

การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติทางความร้อน และทางแสง
ของสารประกอบฟลูออรีน-ฟีนโธเอซีน

SYNTHESIS AND STUDY OF THERMAL AND
PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF
FLUORENE-PHENOTHIAZINE COMPOUND

กรกนก มงคลโกชน์
โกเมศ วงละคร
วราภรณ์ แก้วแดง

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2559

การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติทางความร้อน และทางแสง
ของสารประกอบฟลูออรีน-ฟีนโธเอซีน

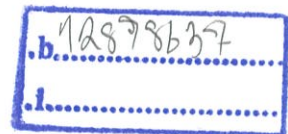
SYNTHESIS AND STUDY OF THERMAL AND
PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF
FLUORENE-PHENOTHIAZINE COMPOUND



T149009

กรกนก มงคลโกชน์
โกเมศ วงละคร
วรารณณ์ แก้วแดง

เลขหมู่.....**149009**
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....**1 8 S.ค. 2560**



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2559

SYNTHESIS AND STUDY OF THERMAL AND
PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF
FLUORENE-PHENOTHIAZINE COMPOUND

KORNKANOK MONGKOLPOCH

KOMET WONGLAKORN

WARAPORN KAEWDANG

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2016

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติทางความร้อน และทางแสงของสารประกอบฟลูออรีน-ฟีนอลเอซีน	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกรรณก มงคลโกชน	รหัสนักศึกษา 56050437
	นายโกเมศ วงละคร	รหัสนักศึกษา 56050446
	นางสาววรรณิ์ แก้วแดง	รหัสนักศึกษา 56050591
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	
ปีการศึกษา	2559	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.การุณย์ สาดอ่อน	

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.ณวสิทธิ์ โชติแสง ประธานกรรมการ	ณวสิทธิ์ โชติแสง
ดร.รัฐวรรณิ์ แดงเงิน กรรมการ	รัฐวรรณิ์ แดงเงิน
ดร.การุณย์ สาดอ่อน กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	การุณย์ สาดอ่อน

ลิขสิทธ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติทางความร้อน และทางแสงของสารประกอบฟลูออรีน-ฟีนโธเอซีน	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกรรณก มงคลโภชน์	รหัสนักศึกษา 56050437
	นายโกเมศ วงละคร	รหัสนักศึกษา 56050446
	นางสาววราภรณ์ แก้วแดง	รหัสนักศึกษา 56050591
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	
ปีการศึกษา	2559	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.การุณย์ สาดอ่อน	

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการออกแบบและสังเคราะห์สารอินทรีย์เรืองแสงที่มีฟลูออรีน-ฟีนโธเอซีน (fluorene-phenothiazine) หรือ F-PTZ เป็นโครงสร้างหลักเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุอินทรีย์ในไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ โดยใช้ปฏิกิริยาที่สำคัญคือ ปฏิกิริยาคุควชูชุกิ-มียาอูระ และยังสามารถศึกษาสมบัติทางความร้อน และทางแสง ของสารอินทรีย์เรืองแสงที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งเมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ในการศึกษาสมบัติทางความร้อน พบว่ามีค่า T_m เท่ากับ $209\text{ }^{\circ}\text{C}$ และมีค่า T_g เท่ากับ $53.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ F-PTZ นั้นมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy พบว่า สารประกอบ F-PTZ ดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 294, 315 และ 350 nm และมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) เท่ากับ 3.13 eV นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติการคายแสงด้วย Fluorescence spectroscopy พบว่า สารดังกล่าวคายแสงที่ความยาวคลื่น 477 nm ซึ่งอยู่ในช่วงแสงสีน้ำเงินแกมเขียว

คำสำคัญ : ฟลูออรีน-ฟีนโธเอซีน, ปฏิกิริยาคุควชูชุกิ-มียาอูระ, ไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์

Title	Synthesis and study of thermal and photophysical properties of fluorene-phenothiazine compound
Students	Miss. Kornkanok Mongkolpoch Student ID 56050437 Mr. Komet Wonglakorn Student ID 56050546 Miss. Waraporn Kaewdang Student ID 56050591
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Academic Year	2016
Advisor	Dr. Karoon Sadorn

Abstract

This special project focused on the design and synthesis of fluorene-phenothiazine (F-PTZ) based luminescent organic molecules for the use as an organic material in organic light emitting diodes by using Suzuki-Miyaura coupling reaction as the key step. In addition, this project included the studies of thermal and optical properties. This component was verified by Differential Scanning Calorimeter (DSC). In this thermal property, It was found that T_m is about 209.0 °C and T_g is 53.7 °C, suggesting that F-PTZ is stable. According to the study of the absorption property by UV-Visible spectroscopy, F-PTZ gives absorption wavelength at 294, 315 and 350 nm. Energy band gap (E_g) of the F-PTZ is 3.13 eV. Furthermore, based on the fluorescence spectroscopic data, F-PTZ exhibited the emission band of F-PTZ exhibits at 477 nm, corresponding to the blue-green light region.

Keywords : Fluorene-Phenothiazine, Suzuki-Miyaura coupling reaction,
Organic light emitting diodes

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องมาจากความกรุณาและความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน และจากหลายหน่วยงาน ข้าพเจ้าจึงขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.การุณย์ สาดอ่อน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษหลัก ที่ได้กรุณาให้ความรู้ ให้คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางอันเป็นประโยชน์ในการทำโครงการพิเศษ ตรวจสอบและแก้ไขโครงการพิเศษจนทำให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ดร.ณวลลิตี โชติแสง และ ดร.รัฐวรรณ แดงเงิน กรรมการสอบโครงการพิเศษ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางอันเป็นประโยชน์ในการทำโครงการพิเศษขึ้นนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.เอกรัฐ เดชศรี ที่กรุณาให้ความรู้ ให้คำปรึกษาในการดำเนินการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลองที่เป็นประโยชน์ในโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.เทียนทอง ทองพันชั่ง ที่ได้กรุณาให้ความอนุเคราะห์สถานที่ อุปกรณ์ และสารเคมี ณ ห้องปฏิบัติการเคมีอินทรีย์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล สำหรับการดำเนินโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา สำหรับการวิเคราะห์ผลข้อมูลทาง UV-Visible, Fluorescence และ FTIR และให้ความรู้อันเป็นประโยชน์ในการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมีที่ให้สถานที่ อุปกรณ์ และสารเคมีในการทำโครงการพิเศษนี้ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกคนที่คอยช่วยเหลือ และให้คำแนะนำด้านเอกสารต่างๆ

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ทุกคนที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดี และให้การสนับสนุน รวมทั้งให้คำปรึกษาในทุกๆเรื่องด้วยดีตลอดมา จนจบการศึกษา

กรกนก มงคลโภชน์

โกเมศ วงละคร

วราภรณ์ แก้วแดง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2.....	3
2.1 ที่มาและความสำคัญของ Organic light emitting diodes (OLEDs).....	3
2.1.1 Electroluminescence	4
2.1.2 โครงสร้างพื้นฐานของจอภาพ OLEDs	4
2.1.3 รูปแบบของจอภาพ OLEDs	5
2.1.4 หลักการทำงานของจอภาพ OLEDs.....	6
2.1.5 ข้อดีของ OLEDs	6
2.1.6 ข้อเสียของ OLEDs	7
2.2 สารประกอบอินทรีย์.....	8
2.2.1 ฟีนโธเอซีน Phenothiazine).....	8
2.2.2 ฟลูออรีน (Fluorene).....	9
2.3 เทคนิคการสกัด (Extraction).....	10
2.4 เทคนิคการแยก (Separation).....	11
2.5 เทคนิคในการวัด	12
2.5.1 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties).....	12
2.5.2 สมบัติทางแสง (Optical Properties).....	13
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 3.....	20

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	20
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	20
3.3 วิธีการทดลอง.....	22
3.3.1 การสังเคราะห์ 10-Methylphenothiazine (14).....	22
3.3.2 การสังเคราะห์ 3-Bromo-10-methylphenothiazine (15).....	23
3.3.3 การสังเคราะห์ 10-methyl-3-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2yl)phenothiazine	24
3.4 การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบสมบัติทางความร้อน และทางแสง.....	25
3.4.1 การเตรียมตัวอย่างในการตรวจวัดโดยใช้ UV-Visible spectrophotometry.....	25
3.4.2 การเตรียมตัวอย่างในการตรวจวัดโดยใช้ Fluorescence spectrophotometry	25
บทที่ 4.....	26
4.1 การสังเคราะห์สารประกอบ fluorene-phenothiazine (F-PTZ).....	26
4.2 การศึกษาสมบัติของสารประกอบ	27
4.2.1 สมบัติทางความร้อน.....	28
4.2.2 สมบัติทางแสง	29
บทที่ 5.....	32
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	32
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	33
เอกสารอ้างอิง	34
ภาคผนวก.....	37
ภาคผนวก ก.....	38
ภาคผนวก ข.....	40
ภาคผนวก ค.....	41

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 แสดงข้อมูลสมบัติทางแสงของ PTZ, fluorene และสารประกอบ F-PTZ.....	30

สารบัญญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบพื้นฐานของจอภาพ OLEDs (แบบที่มีสารอินทรีย์ประกอบ 2 ชั้น)	4
2.2 โครงสร้าง OLEDs แบบชั้นเดียว	5
2.3 โครงสร้าง OLEDs แบบชั้นสองชั้น	5
2.4 โครงสร้าง OLEDs แบบชั้นหลายชั้น	5
2.5 หลักการทำงานของจอภาพ OLED	6
2.6 Phenothiazine	8
2.7 Fluorene	9
2.8 ส่วนประกอบของเครื่อง DSC	12
2.9 ระดับพลังงานเมื่ออิเล็กทรอนิกส์ที่อยู่ภายในโมเลกุลถูกกระตุ้นเมื่อได้รับพลังงานคลื่นแสงในช่วง UV-Visible	14
2.10 แสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนส์	15
4.1 การสังเคราะห์แบบย้อนกลับ (retrosynthesis) ของสารประกอบ F-PTZ	26
4.2 การสังเคราะห์ F-PTZ	27
4.3 แสดงเทอร์โมแกรมของสารประกอบ F-PTZ	28
4.4 แสดงเทอร์โมแกรม glass transition temperature ของสารประกอบ F-PTZ	28
4.5 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PTZ, fluorene และสารประกอบ F-PTZ.....	29
4.6 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของ PTZ, fluorene และสารประกอบ F-PTZ.....	31

