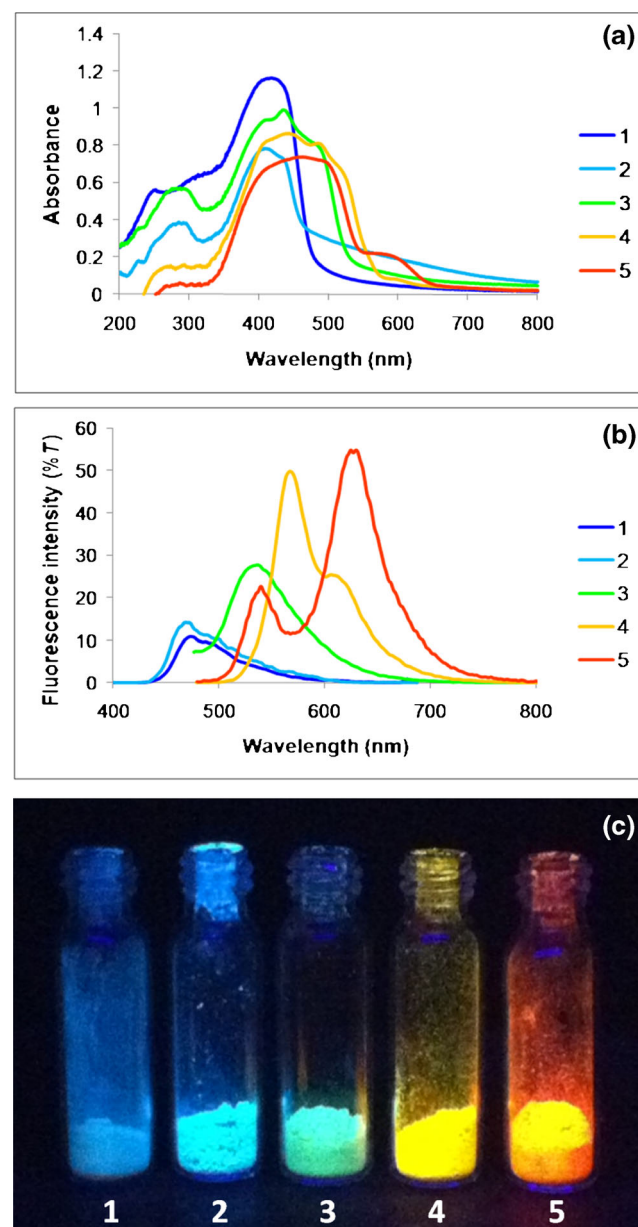
The solid-state UV-Vis absorption spectra of **1–5** exhibited two key electronic transitions of  $\pi\text{--}\pi^*$  and  $n\text{--}\pi^*$  at 249–286 and 410–461 nm, respectively (see section 2 and figure 1a). The solid-state UV-Vis spectra of **4** and **5** also showed strong red-shifted absorption bands than **1–3**. It could be suggested that N-substituent group as  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  and  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  for **4** and **5** posses electron donating ability than O-substituent group as OH,  $\text{OCH}_3$  and  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  for **1–3**, respectively, which caused the red-shift of the absorption



**Scheme 2.** Synthesis of the push-pull azastilbenes **1–5**.

spectra. From the maximum absorbance of solid-state UV-Vis spectral data, the excitation wavelength was then set at 400 nm in order to study the solid-state fluorescence emission spectra.

From the solid-state fluorescence emission spectra of **1–5** in figure 1b and table 1, it showed that the push-pull azastilbenes **1–5** exhibited five different emission wavelengths ( $\lambda_{\text{em}}$ ) in which 474 nm for **1**, 469 nm for **2**, 537 nm for **3**, 568 nm for **4** and 540 and 630 nm for **5**. In figure 1c, the appearance of fluorescence colours of **1–5** were performed under UV irradiation ( $\lambda_{\text{ex}}$  at 365 nm), the results showed that push-pull azastilbenes **1–5** emitted five different