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ (Organic light emitting diodes) หรือที่เรียกว่า OLEDs คือ อุปกรณ์เปล่งแสงอินทรีย์[1] เป็นเทคโนโลยีใหม่ que พัฒนาขึ้นด้วยการใช้วัสดุที่สร้างจากสารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) และใช้หลักการกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดภาพ ปัจจุบัน OLEDs เป็นเทคโนโลยีที่กำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก จะเห็นได้ว่ามีการนำเทคโนโลยีไปประยุกต์ใช้ ไม่ว่าจะเป็นโทรทัศน์, สมาร์ทโฟน, แท็บเล็ต ฯลฯ โดย OLEDs มีส่วนประกอบเป็นสารอินทรีย์ที่สามารถเปล่งแสงเมื่อได้รับพลังงานไฟฟ้าเรียกว่ากระบวนการ Electroluminescence โดยสารอินทรีย์ดังกล่าวเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์หรือสารพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่สามารถเปล่งเป็นแสงสีต่าง ๆ และแสงสีที่เปล่งออกมาสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามโครงสร้างของสารอินทรีย์ เมื่อนำมาเข้าขบวนการ จะทำให้เกิดเป็นภาพและสีตามที่เรารต้องการ และนอกจากนี้การที่มีส่วนประกอบเป็นสารอินทรีย์ยังทำให้สมบัติของ OLEDs มีน้ำหนักเบาและบาง สามารถประกอบเข้ากับอุปกรณ์ที่พับงอได้ [2]

การพัฒนาโมเลกุลสารอินทรีย์เรืองแสงที่มีชั้นสารเป็นแผ่นฟิล์มบางขนาดนาโนของสารอินทรีย์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ OLEDs เป็นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งในทางการค้าและทางวิชาการ โดยการที่จะใช้ OLEDs เป็นองค์ประกอบทางเทคโนโลยีในการสร้างอุปกรณ์เปล่งแสง จะต้องมีการที่เรืองแสงสีแดง สารเรืองแสงสีเขียว และสารเรืองแสงสีน้ำเงิน จึงมีการพัฒนาโมเลกุลสารอินทรีย์เรืองแสงกันอย่างต่อเนื่อง [3] ในทางการสังเคราะห์ส่วนใหญ่แล้วจะเลือกใช้โมเลกุลอนุพันธ์ของสาร chromophore ที่มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนและเป็นสารที่มีการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-Visible) เช่น phenothiazine, carbazole และ fluorene เป็นต้น [4]

ทางคณะผู้วิจัยจึงสนใจที่จะออกแบบและสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีสมบัติในการเรืองแสงโดยใช้ อนุพันธ์ของ phenothiazine ร่วมกับอนุพันธ์ของ fluorene เนื่องจาก phenothiazine และ fluorene มีประสิทธิภาพในการเรืองแสงที่ดี ง่ายและราคาไม่แพง [5] ทางผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์โมเลกุลสารอินทรีย์เรืองแสงนี้เพื่อให้ได้สารเรืองแสงที่มีประสิทธิภาพ และเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้กับเทคโนโลยี OLEDs ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อออกแบบและสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์เรืองแสง fluorene-phenothiazine โดยใช้ปฏิกิริยา Suzuki-Miyaura coupling เป็นปฏิกิริยาสำคัญ
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางความร้อน และทางแสงของสารประกอบอินทรีย์เรืองแสงที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์เรืองแสงโดยมีปฏิกิริยาดังนี้
 - 1.3.1.1 การทำปฏิกิริยา methylation ของ phenothiazine
 - 1.3.1.2 การทำปฏิกิริยา bromination ของ 10-methyl-phenothiazine
 - 1.3.1.3 การทำปฏิกิริยา Suzuki-Miyaura coupling ระหว่างอนุพันธ์ bromine ของ phenothiazine และอนุพันธ์กรด boronic ของ fluorene
- 1.3.2 ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสารประกอบอินทรีย์เรืองแสงที่สังเคราะห์ได้ดังต่อไปนี้
 - 1.3.2.1 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย Differential scanning calorimetry
 - 1.3.2.2 การทดสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometry และ Fluorescence spectrophotometry

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถสังเคราะห์โมเลกุลของสารอินทรีย์เรืองแสงจากสารอนุพันธ์ตั้งต้น phenothiazine ร่วมกับสารอนุพันธ์ fluorene ที่มีประสิทธิภาพในการเรืองแสง
- 1.4.2 ข้อมูลจากงานวิจัยสามารถเป็นแนวทางนำไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาการสังเคราะห์ปรับปรุงสมบัติของโมเลกุลสารอินทรีย์เรืองแสงเพื่อให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น
- 1.4.3 ข้อมูลจากงานวิจัยสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเทคโนโลยี OLEDs ได้ในอนาคต

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ที่มาและความสำคัญของ Organic light emitting diodes (OLEDs)

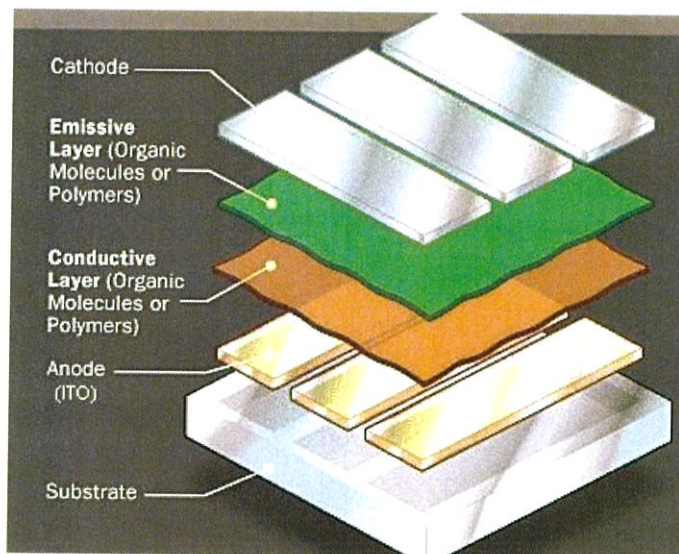
Organic light emitting diodes (OLEDs) คือจอภาพที่มีลักษณะคล้ายแผ่นฟิล์ม ซึ่งมีส่วนประกอบเป็นสารอินทรีย์ที่สามารถเปล่งแสงเองได้เมื่อได้รับพลังงานไฟฟ้า เรียกว่ากระบวนการอิเล็กโทรลูมิเนสเซนส์ (Electroluminescence) โดยที่ไม่ต้องพึ่งพาแสง Backlight และจะไม่มีการเปล่งแสงในบริเวณที่เป็นภาพสีดำ ส่งผลให้สีดำนั้นดำสนิท อีกทั้งยังช่วยประหยัดพลังงานอีกด้วย สำหรับสีของแสงที่ปรากฏออกมาจะขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุลของสารอินทรีย์ในชั้นเปล่งแสง (Emissive layer) ซึ่งในจอ Full Colour OLEDs จะมีสารอินทรีย์ทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ สารอินทรีย์ที่ให้แสงสีแดง, เขียว และน้ำเงิน (RGB) โดยสารทั้ง 3 ชนิดนี้ถูกเคลือบอยู่บน OLEDs เพียงแผ่นเดียวเพื่อให้เกิดสีต่าง ๆ ส่วนความสว่างของแสงที่ปรากฏบนจอภาพจะขึ้นอยู่กับปริมาณของกระแสอิเล็กตรอน หากมีกระแสมากแสงก็จะมี ความสว่างมากขึ้น ซึ่งปกติ OLEDs จะใช้กระแสไฟฟ้าที่ประมาณ 3-10 โวลต์ [2]

เทคโนโลยี OLEDs ได้ถูกคิดค้นขึ้นโดย Eastman Kodak ในช่วงต้นทศวรรษ 2520 จอภาพ OLEDs ชั้นแรกนั้นเป็นงานวิจัยของ Kodak ซึ่งประกอบด้วยด้านหน้าสุดเป็นกระจกที่เคลือบด้วย Indium tin oxide ทำหน้าที่เป็น anode ถัดมาเป็นชั้นของสาร organic ชั้นแรกที่ทำด้วย aromatic diamine ถัดมาเป็นชั้นของ organic ชั้นที่ 2 ที่เป็น metal chelate complex ซึ่งทำหน้าที่ปล่อยแสงออกมา ชั้นสุดท้ายเป็น cathode ที่ทำจาก Magnesium และ Silver สรุปลแล้วจอทั้งหมดมีอยู่ 4 ชั้น มีความหนาเพียง 500 นาโนเมตรเท่านั้น เมื่อผ่านไฟฟ้าขนาด 10 โวลต์เข้าไปหน้าจอ OLEDs รุ่นแรกนี้ จะมีความสว่างคงทนอยู่ได้แค่ 100 Candela ซึ่งเป็นความสว่าง 2 เท่าของจอ LCD พร้อม Backlight แต่ข้อเสียคือความสว่างคงทนอยู่ได้แค่ 100 ชั่วโมงและจะหรือล่งเหลือเพียงครึ่งเดียว นอกจากนี้ยังมีปัญหาในเรื่องการแสดงสีโดยเฉพาะสีน้ำเงิน และในปัจจุบัน OLEDs ได้มีการนำมาใช้กับอุปกรณ์ที่มีหน้าจอขนาดเล็กเช่นโทรศัพท์เคลื่อนที่ PDA และกล้องดิจิทัล ในเดือนมีนาคม 2546 บริษัทได้เปิดตัวกล้องดิจิทัลตัวแรกของโลกที่ใช้หน้าจอแบบ OLEDs ซึ่งในเดือนกันยายน 2547 บริษัท Sony ก็ได้ประกาศเริ่มการผลิตหน้าจอ OLEDs อย่างจริงจังสำหรับผลิตภัณฑ์รุ่น CLIE PEF-VZ90 ของตัวเองสำหรับอุปกรณ์สร้างความบันเทิงส่วนบุคคลแบบพกพา หลายบริษัทได้เริ่มสร้างต้นแบบจอมอนิเตอร์สำหรับคอมพิวเตอร์และทีวีจอใหญ่ในพฤษภาคม 2549 Samsung Electronics ได้ประกาศถึงการพัฒนาทีวีจอแบนพิเศษ ขนาด 40 นิ้วแบบ OLEDs ตัวแรก การวิจัยและพัฒนา OLEDs ได้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและอาจจะทำให้เห็นการนำมาใช้กับจอแสดงผลเหนือหัว (HUD) จอควบคุมในรถยนต์ จอแสดงผลโฆษณาบิลบอร์ดไฟส่องสว่างตามบ้านและในสำนักงาน รวมถึงหน้าจอแบบยืดหยุ่น OLEDs มีอัตรารีเฟรชเร็วกว่า LCD ประมาณ 1,000 เท่า แม้ว่าอุปกรณ์ที่ใช้จอ OLEDs สามารถเปลี่ยน ข้อมูลที่แสดงได้ในเรียลไทม์ แต่การรับรู้การเปลี่ยนแปลงผ่านดวงตามนุษย์ก็ยิ่งเร็วกว่าประมาณ 13 มิลลิวินาที อัตรารีเฟรชดังกล่าวจึงยังไม่ใช่ว่าดีที่สุดสำหรับผลิตภัณฑ์จอแสดงผล มอนิเตอร์ระดับไฮเอนด์หลายตัวในปัจจุบันได้ใช้ ประโยชน์จากหลักการวิศวกรรมขั้นสูง ไม่ว่าจะเป็นเรื่องความละเอียดหรือการใช้อุปกรณ์ประกอบอื่น ๆ เพื่อให้ได้การแสดงผลที่พึงพอใจแก่สายตา มากยิ่งขึ้น [6]

2.1.1 Electroluminescence [7]

Electroluminescence (EL) คือ ปรากฏการณ์ส่องสว่างด้วยการกระตุ้นทางไฟฟ้า เกิดขึ้นเมื่อมีการป้อนไฟฟ้ากระแสสลับเข้าไปยังเส้นลวดหรือแผ่นตัวนำที่เคลือบด้วยสารฟอสฟอรัส (Phosphor) ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้หลุดจากระดับพลังงานชั้นเดิมไปยังระดับพลังงานชั้นที่สูงกว่า เมื่ออิเล็กตรอนตกกลับมายังสถานะเดิมมันจะปล่อยโฟตอน (Photon) จำนวนมากออกมา ทำให้สารที่เคลือบอยู่เกิดการเรืองแสง กระแสไฟฟ้าที่ไหลกลับไปมาเป็นต้นเหตุที่ทำให้เกิดการส่องสว่างที่นานและมากขึ้น แต่ถ้ากระตุ้นด้วยการจ่ายไฟตรง กระบวนการเกิดแสงจะเกิดเพียงทิศทางเดียว เป็นผลให้การขับแสงทำได้เพียงช่วงเวลาสั้น ๆ หยุดเร็ว การเรืองแสงจึงเกิดขึ้นได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับการกระตุ้นด้วยไฟฟ้ากระแสสลับ

2.1.2 โครงสร้างพื้นฐานของจอภาพ OLEDs [6]



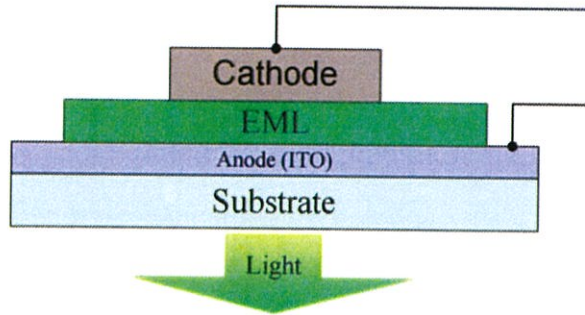
รูปที่ 2.1 องค์ประกอบพื้นฐานของจอภาพ OLEDs (แบบที่มีสารอินทรีย์ประกอบ 2 ชั้น) [6]

โครงสร้างพื้นฐานของจอภาพ OLEDs (แบบที่มีสารอินทรีย์ประกอบ 2 ชั้น) ประกอบด้วย

1. Substrate เป็นชั้นผิวหน้าของจอภาพ อาจทำจากกระจก, พอลิโพลีเอทิลีน หรือพลาสติกใส ซึ่งหากทำจากพอลิโพลีเอทิลีนหรือพลาสติกใสจะทำให้ได้จอภาพที่มีความยืดหยุ่นสูง
2. Anode (ขั้วบวก) ทำด้วยวัสดุโปร่งใส (Indium Tin Oxide; ITO) เป็นตัวทำหน้าที่ดึงกระแสอิเล็กตรอน
3. Organic Layer ทำจากสารประกอบอินทรีย์ หรือพอลิเมอร์ของสารอินทรีย์ โดยถูกแบ่งออกเป็น 2 ชั้นย่อย ๆ ได้แก่
 - Conducting Layer ทำจากโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่เป็นสี ทำหน้าที่ส่ง Hole ของอิเล็กตรอนจาก Anode
 - Emissive Layer ทำจากโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่เป็นสี ทำหน้าที่เคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจาก Cathode โดยชั้นนี้เป็นชั้นที่ทำให้เกิดการเปล่งแสง Cathode (ขั้วลบ) อาจทำด้วยวัสดุโปร่งใสหรือไม่ก็ได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของ OLEDs เป็นตัวทำหน้าที่ปล่อยกระแสอิเล็กตรอน

2.1.3 รูปแบบของจอภาพ OLEDs [8]

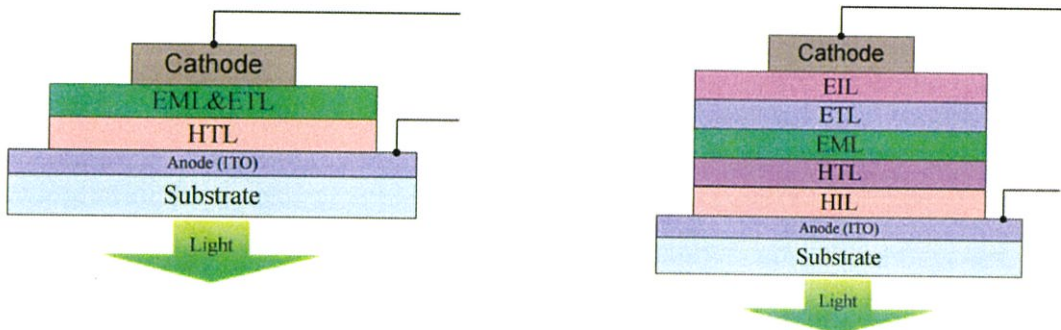
1. OLEDs แบบชั้นเดียว (single layer) ประกอบไปด้วยชั้นเปล่งแสง (Emitting Layer; EML) เพียงชั้นเดียว



รูปที่ 2.2 โครงสร้าง OLEDs แบบชั้นเดียว [8]

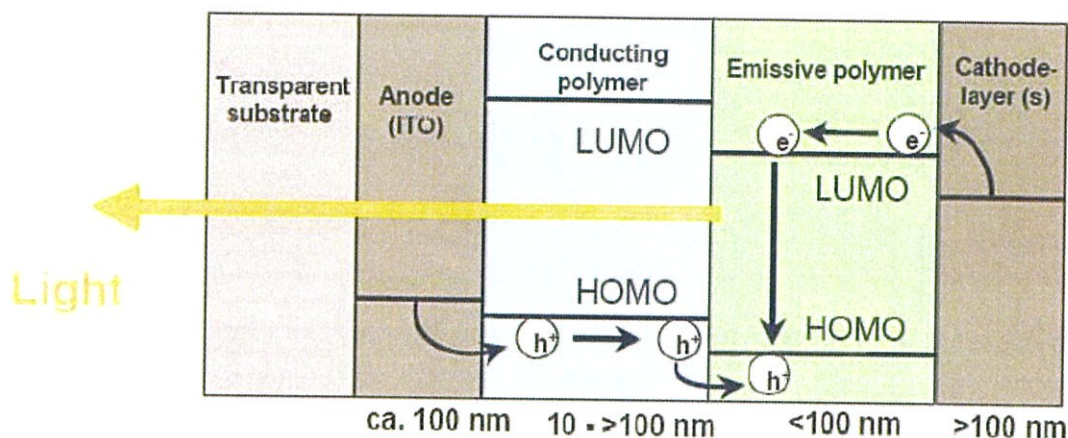
2. OLEDs แบบหลายชั้น (multi-layer) เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของ OLEDs ให้สูงขึ้น โดยทำการเพิ่มชั้นต่าง ๆ เข้าไปคือ ชั้นฉีดโฮล (Hole Injection Layer; HIL), ชั้นส่งผ่านโฮล (Hole Transport Layer; HTL), ชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron Transport Layer; ETL) และชั้นฉีดอิเล็กตรอน (Electron Injection Layer; EIL) โดยการที่มีชั้นสารส่งผ่านโฮล จะทำให้ประสิทธิภาพการเรืองแสงของไดโอดเรืองแสงดีกว่า OLEDs แบบชั้นเดียว เนื่องจาก OLEDs แบบหลายชั้นมีอัตราการใส่ประจุลบและบวกจากอิเล็กโทรดทั้งสองที่สมดุลกัน

สารอินทรีย์ที่นำมาสร้างเป็น OLEDs มีด้วยกันสองชนิด คือ พอลิเมอร์ (polymer) และสารโมเลกุลขนาดเล็ก (monomer) โดยในที่นี้จะขอกกล่าวถึงเฉพาะ OLEDs ที่สร้างจากสารอินทรีย์แบบโมเลกุลขนาดเล็กเท่านั้น



รูปที่ 2.3 โครงสร้าง OLEDs แบบชั้นสองชั้น [8] รูปที่ 2.4 โครงสร้าง OLEDs แบบชั้นหลายชั้น [8]

2.1.4 หลักการทำงานของจอภาพ OLEDs [9]



รูปที่ 2.5 หลักการทำงานของจอภาพ OLEDs [9]

Organic light emitting diodes (OLEDs) เป็นอุปกรณ์ที่มีหลักการง่าย ๆ กล่าวคือเมื่อนำวัสดุที่มีสมบัติเป็นสารเปล่งแสง (Emissive Materials) ซึ่งเป็นโมเลกุลอินทรีย์ (Organic Materials) มาวางไว้ระหว่างขั้วไฟฟ้าบวกและลบ วัสดุเปล่งแสงนี้มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีชั้นของพลังงานสองชนิด ได้แก่ชั้นพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มกับชั้นพลังงานว่างเปล่าที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุ ชั้นพลังงานสองชนิดนี้มีลักษณะที่ไม่เชื่อมต่อกัน โดยชั้นพลังงานที่ว่างเปล่าจะอยู่สูงกว่าชั้นพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ด้วยช่องว่างของพลังงาน (Energy gap) ซึ่งมีขนาดที่เหมาะสม ประจุบวกหรือโฮล (Hole) สามารถวิ่งจากขั้วบวกเข้าไปในชั้นพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ได้ (การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนออกจากชั้นพลังงานนี้ไปสู่ขั้วไฟฟ้าบวกก็เปรียบเสมือนกับการเคลื่อนที่เข้ามาของประจุบวกหรือโฮล) ในขณะที่ประจุลบหรืออิเล็กตรอน จะชอบวิ่งจากขั้วลบเข้าไปยังชั้นพลังงานที่ว่างเปล่านี้ เมื่อผ่านสนามไฟฟ้าเข้าไปที่ขั้วทั้งสอง อิเล็กตรอนจากขั้วลบเข้าไปยังชั้นพลังงานที่ว่างเปล่า ในขณะที่โฮลจะวิ่งจากขั้วบวกเข้าไปยังชั้นพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ จากนั้นประจุลบจะวิ่งลงมาพบกับประจุบวกแล้วรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคโฟตอนหรือแสงนั่นเอง โดยพลังงานของอนุภาคโฟตอนนั้นจะมีค่าเท่ากับ Energy gap ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดสีของแสงที่เปล่งออกมา เช่น สีแดง ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าสีฟ้า เป็นต้น สีของแสงที่เปล่งออกมามีขึ้นอยู่กับการ Energy gap ซึ่งก็จะขึ้นอยู่กับการสมบัติของวัสดุเปล่งแสงอีกที