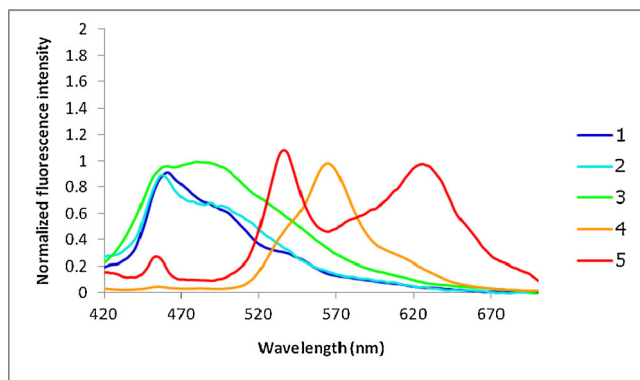


**Figure 1.** Photophysical properties of **1–5**. (a) Solid-state UV-Vis absorption spectra. (b) Solid-state fluorescence emission spectra ( $\lambda_{\text{ex}}$  at 400 nm). (c) The appearance fluorescence colour images under UV irradiation.

**Table 1.** Solid-state photophysical data for **1–5**.

No.	R	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Fluorescence intensity	Stokes shift (nm)	Fluorescence colours	$\Phi_f$
1	–OH	418	474	10.87	56	Blue	0.12
2	–OCH <sub>3</sub>	410	469	14.08	59	Bright-blue	0.18
3	–OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	434	537	27.62	103	Green	0.32
4	–N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	443	568	49.83	125	Yellow	0.61
5	–N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	461	540, 630*	54.80	169	Orange	0.84

\* Selected emission wavelength for Stoke shift calculation.



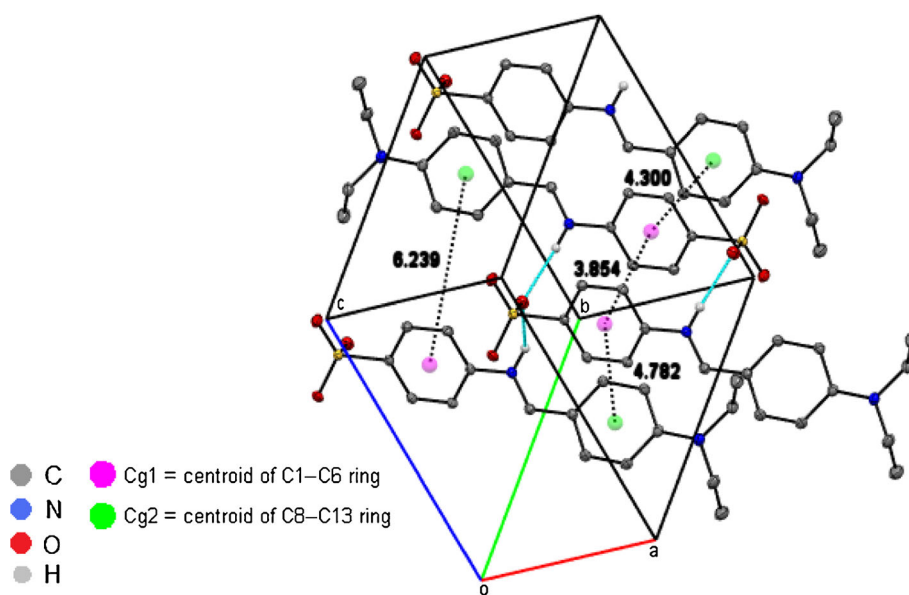
**Figure 2.** Liquid-state fluorescence emission spectra of **1–5** in THF ( $\lambda_{\text{ex}}$  at 400 nm).

fluorescence colours ranging from blue to orange in which blue for **1**, bright-blue for **2**, green for **3**, yellow for **4** and orange for **5**, which corresponded to each of their emission wavelengths. The various fluorescence colours of **1–5** could be finely tuned by varying the donor substituent groups.

To determine the fluorescence efficiency, therefore fluorescence quantum yields of **1–5** were carried out as shown in table 1. It was found that N-substituted azastilbenes **4** and **5** showed higher  $\Phi_f$  values with 0.61 and 0.84, respectively, in comparison to those of O-substituted azastilbenes **1–3**, indicating that N-substituted groups could enhance the fluorescent intensity.