2.1.5 ข้อดีของ OLEDs [6]

LCD เป็นตัวเลือกของหน้าจอปัจจุบันที่ใช้บนอุปกรณ์ขนาดเล็ก และยังมีนิยมนำมาใช้บนจอทีวีขนาดใหญ่ ขณะที่จอ LED ทั่วไปมักนำมาใช้แสดงผลตั้งแต่ตัวเลขบนนาฬิกาดิจิตอลไปจนถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และจอทีวีในปัจจุบัน แต่ว่า OLEDs ได้ให้ประโยชน์ใช้สอยที่ครอบคลุมทั้ง LCD และ LED หรือมากกว่า อันได้แก่

1. ชั้นพลาสติกชีวภาพของ OLEDs บางกว่า เบากว่า และยืดหยุ่นมากกว่าชั้นผลึกแก้วทั้งใน LED และ LCD

2. เนื่องจากชั้นที่เปล่งแสงของ OLEDs เบากว่าตัวฐานตั้งต้นของ OLEDs จึงสามารถใช้วัสดุที่ยืดหยุ่นแทนวัสดุแข็งได้ ตัวฐานตั้งต้นของ OLEDs อาจเป็นพลาสติกได้มากกว่าที่จะเป็นกระจกที่ใช้กันใน LED และ LCD

3. OLEDs มีความสว่างมากกว่า LED เนื่องจากชั้นชีวภาพของ OLEDs บางกว่ามาก เมื่อเทียบกับชั้นผลึกคริสตัลสังเคราะห์ของ LED ทำให้ชั้นตัวนำและเปล่งแสงของ OLEDs สามารถซ้อนกันหลายชั้นได้ นอกจากนี้ทั้ง LED และ LCD ต่างต้องใช้แก้วเป็นฐานรองรับ รวมถึงแก้วก็ดูดซับแสงไว้บางส่วนอีกด้วย ขณะนี้ OLEDs ไม่จำเป็นต้องใช้แก้ว

4. OLEDs ไม่ต้องใช้ไฟส่องด้านหลังเหมือน LCD ซึ่ง LCD ทำงานด้วยการเลือกพื้นที่ป้องกันแสงส่องผ่านจากไฟส่องด้านหลังเพื่อแสดงภาพให้เห็น ขณะที่ OLEDs สร้างแสงขึ้นได้ด้วยตัวเอง และเนื่องจาก OLEDs ไม่จำเป็นต้องใช้ไฟส่องด้านหลังนี้ จึงใช้พลังงานน้อยกว่า LCD มาก (พลังงานส่วนใหญ่ที่ LCD ใช้หมดไปกับไฟส่องสว่างด้านหลัง) ซึ่งสำคัญอย่างยิ่งโดยเฉพาะกับอุปกรณ์ที่ใช้แบตเตอรี่อย่างเช่นโทรศัพท์เคลื่อนที่

5. OLEDs ผลิตขึ้นมาได้ง่าย และสามารถทำให้มีขนาดใหญ่กว่าได้ โดยมีความปลอดภัยสูง เนื่องจากองค์ประกอบส่วนใหญ่ของ OLEDs เป็นพลาสติก จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปแผ่นซีทบางขนาดใหญ่ได้ ขณะที่ในกรณีของคริสตัลเหลวจะทำได้ยากมาก

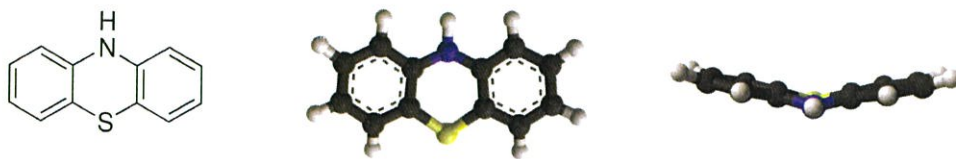
6. OLEDs ให้มุมมองเห็นกว้างได้มากถึง 170 องศา เนื่องจาก LCD ทำงานได้ด้วยการป้องกันแสงด้านหลังลอดผ่าน จึงมีมุมมองเห็นที่แคบกว่า ขณะที่ OLEDs สร้างแสงสว่างได้ด้วยตัวเอง จึงได้มุมมองเห็นกว้างกว่ามาก

2.1.6 ข้อเสียของ OLEDs [6]

1. กระบวนการผลิตในขณะนี้ยังค่อนข้างแพง
2. สารอินทรีย์ที่ใช้ทำ OLEDs จะเสียหายได้ง่ายเมื่อโดนน้ำหรือออกซิเจน

2.2 สารประกอบอินทรีย์

2.2.1 Phenothiazine



รูปที่ 2.6 Phenothiazine [10,29,31]

10*H*-Phenothiazine (PTZ) มีสูตรโมเลกุลคือ $C_{12}H_9NS$ มวลโมเลกุล 199.271 g/mol เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในกลุ่ม thiazine-class ของพวกสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclic compounds) PTZ ถูกค้นพบในปี ค.ศ.1940 ซึ่งอยู่ในยุคปฏิบัติการรักษาต้านจิตเวชและโรคมะเร็ง [11]

Phenothiazine เป็นสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนเป็นจำนวนมาก (electron-rich compound) ซึ่งได้รับอิทธิพลจากทั้งอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจน จึงมีสมบัติ electroluminescence ที่ดี นอกจากนี้โครงสร้างของ phenothiazine ที่ไม่แบนราบ ซึ่งแตกต่างจากโครงสร้างของ carbazole และ fluorene ด้วยโครงสร้างลักษณะเช่นนี้เองทำให้ phenothiazine สามารถป้องกันการซ้อนทับกันของโมเลกุล ที่อาจส่งผลทำให้เกิดกระบวนการ excimer ได้ [5,12,30]

สมบัติทางกายภาพ [11]

1. สีเหลืองแกมเขียว
2. มีลักษณะเป็น rhombic leaflets หรือรูปร่างคล้ายเพชร
3. ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอื่น ๆ ได้แก่ benzene, ether, petroleum ether, chloroform, hot acetic acid, ethanol (slightly) และ mineral oil (slightly)

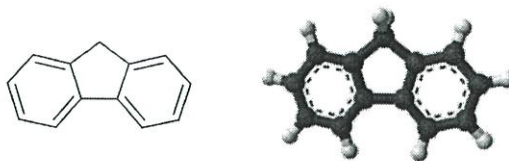
สมบัติทางเคมี [11]

1. จุดหลอมเหลว 185 °C
2. จุดเดือด 371 °C

การใช้ประโยชน์ [11]

1. Phenothiazine ถูกใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารเคมี โดยใช้เป็นตัว stabilizer หรือตัว inhibitor มีนำมาใช้ในช่วงกลางศตวรรษที่ 20 ซึ่งใช้เป็นยาฆ่าแมลง และยาฆ่าหรือขับพยาธิ สำหรับปศุสัตว์และมนุษย์
2. ในการผลิตโมโนเมอร์ มีการใช้ phenothiazine เป็นตัว stabilizer หรือตัว inhibitor เพื่อยืดอายุการเก็บรักษาและอายุของผลิตภัณฑ์ เช่น acryloyl chloride

2.2.2 ฟลูออรีน (Fluorene)



รูปที่ 2.7 Fluorene [13,28]

9H-Fluorene มีสูตรโมเลกุลคือ $C_{13}H_{10}$ และมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 166.223 g/mol เป็นสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน แหล่งที่มาสำคัญของฟลูออรีนคือน้ำมันถ่านหิน แต่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ diphenylmethane โมเลกุลของฟลูออรีน มีลักษณะเกือบเป็นแนวระนาบ แม้ว่าแต่ละวงเบนซีนที่อยู่ด้านข้างมีลักษณะเป็นระนาบร่วมกับคาร์บอนตัวที่ 9 ที่อยู่ตรงกลาง [14]

Fluorene และอนุพันธ์ เป็นสารอินทรีย์ที่ทำให้ได้วัสดุเรืองแสงสีน้ำเงิน มีช่องว่างของระดับพลังงาน (Energy gap) ที่กว้าง และมีประสิทธิภาพในการเรืองแสงเป็นอย่างดี ทำให้เป็นที่สนใจของนักเคมีวัสดุและนักฟิสิกส์ประยุกต์ แต่การทำวัสดุที่มีองค์ประกอบพื้นฐานเป็น fluorene ยังมีข้อเสียบางอย่างที่เกิดจากลักษณะโดยธรรมชาติของตัวมันเอง ยกตัวอย่างเช่น ไม่สามารถย่อยสลายได้โดยปลดกัมมันตรังสี, การเกิดปรากฏการณ์ red-shift จากการคายพลังงาน และอื่น ๆ ทั้งนี้เป็นเพราะเกิดการคอนจูเกต (π - π^* stacking) ของโมเลกุล ทำให้ช่องว่างของออปติคัลเข้าใกล้กันมากขึ้น อธิบายได้ด้วยช่วงความยาวของระบบคอนจูเกตจากแผนภาพโมเลกุลาร์ออปติคัล และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของโมเลกุลที่คล้ายคลึงกัน เพื่อให้ง่ายต่อการทำให้บริสุทธิ์และการระบุสมบัติเฉพาะตัว [5]

สมบัติทางกายภาพ [14]

1. ลักษณะเป็นผลึกสีขาว
2. ระเหิดได้เช่นเดียวกับแนฟทาลีน
3. ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายได้ในเบนซีน และอีเทอร์

สมบัติทางเคมี [14]

1. ความหนาแน่น 1.202 g/mL
2. จุดหลอมเหลว 116-117 °C
3. จุดเดือด 295 °C

การใช้ประโยชน์ [14]

1. ฟลูออรีนเป็นสารตั้งต้นของสารอนุพันธ์ของฟลูออรีนอื่น ๆ เช่น fluorene-9-carboxylic เป็นสารตั้งต้นของการผลิตยา 2-aminofluorene, 3,6-bis-(dimethylamino fluorene) และ 2,7-diiodofluorene เป็นสารตั้งต้นของการผลิตสีย้อมปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟลูออรีนให้ fluorenone ซึ่งเป็นอนุพันธ์ที่มีประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ 9-fluorenylmethyl chloroformate จะใช้ในการผลิต 9-fluorenylmethyl carbamate (Fmoc) ซึ่งเป็นสารป้องกันหมู่เอมีนในการสังเคราะห์เปปไทด์

2. Polyfluorene (คาร์บอนตัวที่ 7 ของหน่วยหนึ่งสร้างพันธะกับคาร์บอนตัวที่ 2 ของหน่วยถัดไป โดยแทนที่ไฮโดรเจนสองอะตอม) ใช้เป็นสื่อกระแสไฟฟ้าและสารเรืองแสงทางไฟฟ้า และได้รับการศึกษามากสำหรับใช้เป็น luminophore ในไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์

2.3 เทคนิคการสกัด [15]

การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)

การสกัดด้วยตัวทำละลาย เป็นวิธีการแยกสารทางพื้นฐาน เพื่อจะนำไปสู่ความเข้าใจการแยกสารทางเทคนิคโครมาโทกราฟี (Chromatography) เพราะอาศัยหลักเดียวกันคือ การกระจาย (distribution) ของตัวถูกละลายในระหว่างวัฏภาค (phase) ของตัวทำละลายที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน

ถ้านำตัวถูกละลายมาเขย่าในตัวทำละลายสองชนิดที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน ตัวถูกละลายจะละลายในตัวทำละลายทั้งสองชนิดมากน้อยต่างกัน ขึ้นอยู่กับการละลายในตัวทำละลายนั้น เมื่อปล่อยให้มันตั้งไว้จนเกิดภาวะสมดุล ตัวทำละลายทั้งสองจะแยกเป็นสองชั้น เมื่อนำชั้นของตัวทำละลายทั้งสองมาหาความเข้มข้นของตัวถูกละลาย จะพบว่าไม่ว่าปริมาณเริ่มแรกของตัวถูกละลายจะเป็นเท่าไรก็ตาม อัตราส่วนของความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายทั้งสองชนิดนั้นจะมีค่าคงที่เสมอ ถ้าอุณหภูมิในการทดลองคงที่ตลอด

หลักพื้นฐานโดยทั่ว ๆ ไป

สารอินทรีย์ที่เป็นของเหลว ส่วนมากจะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ เมื่อสารอินทรีย์ที่เป็นของเหลวถูกเติมลงไปลงในน้ำ จะเกิดการแยกเป็นสองชั้น ส่วนสารอินทรีย์ที่เป็นของเหลวอาจจะอยู่ตอนบนหรือตอนล่างของน้ำ ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของสารอินทรีย์ที่เป็นของเหลวว่าจะมีค่ามากกว่าหรือน้อยกว่าความหนาแน่นของน้ำ

สมมติว่าสารละลายมีตัวถูกละลาย A และ B ละลายอยู่ นำไปเขย่ากับสารอินทรีย์ที่เป็นของเหลว ซึ่งไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารละลาย จากนั้นตั้งของผสมดังกล่าวให้นิ่ง จนกระทั่งตัวทำละลายสองชนิดแยกออกเป็นสองชั้น ถ้าสารละลายอินทรีย์มีความสามารถที่จะละลายตัวถูกละลายตัวหนึ่งได้มากกว่าน้ำ แสดงว่าตัวถูกละลายจะผ่านจากวัฏภาคของน้ำไปยังวัฏภาคของสารอินทรีย์ เรากล่าวว่า ตัวถูกละลายถูกสกัด ส่วนตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในวัฏภาคของน้ำมากกว่าวัฏภาคของสารอินทรีย์ เรากล่าวว่า ตัวถูกละลายไม่ถูกสกัด การสกัดสารด้วยตัวทำละลายจะทำในกรวยแยก (separatory funnel or separating funnel) ของเหลวที่อยู่ตอนล่างของกรวยแยกสามารถไขออกมาได้ จากนั้นตัวถูกละลายสองชนิด A และ B ก็จะนำมาแยกทางกายภาพต่อไป ถ้าเราต้องการทำให้บริสุทธิ์เราควรจะนำสารที่ได้ไปแยกตัวทำละลายออกมาก่อน อาจจะไประเหย หรือนำไปกลั่นต่อไป

2.4 เทคนิคการแยก (Separation) [16]

โครมาโทกราฟี (Chromatography)

เทคนิคทางโครมาโทกราฟี ที่สามารถทำได้ในห้องปฏิบัติการโดยไม่ต้องอาศัยเครื่องมือราคาแพง และยังมีการใช้งานกันทั่วไป ได้แก่ คอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography) และ ทินแลร์โครมาโทกราฟี (thin-layer chromatography)

1. โครมาโทกราฟีแบบแผ่นบาง (Thin layer chromatography; TLC)

โครมาโทกราฟีแบบแผ่นบาง (TLC) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบสารที่รวดเร็ว สะดวกและราคาไม่แพง นิยมใช้ในการตรวจการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมี ตรวจสอบความบริสุทธิ์ของสารระหว่างกระบวนการแยกสารในขั้นตอนต่างๆ ใช้ในการยืนยันชนิดของสาร และสามารถตรวจหาจำนวนองค์ประกอบในของผสม

หลักการของ TLC นั้น คล้ายคลึงกับคอลัมน์โครมาโทกราฟี จะต่างกันก็เพียงแต่ในกรณีของ TLC วัฏภาคคงที่ (stationary phase) จะถูกเคลือบติดไว้ที่แผ่นกระจก แผ่นอลูมิเนียมหรือแผ่นพลาสติกบาง ๆ สารจะถูกแถมไว้ที่ใกล้ ๆ ปลายด้านหนึ่งของแผ่นโดยใช้หลอดแคปิลลารี จากนั้นจึงนำแผ่นดังกล่าวไปวางลงในภาชนะที่ใส่วัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ไว้ต้น ๆ เมื่อตัวทำละลายถูกดูดซึมขึ้นไปตามตัวดูดซับด้วย capillary action ก็จะทำให้สารตัวอย่างขึ้นไปด้วย จึงเกิดการแยกของสารเกิดขึ้นด้วยหลักการเดียวกับคอลัมน์โครมาโทกราฟี ตัวอย่างเช่น หากใช้ซิลิกาเป็นวัฏภาคคงที่ และใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ สารที่มีขั้วน้อยจะละลายได้ดีในวัฏภาคเคลื่อนที่แต่ถูกดูดซับด้วยวัฏภาคคงที่ได้น้อยจึงเคลื่อนที่ไปได้ดีด้วยระยะที่มากกว่าสารที่มีขั้วสูงซึ่งละลายในวัฏภาคเคลื่อนที่ได้ไม่ดีแต่ดูดซับบนวัฏภาคคงที่ได้ดี

2. คอลัมน์โครมาโทกราฟี (Column chromatography)

คอลัมน์โครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคที่นิยมใช้แยกสารต่าง ๆ มากมายหลายชนิด อาทิ การแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ การแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากปฏิกิริยา เทคนิคนี้สามารถปรับขนาดคอลัมน์ให้เหมาะกับปริมาณสารที่ต้องการแยกได้ โดยมีวัฏภาคคงที่ที่เป็นของแข็ง เช่น ซิลิกาเจล ($\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) บรรจุอยู่ในคอลัมน์ยาว จากนั้นจึงเติมสารผสมที่ต้องการแยกลงไป ด้านบนของคอลัมน์ก่อนที่จะผ่านตัวทำละลายที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ลงไปเพื่อทำให้เกิดการแยก วัฏภาคคงที่ที่มีแรงดึงดูดกับสารชนิดต่างๆ กันด้วยความแรงต่างกัน ซิลิกาเจลมีความมีขั้วสูงจึงมีแรงดึงดูดกับสารที่มีขั้วมาก ๆ ได้แข็งแรงกว่าสารไม่มีขั้ว ดังนั้นตัวทำละลายหรือวัฏภาคเคลื่อนที่จึงจะสารต่างชนิดออกมาไม่พร้อมกัน สารที่ถูกดูดซับไว้ได้ดี (สารมีขั้วสูง ๆ) จะออกมาจากคอลัมน์ที่บรรจุซิลิกาได้ช้ากว่าสารที่ถูกดูดซับได้ไม่ดี (สารมีขั้วต่ำ)

ปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดว่าสารตัวอย่างจะออกมาเร็วหรือช้าอย่างไร และการแยกจะเป็นไปได้ อย่างมีประสิทธิภาพหรือไม่ ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่างสารตัวอย่างกับวัฏภาคคงที่ และการละลายของสารตัวอย่างในวัฏภาคเคลื่อนที่ ดังนั้น ความมีขั้วของสารที่จะแยกและความมีขั้วของตัวทำละลายที่เลือกใช้ (วัฏภาคเคลื่อนที่) จึงมีผลต่อการแยกมาก โดยทั่วไปแล้วพอจะเรียงลำดับความมีขั้วของสารได้ดังนี้ $\text{alkanes} < \text{alkenes} < \text{dienes} < \text{aromatic hydrocarbons} < \text{ethers} < \text{esters} < \text{ketones} < \text{aldehydes} < \text{amines} < \text{phenols} < \text{alcohols}$ และ organic acids ตามปกติสารไม่มีขั้วจะเคลื่อนที่ลงมาอย่างรวดเร็วอย่างไรก็ตามมวลโมเลกุลก็มีผลด้วยเช่นกัน กล่าวคือถ้าสารไม่มีขั้วซึ่งมีมวลโมเลกุลมากจะเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าสารที่ไม่มีขั้วที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า

ตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีเรียงตามลำดับจากมีขั้วน้อยไปมาก ได้แก่ petroleum ether หรือ hexane < cyclohexane < chloroform < carbon disulfide < diethylether < dichloromethane < ethyl acetate < acetone < 2-propanol < ethanol < methanol < acetic acid