The presence of the sulphonic and imine parts on this class of molecules was expected that the dipolar intermolecular interactions could be formed self-organized architectures, which may cause their exhibited solid-state fluorescences. To investigate this interaction, the liquid-state fluorescence in non-polar solvent as THF was further performed. In figure 2, the liquid-state fluorescence spectra of **1–5** showed similar emission spectra to those observed in solid-state fluorescence, indicating that no significant dipolar interactions affect the solid-state fluorescence properties of **1–5**.<sup>17</sup>

In addition, the crystal packing of **5**<sup>18</sup> as shown in figure 3 is clearly seen that no  $\pi$ – $\pi$  interaction was observed in the solid state indicating by the centroid–centroid distances (Cg–Cg) between the amino- and sulphonic-substituted



**Figure 3.** Cg–Cg distances in the solid state of **5**. Only H atom involved in hydrogen bonding was shown for clarity.

phenyl rings (C<sub>g</sub>–C<sub>g</sub> distances = 3.854(6), 4.300(6), 4.782(6) and 6.239(6) Å) are out of ranges of the  $\pi$ – $\pi$  interaction (3.3–3.8 Å).<sup>19</sup>

From the above mention, it showed that substituents with electron-donating group as N- or O-donor and electron-withdrawing group as –SO<sub>3</sub>H, on the azastilbene skeleton responsible for their solid-state fluorescence properties.

#### 4. Conclusion

We have successfully synthesized and developed the five push–pull azastilbenes **1–5**, which emit various fluorescence colours with promising quantum yields. Compounds **1–5** were synthesized in the quantitative yields (80–95% yield) by condensation of sulphanilic acid and benzaldehyde derivatives. Interestingly that the solid-state fluorescence of **1–5** showed five different colours in range of blue to orange in which blue for **1**, bright-blue for **2**, green for **3**, yellow for **4** and orange for **5**. The results suggested that N-substituted group on the azastilbene skeleton has a strong influence on their solid-state fluorescence. Therefore, electron-donating and electron-withdrawing groups on the azastilbene skeleton play a major role on their solid-state fluorescence properties. These synthesized push–pull azastilbenes could be good candidates for various photonic applications.

#### Acknowledgements

The authors thank the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant no. PHD/0314/2552), the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Office of the Higher Education, Ministry of Education for financial support, and Prince of Songkla University for a research grant (SCI580911S).

#### References

1. Samuel I D W and Turnbull G A 2007 *Chem. Rev.* **107** 1272
2. Fei Z, Kocher N, Mohrschladt C J, Ihmels H and Stalke D 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 783
3. Jiao G S, Thoresen L H and Burgess K 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 14668
4. Derrar S N, Sekkal-Rahal M, Guemra K and Derreumaux P 2012 *Int. J. Quant. Chem.* **112** 2735
5. Lin Y, Chen Y, Ye T-L, Chen Z-K, Dai Y-F and Ma D-G 2012 *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* **230** 55
6. Chung J W, Yang H, Singh B, Moon H B, An K S, Lee Y and Park S Y 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 5920
7. Huang J, Li C, Xia Y J, Zhu X H, Peng J B and Cao Y 2007 *J. Org. Chem.* **72** 8520
8. Gupta V D, Tathe A B, Padalkar V S, Umape P G and Sekar N 2013 *Dyes Pigm.* **97** 429
9. Bu L, Sun M, Zhang D, Liu W, Wang Y, Zheng M, Xue S and Yang W 2013 *J. Mater. Chem.* **1** 2028
10. Ooyama Y, Oda Y, Hagiwara Y, Fukuoka H, Miyazaki E, Mizumo T and Ohshita J 2013 *Tetrahedron* **69** 5818
11. Ciorba S, Clennan E L, Mazzucato U and Spalletti A 2012 *J. Lumin.* **131** 1193
12. Lee K-H, Choi C-S and Jeon K-S 2002 *J. Photochem.* **9** 71
13. Yoshino J, Kano N and Kawashima T 2009 *J. Org. Chem.* **74** 7496
14. Zhu Y-C, He D-H and Yang Z-R 2009 *Spectrochim. Acta A* **72** 417
15. Shirai K, Matsuoka M and Fukunishi K 2000 *Dyes Pigm.* **47** 107
16. Wrighton M S, Ginley D S and Morse D L 1974 *J. Phys. Chem.* **78** 2229
17. Refiker H and Icil H 2011 *Turk. J. Chem.* **35** 847
18. Ruanwas P, Chantrapromma S and Fun H-K 2012 *Acta Crystallogr.* **E68** o2155
19. Janiak C 2000 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3885

# สารฟลูออเรสเซนซ์สถานะของแข็งชนิดใหม่ในระบบ Push-Pull $\pi$ -conjugated: การสังเคราะห์ การปรับเปลี่ยนสีฟลูออเรสเซนซ์ และการคงตัวต่อความร้อน

## Novel Push-Pull $\pi$ -conjugated Molecules for Solid State Fluorescence: Synthesis, Fluorescence Color Tuning and Thermal Stability

สุชาดา จันทรพรหมมา<sup>1</sup> ภูมิศักดิ์ เรือนาวาส<sup>1</sup> และ ณวงศ์ บุนนาค<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

email: suchada.c@psu.ac.th

<sup>2</sup>สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์พื้นฐาน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ อำเภอเมือง จังหวัดสงขลา 90000

email: nawongb@yahoo.com

### บทคัดย่อ

ทำการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ azastilbenes ที่มีหมู่แทนที่ (R) บนวงแหวนที่แตกต่างกันจำนวน 11 สาร โดย R = 4-OH (1), 4-OCH<sub>3</sub> (2), 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (3), 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4), 4-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (5), 2-OH (6), 2-OCH<sub>3</sub> (7), 2,3-OH (8), 3,4-OH (9), 2,3-OCH<sub>3</sub> (10) และ 3,4-OCH<sub>3</sub> (11) หาโครงสร้างด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี ได้แก่ <sup>1</sup>H NMR, UV-Vis และ FT-IR และศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งของสารพบว่า สาร 1-5 และ 10-11 แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร โดยสารเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเจดสีที่แตกต่างกัน คือสาร 1 (สีน้ำเงิน) สาร 2 (สีฟ้า) สาร 3, 11 (สีเขียว) สาร 4, 10 (สีเหลือง) และ สาร 5 (สีส้ม) โดยมีค่า solid state fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) อยู่ในช่วง 0.05-0.84 และพบว่าหมู่แทนที่บนวงแหวนมีผลต่อสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสาร และสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่เป็นเอมีนจะแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ได้ดีกว่าสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่แอลคอกซี

**คำสำคัญ:** เอซาสติลเบน ฟลูออเรสเซนซ์ ของแข็ง สารสังเคราะห์

### Abstract

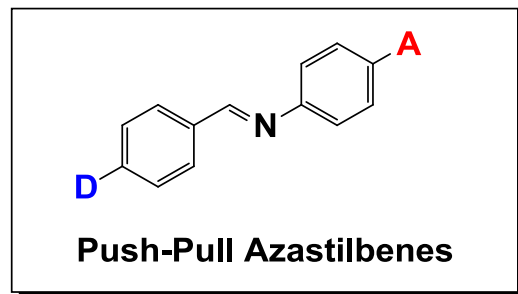
Eleven push-pull (*E*)-4-sulfonic-substituted-azastilbene derivatives [R = 4-OH (1), 4-OCH<sub>3</sub> (2), 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (3), 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4), 4-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (5), 2-OH (6), 2-OCH<sub>3</sub> (7), 2,3-OH (8), 3,4-OH (9), 2,3-OCH<sub>3</sub> (10) and 3,4-OCH<sub>3</sub> (11)] have been synthesized and characterized by <sup>1</sup>H NMR, UV-Vis and FT-IR spectroscopy. Compounds 1-5 and 10-11 possess solid state fluorescence in five different fluorescence colors ranging from blue to orange when were excited at 400 nm in which 1 (blue), 2 (bright-blue), 3 and 11 (green), 4 and 10 (yellow) and 5 (orange). Solid state fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) of the compounds are in the range of 0.05-0.84. The electron donating substituent on an aromatic moiety affects their fluorescent properties. The derivatives containing amine substituents exhibit stronger fluorescence compared with the derivatives with alkoxy substituents.