ความสามารถในการชะ (eluent strength) จะมีความสัมพันธ์กับสภาพขั้ว โดยลำดับนี้เปลี่ยนแปลงได้ขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ (วัฏภาคคงที่) ตัวทำละลายที่มีขั้วมากจะมีความสามารถในการชะสูงกว่าตัวทำละลายที่มีขั้วน้อยเมื่อตัวดูดซับเป็นสารมีขั้วเช่นซิลิกาเจล แต่จะมีความสามารถในการชะต่ำ กว่าตัวทำละลายที่มีขั้วน้อยเมื่อตัวดูดซับเป็นสารไม่มีขั้ว เช่น ถ่านกัมมันต์หรือซิลิกาเจลที่ถูกเคลือบผิวด้วยหมู่ไฮโดรคาร์บอนหรือหมู่ไซเลน

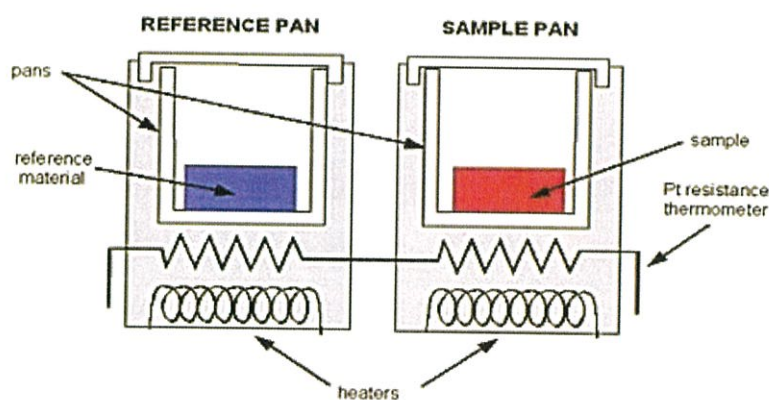
2.5 เทคนิคในการวัด

ตรวจวัดสมบัติทางความร้อน และทางแสง

2.5.1 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties) [17]

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter; DSC) เป็นแคลอริมิเตอร์ (calorimeter) ซึ่งใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่าง ที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิ ในบรรยากาศที่ถูกควบคุม

หลักพื้นฐานของ DSC คือ นำเอา 2 ถาด คือถาดที่บรรจุสารตัวอย่าง (sample pan) และถาดอ้างอิง (reference pan) ซึ่งเป็นถาดเปล่าวางอยู่ข้างกัน โดยวางอยู่บนอุปกรณ์ให้ความร้อน (heater) ชนิดเดียวกัน เมื่อเริ่มการทดลองอุปกรณ์ให้ความร้อน จะเริ่มให้ความร้อนแก่ถาดทั้งสอง โดยเครื่อง DSC จะควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ (เช่น $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) โดยจะควบคุมให้ความร้อนถาดทั้งสองที่วางแยกกัน ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อนที่เท่ากันตลอดทั้งการทดลอง หลังการให้ความร้อน



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเครื่อง DSC [17]

อุณหภูมิของถาดทั้งสองจะเพิ่มด้วยอัตราที่ไม่เท่ากัน เนื่องจาก sample pan มีตัวอย่างอยู่ข้างใน แต่ reference pan ไม่มีสารตัวอย่างอยู่ข้างในทำให้ sample pan มีสารในปริมาณที่มากกว่า reference pan นั้นหมายความว่า furnace ต้องให้ความร้อน sample pan มากกว่าที่ให้ reference pan เพื่อที่จะคงอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้เท่ากัน ดังนั้น furnace ที่อยู่ใต้ sample pan จะต้องทำงานหนักกว่า furnace ที่อยู่ใต้ reference pan คือมันต้องให้ความร้อนมากกว่า และการวัดความแตกต่างของปริมาณความร้อนจาก furnace ทั้งสองนี้ คือหน้าที่หลักของเครื่อง DSC และเพื่อให้เห็นภาพได้ง่าย เราจะสร้างกราฟ โดยมีแกน X เป็นค่าของอุณหภูมิ และแกน Y เป็นค่าของความแตกต่างของปริมาณความร้อนของ furnace ทั้งสอง ณ อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง

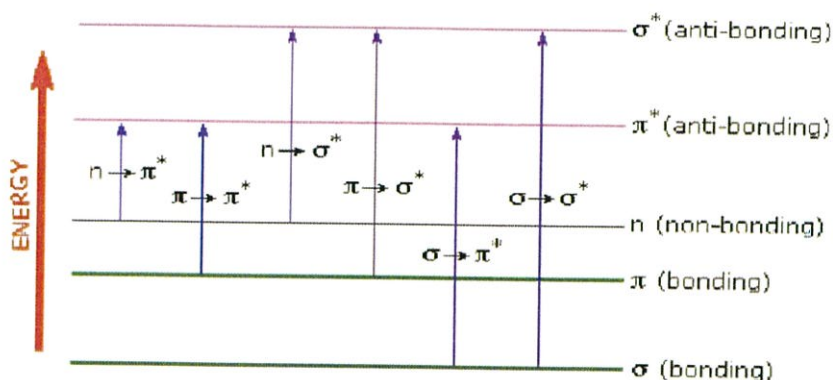
DSC เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ตั้งแต่ในอุตสาหกรรมเคมี พลาสติก อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ อากาศยาน ไปจนถึงอาหารและยา โดยถูกนำไปประยุกต์ใช้ ทั้งสำหรับการวิเคราะห์คุณภาพผลิตภัณฑ์ และสำหรับงานวิจัย ตัวอย่างของข้อมูลที่สามารถวัดได้จากการใช้เครื่อง DSC เช่น melting point (จุดหลอมเหลว) Glass Transition Temperature (T_g ; อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว) oxidation stability (ความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน) reaction kinetics (จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา) หรือ purity (ความบริสุทธิ์)

2.5.2 สมบัติทางแสง (Optical Properties)

2.5.2.1 การวิเคราะห์โดยใช้ UV-Visible spectrophotometer โดยหลักการแล้ว โมเลกุลของสารอินทรีย์ซึ่งมีโครโมฟอร์ (chromophore) สามารถให้สเปกตรัมที่เกิดจากการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible ได้ สเปกตรัมนี้แสดงสมบัติโดยเฉพาะของสารนั้น ๆ อาจนำไปใช้ในการวิเคราะห์สารที่บริสุทธิ์ได้โดยการเปรียบเทียบ λ_{max} และ ϵ_{max} อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์โดยศึกษาจาก UV-Visible ค่อนข้างจะจำกัด เพราะลักษณะของสเปกตรัมที่ได้นั้นกว้างขวางมากและขาดรายละเอียด จึงทำให้สามารถวิเคราะห์ได้แต่เพียงคร่าว ๆ เท่านั้น จริง ๆ แล้วควรจะต้องใช้เทคนิคการวิเคราะห์อื่นเข้าช่วยด้วย เช่น IR, NMR หรือ mass spectroscopy จะทำให้การวิเคราะห์นั้นถูกต้องขึ้น แต่จะต้องไม่ลืมว่าสารเจือปนที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสง อาจทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาดได้ [18]

สารที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ต้องมีสมบัติดูดกลืนแสงได้ เช่น สารประกอบอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ ซึ่งสารประกอบดังกล่าวมักเป็นสารที่เรียกว่า “Chromophores” เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว คือ มีหมู่ $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $N=O$, $C-X$ ($X=Br, I$), Benzene ring และมี Lone pair electron เป็นต้น [18]

การวิเคราะห์โดยใช้ UV-Visible spectrophotometer จะอาศัยหลักการพื้นฐาน คือเมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานคลื่นแสงในช่วง UV-Visible อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในโมเลกุล จะถูกกระตุ้นให้มีระดับพลังงานที่สูงขึ้น [19]



รูปที่ 2.9 ระดับพลังงานเมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ภายในโมเลกุลถูกกระตุ้นเมื่อได้รับพลังงานคลื่นแสงในช่วง UV-Visible [19]

เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างได้รับพลังงานในช่วงคลื่นแสงที่ match กับ electronic transition ของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุล พลังงานจะถูกดูดกลืน และอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในโมเลกุล จะมี higher energy orbital เครื่อง spectrophotometer จะบันทึกความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนแสง และปริมาณการดูดกลืนแสงในแต่ละความยาวคลื่น [19]

หลักการการทำงานของเครื่อง UV-Visible spectrophotometer [20]

UV-Visible Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 nm โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการระบุชนิดและปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

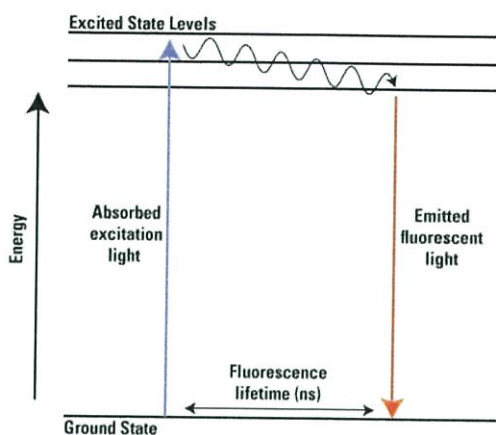
การประยุกต์ใช้งาน [20]

ส่วนใหญ่จะใช้วิเคราะห์สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่าง ๆ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวที่ดี และใช้กันอย่างแพร่หลาย

ลักษณะตัวอย่างที่ทำการทดสอบ : ตัวอย่างเป็นของเหลวใส ทั้งที่มีสีและไม่มีสี [20]

2.5.2.2 การวิเคราะห์โดยใช้ Spectrofluorometer [21] เทคนิคนี้จะวัดการคายแสงที่เรียกว่า ฟลูออเรสเซนส์ของสาร ซึ่งมีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ต่อโมเลกุลที่จะวิเคราะห์ ดังนั้นเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ จะเหมาะต่อการวิเคราะห์โมเลกุลบางประเภทเท่านั้น แต่จะมีความจำเพาะต่อโมเลกุลที่จะวิเคราะห์มาก เพราะเทคนิคนี้ต้องมีการเลือกทั้งความยาวคลื่น (λ_{ex}) สำหรับการกระตุ้นอิเล็กตรอน และเลือกวัดฟลูออเรสเซนส์ที่ออกมาอีกความยาวคลื่นหนึ่ง (λ_{em}) ของแต่ละโมเลกุลให้เหมาะสม ดังนั้นโมเลกุลอื่นที่ถูกกระตุ้นและเกิดฟลูออเรสเซนส์ที่คนละความยาวคลื่นก็จะไม่รบกวน โดยกระบวนการเปล่งแสงที่เกิดจากอะตอมหรือโมเลกุลจะถูกกระตุ้นโดยการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วกลับสู่สถานะพื้นโดยปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของโฟตอน ถ้ากระบวนการ