Keyword: azastilbene, fluorescence, push-pull, solid state, synthesis

## 1. บทนำ

จากการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอย่างรวดเร็วทำให้มีการค้นคว้าและพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ๆ เพื่อนำไปใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายรวมถึงวัสดุเชิงแสง (optical materials) ซึ่งวัสดุเปลี่ยนสีที่เกิดจากแสง (photochromism) เป็นวัสดุที่น่าสนใจในการพัฒนาโดยเฉพาะอย่างยิ่งการเปล่งแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) เนื่องจากเป็นแสงที่สามารถสังเกตได้ชัดด้วยตาเปล่า ดังนั้นสารสังเคราะห์ที่สามารถแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์จึงได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสารเหล่านี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย เช่น ใช้เป็นสีย้อมฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent dye) สารวาวแสงในหลอดฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent tube) ตัวตรวจวัด pH (fluorescent pH sensor) ตัวตรวจวัดโลหะฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent metal sensor) และประยุกต์ใช้ในเลนส์เปลี่ยนสีเพื่อกรองแสง เป็นต้น ผู้วิจัยจึงสนใจและได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์สารอนุพันธ์ azastilbenes ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบ D- $\pi$ -A (รูปที่ 1) เพื่อค้นหาสารที่แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง และจากการศึกษาสามารถพบสารที่ให้สีฟลูออเรสเซนซ์ที่แตกต่างกัน

### D- $\pi$ -A system



D = N- or O-alkyl group

A = -SO<sub>3</sub>H

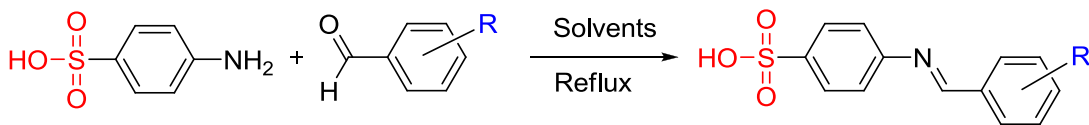
รูปที่ 1 โครงสร้างของ push-pull azastilbenes

## 2. วัตถุประสงค์

- เพื่อหาสารฟลูออเรสเซนซ์สถานะของแข็งในระบบ push-pull  $\pi$ -conjugated ของสารอนุพันธ์ azastilbenes
- เพื่อศึกษาผลของหมู่แทนที่ในส่วน of electron donor (D) ต่อสมบัติการเปล่งสีฟลูออเรสเซนซ์ของสาร
- เพื่อศึกษาการคงตัวต่อความร้อนของสารฟลูออเรสเซนซ์สถานะของแข็ง

## 3. วิธีดำเนินการวิจัย

- สังเคราะห์สารอนุพันธ์ azastilbenes 1-11 ตาม Scheme 1 และทำการหาโครงสร้างสารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ <sup>1</sup>H NMR, UV-Vis และ FT-IR
- ศึกษาสมบัติการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสารในสถานะของแข็งของสารอนุพันธ์ azastilbenes 1-11 และหา quantum yield ( $\Phi_f$ ) ของสาร
- ศึกษาสภาพการคงตัวต่อความร้อนของสารอนุพันธ์ azastilbenes ที่มีสมบัติเชิงแสงที่น่าสนใจด้วยเทคนิค TGA



- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| <b>1</b> : R = 4-OH   | <b>6</b> : R = 2-OH                  |
| <b>2</b> : R = 4-OCH <sub>3</sub>                                 | <b>7</b> : R = 2-OCH <sub>3</sub>    |
| <b>3</b> : R = 4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | <b>8</b> : R = 2,3-OH                |
| <b>4</b> : R = 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | <b>9</b> : R = 3,4-OH                |
| <b>5</b> : R = 4-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <b>10</b> : R = 2,3-OCH <sub>3</sub> |
|   | <b>11</b> : R = 3,4-OCH <sub>3</sub> |

Scheme 1 การสังเคราะห์อนุพันธ์ azastilbenes 1-11

#### 4. ผลการวิจัย

ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ azastilbenes (1-11) และจากการหาโครงสร้างสารด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี ได้แก่ <sup>1</sup>H NMR, UV-Vis และ FT-IR ได้ผลดังนี้

##### (E)-4-sulfonic-4'-hydroxyazastilbene (1)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> (nm): 249, 418, FT-IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>): 3430 (O-H stretching), 3008 (Ar-H stretching), 1666 (C=N stretching), 1379 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS) δ (ppm): 9.79 (s, 1H), 7.76 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 8.4 Hz, 2H)

##### (E)-4-sulfonic-4'-methoxyazastilbene (2)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> (nm): 285, 410, FT-IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>): 3397 (O-H stretching), 2965 (Ar-H stretching), 1671 (C=N stretching), 1348 (S=O stretching), 1004 (C-O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS) δ (ppm): 9.87 (s, 1H), 7.88 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H)

##### (E)-4-sulfonic-4'-ethoxyazastilbene (3)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> (nm): 275, 434, FT-IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>): 3403 (O-H stretching), 2987 (Ar-H stretching), 1654 (C=N stretching), 1368 (S=O stretching), 1140 (C-O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS) δ (ppm): 9.86 (s, 1H), 7.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.7 Hz), 7.11 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.15 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 1.36 (t, J = 6.9 Hz, 3H)

##### (E)-4-sulfonic-4'-dimethylaminoazastilbene (4)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้ม จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH) λ<sub>max</sub> (nm): 280, 443, FT-IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>): 3435 (O-H stretching), 2912 (Ar-H stretching), 1655 (C=N stretching), 1371 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS) δ (ppm): 9.67 (s, 1H), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.04 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.05 (s, 6H)

(E)-4-sulfonic-4'-diethylaminoazastilbene (5)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้ม จุดหลอมเหลว 267-268 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 286, 461, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3414 (O-H stretching), 2977 (Ar-H stretching), 1654 (C=N stretching), 1346 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$  (ppm): 9.63 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H) and 6.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.44 (q, *J* = 6.9 Hz, 4H), 1.13 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)

(E)-4-sulfonic-2'-hydroxyazastilbene (6)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 247, 427, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3325 (O-H stretching), 2968 (Ar-H stretching), 1672 (C=N stretching), 1378 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$  (ppm): 10.23 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.24 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.84 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H)

(E)-4-sulfonic-2'-methoxyazastilbene (7)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 276, 413, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3428 (O-H stretching), 3014 (Ar-H stretching), 1668 (C=N stretching), 1368 (S=O stretching), 1012 (C-O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$  (ppm): 10.33 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.21 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.08 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H)

(E)-4-sulfonic-2',3'-dihydroxyazastilbene (8)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 252, 446, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3445 (O-H stretching), 3016 (Ar-H stretching), 1652 (C=N stretching), 1368 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$  (ppm): 10.18 (s, 1H), 7.63 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.64 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H)

(E)-4-sulfonic-3',4'-dihydroxyazastilbene (9)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 278, 429, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3394 (O-H stretching), 2969 (Ar-H stretching), 1652 (C=N stretching), 1376 (S=O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$  (ppm): 9.64 (s, 1H), 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.28 (dd, *J* = 1.6, 7.8 Hz, 1H)

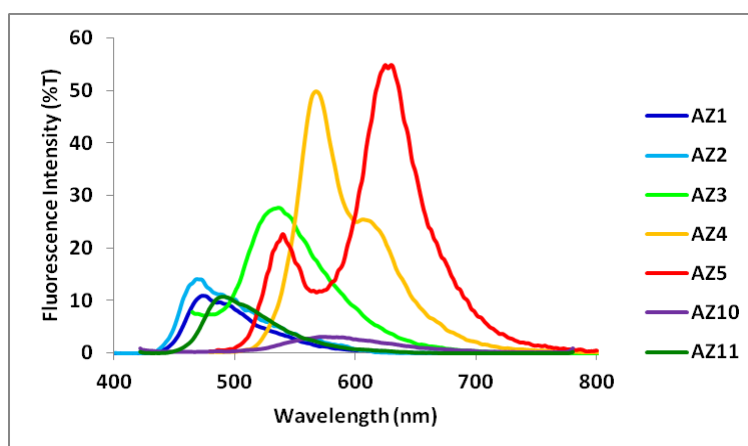
(E)-4-sulfonic-2',3'-dimethoxyazastilbene (10)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\max}$  (nm): 268, 417, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3403 (O-H stretching), 3001 (Ar-H stretching), 1653 (C=N stretching), 1372 (S=O stretching), 1018 (C-O stretching), <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$  (ppm): 10.28 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.19 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 1.6, 7.8 Hz, 1H)