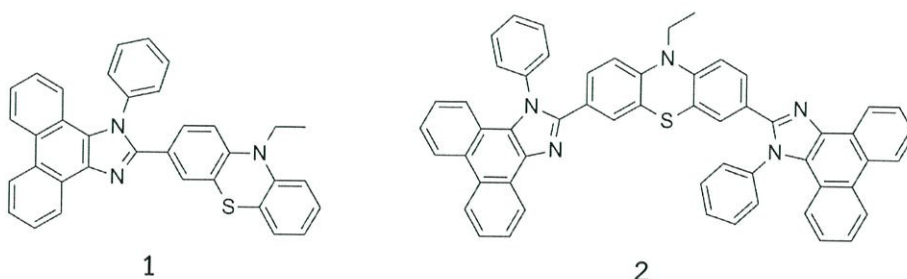
เปล่งแสงเกิดขึ้นเกือบทันที โดยใช้เวลา 10^{-5} วินาที หรือน้อยกว่าเรียกว่า การวาวแสงหรือฟลูออเรสเซนส์ (Fluorescence) กระบวนการกระตุ้น (Excitation) เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (Excitation state) และจะมีกลไกที่จะต้องลดพลังงานที่มากเกินไปลงมาสู่สถานะพื้น (Ground state) อธิบายได้ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนส์ [21]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

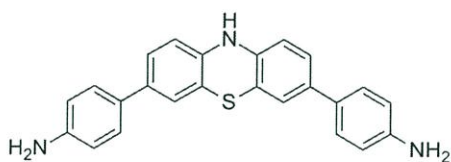
2.6.1 Zhan, Y และคณะได้สังเคราะห์โมเลกุลของ phenothiazine ขึ้นมาใหม่ 2 โมเลกุล โดยมี phenanthroimidazole เป็นหมู่แทนที่ได้แก่ 10-Ethyl-3-(1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)-10H-phenothiazine **1** และ 10-Ethyl-3,7-bis(1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)-10H-phenothiazine **2** ที่ให้การคายแสงฟลูออเรสเซนส์ ทั้งในรูปของสารละลายและของแข็ง ยิ่งไปกว่านั้น โมเลกุลของ phenanthroimidazoles ยังแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงทางแสงที่เรียกว่า reversible piezofluorochromism จากตัวอย่างของผลึก mono-phenothiazinyl ที่ให้การคายแสงสีฟ้า และสามารถเปลี่ยนเป็นสีเขียวหากทำการบิดให้เป็นผง การคายแสงของฟลูออเรสเซนส์ ในลักษณะเช่นนี้ จะเกิดขึ้นเมื่อผิวสัมผัสของของสารที่เป็นผงนั้นได้รับไอของสารอินทรีย์หรือความร้อน และจากรูปแบบทาง XRD ยังชี้ให้เห็นว่าการเกิด reversible piezofluoro chromism เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างระหว่างผลึกกับอสัณฐาน ซึ่งโครงสร้างทาง X-ray ของผลึก monophenothiazinyl ทำให้เห็นถึงโครงสร้างที่บิดงอและมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง C-H ที่เรียกว่า π -interactions อยู่ อันเป็นผลทำให้เกิดการยึดเกาะกันแบบหลวม ๆ ภายในโครงสร้างของผลึก ซึ่งเป็นที่น่าพอใจที่ทำให้เกิด piezofluorochromism ด้วยเหตุผลนี้เองจึงทำให้ได้มีการออกแบบโมเลกุลใหม่ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในในด้านเซ็นเซอร์ และการพิมพ์ [23]



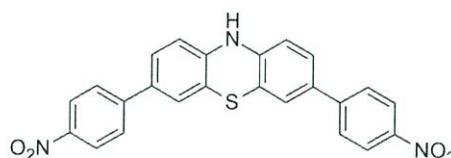
1

2

2.6.2 Tung-Sheng, H และคณะได้ทำการออกแบบการสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยา Suzuki coupling เพื่อเตรียมสารอนุพันธ์โดยใช้ 3,7-di-aryl เป็นหมู่แทนที่ของ 10H-phenothiazine และทำการศึกษาพฤติกรรมทางแสงของอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าสารประกอบ 3,7-Bis(4-aminophenyl) phenothiazine **3** (สารประกอบ 1) ที่มีหมู่แทนที่ คือ aniline ทำหน้าที่เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน สามารถให้รังสีซึ่งนำไปสู่การเกิดเซลล์แสงสว่าง นอกจากนี้สารประกอบ **1** ยังสามารถอยู่ในรูปของอนุภาคนาโนที่ให้การเรืองแสงฟลูออเรสเซนส์ (FON) ได้ในตัวทำละลายที่เป็นกรด อีกทั้งยังสามารถให้การเรืองแสงสีแดงเมื่ออยู่ในตัวทำละลายที่เป็นด่างได้เช่นกัน ยิ่งไปกว่านั้นสารประกอบ **1** สามารถเกิดการออกซิโดไซท์เป็นสารที่มีความเสถียรเข้าใกล้ค่าอินฟราเรด (NIR dye >950 nm) อีกประการหนึ่ง คือการควบคุมสาร 7-Bis(4-nitrophenyl) phenothiazine **4** (สารประกอบ 2) โดยใช้หมู่ดึงอิเล็กตรอนเป็นตัวกำหนด เมื่อทำการเข้าคู่กับ phenothiazine พบว่าผลที่ได้ยังไม่เป็นที่น่าพอใจนักสำหรับการออกแบบโมเลกุลเพื่อให้ได้ NIR dye ที่เป็นไอออนบวก แต่ก็ยังเป็นที่ยอมรับว่า phenothiazine มาใช้ในการผลิต NIR dye ที่มีประจุลบ [24]

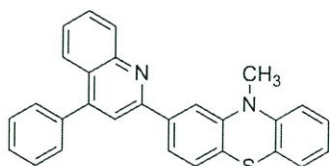


3

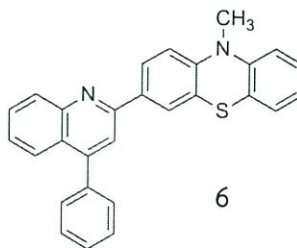


4

2.6.3 Kwon, T.W. และคณะได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเปล่งแสงชนิดใหม่ที่เป็นทั้งตัวให้และรับอิเล็กตรอน อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงเป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นไอโซเมอร์ของโมเลกุล phenothiazine-quinoline โดยโมเลกุลไอโซเมอร์ที่สังเคราะห์ได้คือ 2-(4-phenyl-2-quinolylyl)-10-methylphenothiazine (2PQMPT) **5** และ 3-(4-phenyl-2-quinolylyl)-10-methylphenothiazine (3PQMPT) **6** ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงมากกว่า 85% และพบว่ามีประสิทธิภาพในการแสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์แตกต่างกันมีค่าเท่ากับ 2.4 ในส่วนของค่าความสว่างมีค่า 10,000 ถึง 25,000 cd/m² และค่าประสิทธิภาพในการเปล่งแสงสีเขียวเท่ากับ 3.6-8.7 cd/A โดยได้รับผลมาจากโมเลกุลที่เป็นทั้งตัวให้และรับอิเล็กตรอนดังกล่าว โมเลกุลชนิดใหม่นี้เป็นตัวอย่างที่ดีสำหรับการศึกษาสมบัติโครงสร้างของโมเลกุลที่เป็นทั้งตัวให้และรับอิเล็กตรอน เพื่อใช้ใน OLEDs ต่อไป [25]