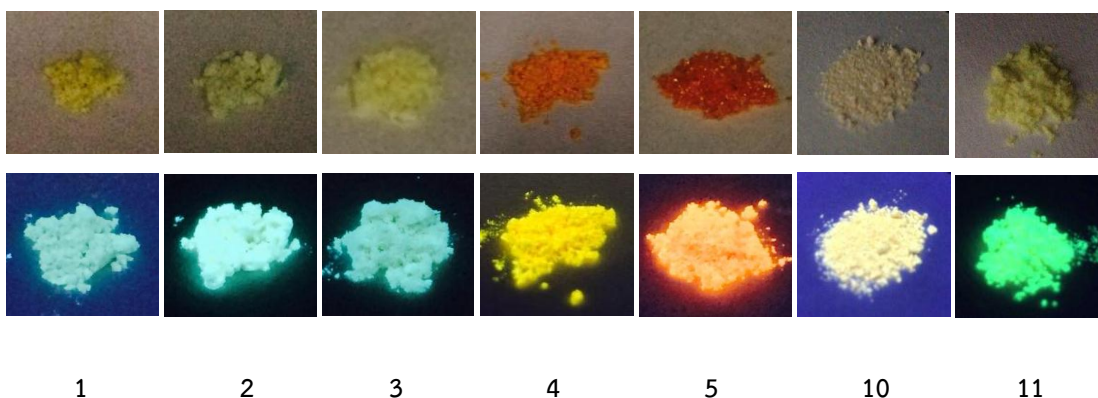
(E)-4-sulfonic-3',4'-dimethoxyazastilbene (**11**)

ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง จุดหลอมเหลว >300 °C, UV-Vis (CH<sub>3</sub>OH)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 254, 428, FT-IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3406 (O-H stretching), 2987 (Ar-H stretching), 1667 (C=N stretching), 1375 (S=O stretching), 1021 (C-O stretching), <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/TMS)  $\delta$  (ppm): 9.82 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.38 (br s, 1H), 6.97 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.26 (dd, *J* = 1.3, 7.8 Hz, 1H)

นำสารอนุพันธ์ azastilbenes ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 11 สาร (**1-11**) ไปศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งพบว่าสาร **1-5** สาร **10** และ สาร **11** แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง โดยมีการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น emission peak ( $\lambda_{\text{em}}$ ) ที่แตกต่างกัน โดยสาร **1-5** สาร **10** และ สาร **11** ให้ค่า  $\lambda_{\text{em}}$  ที่ 474 469 537 568 540,630 575 และ 491 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2 และตารางที่ 1 ซึ่งส่งผลให้สารเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ในสีที่ต่างกัน คือ สาร **1** (สีน้ำเงิน) สาร **2** (สีฟ้า) สาร **3, 11** (สีเขียว) สาร **4, 10** (สีเหลือง) และ สาร **5** (สีแดง) โดยสารมีค่า solid state fluorescence quantum yield ( $\phi_f$ ) อยู่ในช่วง 0.05-0.84 นอกจากนี้ยังพบว่าหมู่แทนที่บนวงแหวนมีผลต่อสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสาร และสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่เป็นเอมีน คือ สาร **4** และ สาร **5** มีค่า  $\phi_f$  ที่สูงกว่าสารอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่แอลคอกซี คือ สาร **1-3** และ สาร **10-11** ส่วนรูปที่ 3 แสดงการเรืองแสงของสารภายใต้แสง day light และ แสง UV



รูปที่ 2 Solid-state fluorescence emission spectra ของสาร **1-5**, **10** และ **11**



รูปที่ 3 Solid-state fluorescence ของสาร **1-5**, **10** และ **11** ภายใต้ day light (บน) และ UV irradiation (ล่าง)

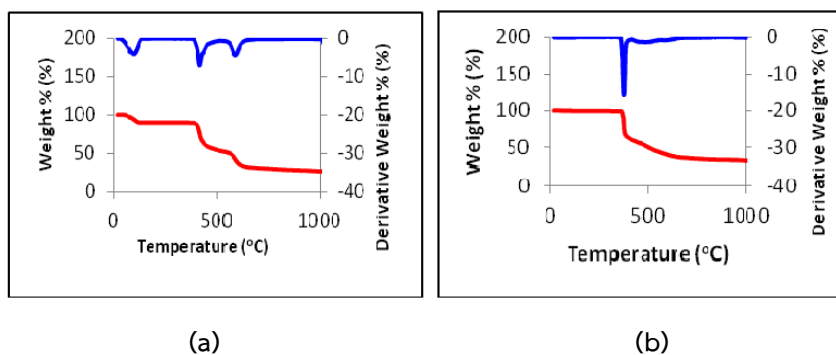


ตารางที่ 1 UV-Vis absorption และ fluorescence emission spectra ของสารอนุพันธ์ azastilbenes 1-5, 10 และ 11

สาร	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Fluorescence intensity	Stokes shift (nm)	Fluorescence colors	$\Phi_f$
1	418	474	10.87	56	blue	0.12
2	410	469	14.08	59	bright-blue	0.18
3	434	537	27.62	103	green	0.32
4	443	568	49.83	125	yellow	0.61
5	461	540, 630*	54.80	169	orange	0.84
10	417	575	3.16	158	yellow	0.05
11	428	491	10.76	63	green	0.12

\* Selected emission wavelength for Stoke shift calculation

พิจารณาจากผลสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสาร ได้นำสาร azastilbenes ที่แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่น่าสนใจ (สาร 4-5) ไปศึกษาสมบัติการคงตัวต่อความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DTA ได้ผลดังรูปที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสาร 4 และ สาร 5 มีความคงตัวต่อความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่สูงมากกว่า 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4 TGA (กราฟเส้นล่าง) และ DTA (กราฟเส้นบน) ของสารอนุพันธ์ azastilbene 4 (a) และ 5 (b)

## 5. สรุปผลและอภิปรายผล

ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ azastilbenes 11 สาร โดยสาร 7 ชนิด คือ สาร 1-5 และ 10-11 แสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็ง โดยสิ่งที่น่าสนใจ คือ เมื่อมีการเปลี่ยนหมู่แทนที่โดยมีหมู่ให้อิเล็กตรอน (D) ที่แตกต่างกันสารสามารถให้สีฟลูออเรสเซนซ์ในเฉดสีที่แตกต่างกันได้ถึง 5 เฉดสี คือ สาร 1 ให้แสงสีฟ้า สาร 2 ให้แสงสีฟ้า สาร 3 และ 11 ให้แสงสีเขียว สาร 4 และ 11 ให้แสงสีเหลือง และ สาร 5 ให้แสงสีส้ม โดยสารที่มีหมู่แทนที่เอมีน (สาร 4-5) เปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความเข้มสูงกว่าสารที่มีหมู่แทนที่อัลคอกซี (สาร 1-3 และ 10-11) และจากผลการศึกษาคงตัวต่อความร้อนพบว่าสาร 4 และ 5 มีสภาพการคงตัวต่อความร้อนจนถึงอุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส และสรุปได้ว่าโครงสร้าง push-pull azastilbenes นี้เป็นโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นโครงสร้างหลักในการออกแบบสารที่มีสมบัติเชิงแสงโดยประยุกต์ให้มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน

## 6. ข้อเสนอแนะ

สารฟลูออเรสเซนซ์ในสถานะของแข็งนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น เป็นอุปกรณ์ตรวจจับแสงยูวี วัสดุเรืองแสง ฟิล์มกรองแสง เม็ดสีเรืองแสงสำหรับผลิตภัณฑ์พลาสติก สิ่งทอ กระดาษ หรือองค์ประกอบเรืองแสงในเครื่องสำอางค์ และ OLED (organic light-emitting diode) เป็นต้น ทั้งนี้ต้องมีการศึกษาวิจัยเพื่อให้ได้ข้อมูลและรายละเอียดเพิ่มเติมของแต่ละการประยุกต์ใช้อีกต่อไป

## 7. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย (สัญญาเลขที่ SCI580911S) และ ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ในการวิจัย

## 8. เอกสารอ้างอิง

- Pumsak Ruanwas, Suchada Chantrapromma and Hoong-Kun Fun (2012) "(E)-4-[4-(Diethylamino)benzylideneammonio]benzenesulfonate" *Acta Crystallogr.* E68, o2155-o2156.
- Pumsak Ruanwas, Nawong Boonak and Suchada Chantrapromma (2015) "Five different colours solid-state fluorescence of azastilbenes: a new push-pull  $\pi$ -conjugated system" *Bull.Mater. Sci.* 38, 791-795.