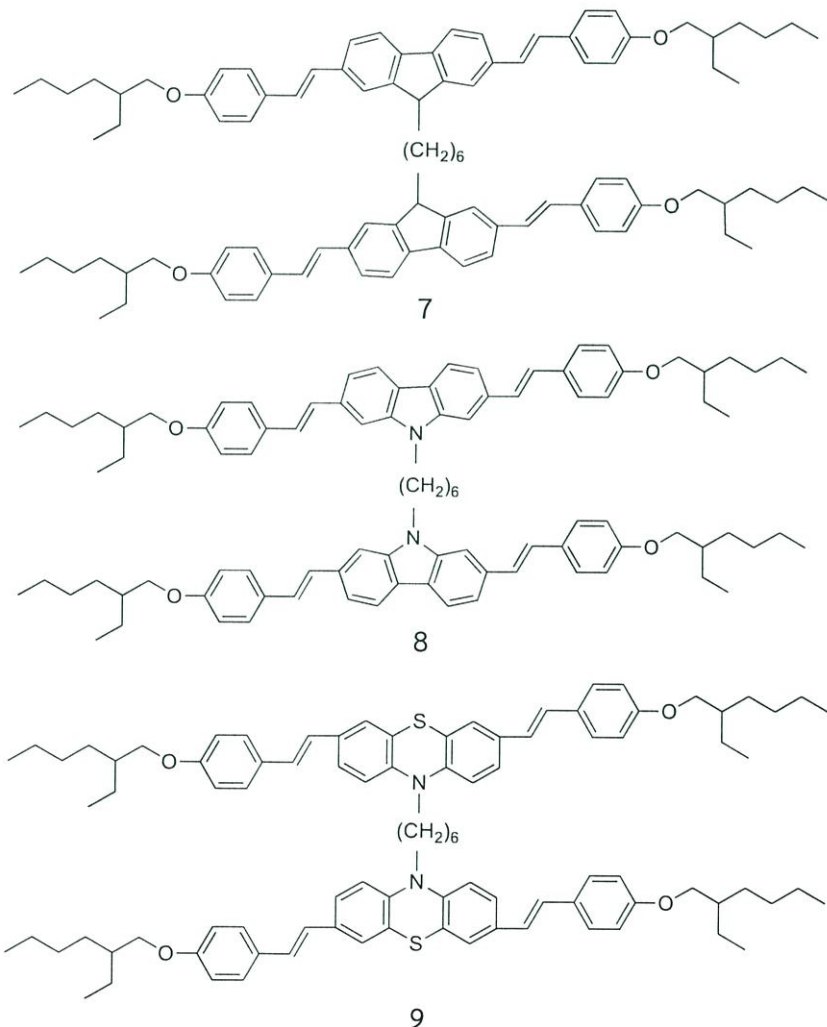


5

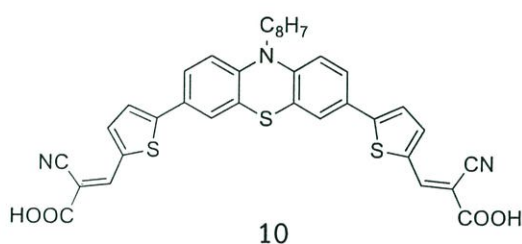


6

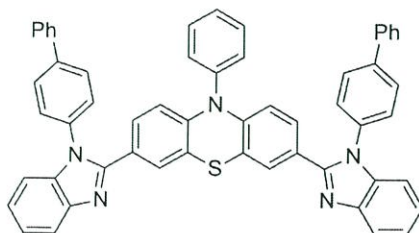
2.6.4 Barberis, P. V. และคณะได้ทำการศึกษาสารโมเลกุลเรืองแสงสีน้ำเงินที่ใช้องค์ประกอบของ fluorene, carbazole และ phenothiazine โดยที่สารโมเลกุลสามชนิดใหม่นี้คือ F 7, C 8, และ P 9 มีความคล้ายคลึงกัน โดยถูกเชื่อมด้วยสะพานสายโซ่ของ hexamethylene และมีองค์ประกอบของหน่วยย่อย fluorene, carbazole และ phenothiazine จะทำการสังเคราะห์ที่ใช้ปฏิกิริยาเฮก (Heck coupling) จากการศึกษาโมเลกุลทั้งสามที่สังเคราะห์ได้นี้พบว่ามีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ และมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง นอกจากนี้ยังมีค่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะต่ำ (T_g) ทั้งสามโมเลกุลนี้มีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ที่ 302-373 นาโนเมตร และมีช่องว่างพลังงานทางแสงอยู่ที่ 2.72-3.01 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยพบว่าสารโมเลกุล F 7 และ C 8 จะมีการปล่อยพลังงานแสงสีน้ำเงินที่มีความยาวคลื่น 428-449 นาโนเมตร ทั้งในรูปของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง ขณะที่สารโมเลกุล P 9 จะมีการปล่อยพลังงานแสงสีน้ำเงิน-เขียวที่มีความยาวคลื่น 489-503 นาโนเมตร และยังให้ค่าทางควอนตัมของพลังงานความเข้มแสง (photoluminescence; PL) ที่ปล่อยออกมาสูงสำหรับสารโมเลกุล F 7 (0.60) ภายใต้ตัวทำละลายที่ใช้คือ THF เมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มบางแล้วจะพบว่าการเคลื่อนสเปกตรัมของค่าพลังงานความเข้มแสงไปในทิศทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้นเล็กน้อย ซึ่งจะเห็นว่าสารโมเลกุลทั้งสามชนิดนี้มีความแตกต่างกันน้อยมาก จึงสรุปได้ว่าสารโมเลกุลทั้งสามชนิดนี้มีสมบัติและลักษณะเฉพาะที่มีความคล้ายคลึงกัน [5]



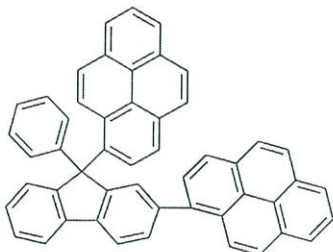
2.6.5 YAN, H. และคณะได้ทำการสังเคราะห์วัสดุทางแสงชนิดดีเอ (D-A type) ชนิดใหม่ที่ใช้ Phenothiazine เป็นสารตั้งต้น เนื่องจาก Phenothiazine เป็นสารที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน จึงถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ (2E,2'E)-3,3'-(5,5'-(10-octyl-10H-phenothiazine-3,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl)bis(2-cyanoacrylic acid) **10** ที่ง่ายต่อการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณสูง และมีประสิทธิภาพดี จากกระบวนการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาไควนอเนกเจล (Knenenagel reaction) นอกจากนี้ยังพบว่าสายโซ่ของอลิฟาติก (Aliphatic chain) และกรดไซยาโนอะซิติก (cyano acetic acid) ช่วยทำให้โมเลกุลขนาดเล็กมีความสามารถในการละลาย อีกทั้งยังช่วยเพิ่มสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งคาดว่าสารประกอบเป้าหมายที่มีการปรับปรุงสมบัติ และมีโครงสร้างชนิดดีเอ (D-A type) นี้ จะถูกนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยี Organic light emitting diodes (OLEDs) ต่อไป [26]



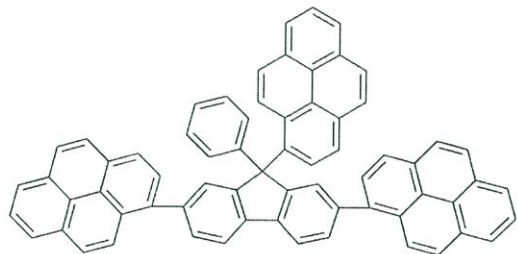
2.6.6 Ahn, S. และคณะได้ทำการสังเคราะห์ ศึกษาคุณลักษณะ และสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลชนิดใหม่ที่เปล่งแสงสีเขียว ซึ่งเป็นทั้งตัวให้และรับอิเล็กตรอน เพื่อให้ได้ OLEDs ในรูปแบบ non-doped โดยสารดังกล่าวคือ 3,7-bis(1-(biphenyl-4-yl)-1H-benzo[d]imidazole-2-yl)-10-phenyl-10H-phenothiazine (PhBBPP) **11** อันประกอบด้วย phenylphenothiazine เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน และ biphenylbenzimidazole เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน คณะผู้วิจัยยังได้ทำการศึกษาสมบัติของสารทั้งสมบัติทางความร้อน สมบัติกายภาพทางแสง และรูปแบบของแถบพลังงาน อีกทั้งยังนำสารมาปรับแต่งให้ใช้ในชั้นเปล่งแสงของอุปกรณ์ OLEDs ในรูปแบบต่าง ๆ โดยรูปแบบที่เหมาะสมที่สุดเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของอุปกรณ์คือ ประกอบด้วย ITO/NPB 40 นาโนเมตร, PhBBPP (**11**) 30 นาโนเมตร, Alq3 10 นาโนเมตร, LiF 1 นาโนเมตร และ Al 100 นาโนเมตร อุปกรณ์จะแสดงประสิทธิภาพเมื่อให้ความต่างศักย์ที่ 3.4 V เข้าไป โดยจะให้ค่าประสิทธิภาพการส่องสว่างเป็น 12.1 cd/A และค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายนอกเป็น 4.0% ที่ 100 cd/m² ด้วยค่าความส่องสว่างสูงสุดเท่ากับ 8200 cd/m² [27]



2.6.7 Tang, C. และคณะได้สังเคราะห์วัสดุ 2 ชนิด ที่มีประสิทธิภาพสูงในการเปล่งแสงสีน้ำเงินโดยมีโครงสร้างหลักเป็น 9-phenyl-9-pyrenylfluorene และประกอบด้วย pyrenes เป็นหมู่แทนที่ (P1,P2) 12, 13 สารประกอบทั้งสองนี้แสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพทางด้านความร้อนและให้การเปล่งแสงสีน้ำเงินเข้ม ทั้งในรูปของสารละลายและสถานะของแข็ง (solid state) แม้ว่าจะถูกหลอมที่อุณหภูมิ 150 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แต่สเปกตรัมของสารที่อยู่ในรูปของแข็งกลับไม่ได้แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนแต่อย่างใด ระดับพลังงานที่สูงของ HOMO นั้น (ประมาณ -5.2 eV) แสดงให้เห็นการพัฒนาความสามารถในการฉีดโฮลและส่งผ่านโฮล (hole-injection/transporting) จะได้ OLEDs สีน้ำเงินสามชั้นของ ITO/TCTA (8 nm)/P2 (30 nm)/BCP (40 nm)/Mg : Ag ซึ่งมีประสิทธิภาพสูง (3.08 cd/A, 1.17 lm/W) ศักย์ไฟฟ้าต่ำ (3.5 V) และความสว่างสูง (19885 cd/m²) ในอากาศโดยรอบ ซึ่งสามารถนำมาเทียบได้กับ OLEDs สีน้ำเงินทั้งแบบ doped และ nondoped ที่มีคุณภาพดีที่สุด ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า วัสดุเหล่านี้จะเป็นสารเปล่งแสงสีน้ำเงินสำหรับ OLEDs ประสิทธิภาพสูง ซึ่งมีโครงสร้างที่ซับซ้อนน้อยกว่า ดังนั้นเราจึงยกให้เห็นเป็นตัวอย่างว่า การใส่ 9-phenyl-9-pyrenyl fluorene เข้าไปในวงแหวนอะโรมาติกขนาดใหญ่ เป็นวิธีใหม่ในการที่จะนำสารเรืองแสง (fluorescent dyes) มาใช้กับวงอะโรมาติกเชิงระนาบ (planar aromatic rings) ที่มีขนาดใหญ่ โดยใช้เป็นสารเปล่งแสงสีน้ำเงินใน OLEDs แบบ non-doped ที่ไม่มีชั้นฉีดโฮล (hole-injection layer) [22]



12



13

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. Acetone บริษัท RCI Labscan; Analytical grade
2. 2-Bromo-9H-fluorene บริษัท SIGMA-ALDRICH; Reagent grade
3. Dichloromethane (CH_2Cl_2) บริษัท RCI Labscan; Analytical grade
4. Dimethyl sulfoxide (DMSO) บริษัท Fisher; Analytical grade
5. Ethanol (EtOH) บริษัท RCI Labscan; Analytical grade
6. Hexane บริษัท RCI Labscan; Analytical grade
7. 10H-phenothiazine บริษัท TCI; Reagent grade
8. Methyl iodide (CH_3I) บริษัท Merck KGaA; Reagent grade
9. N-Bromosuccinimide (NBS) บริษัท SIGMA-ALDRICH; Reagent grade
10. Potassium carbonate (K_2CO_3) บริษัท Fisher Scientific; Reagent grade
11. Potassium Hydroxide (KOH) บริษัท Lab-scan; Reagent grade
12. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) บริษัท SIGMA-ALDRICH; Reagent grade
13. Toluene บริษัท RCI Labscan; Analytical grade
14. Sodium Sulfate Anhydrous (Na_2SO_4) บริษัท Loba Chemie; Analytical grade

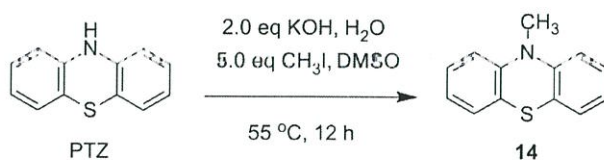
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. SHIMADZU UV-1800 UV Spectrophotometer
2. JASCO FP-6300 Fluorometer
3. SHIMADZU IRTracer-100 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer
4. โถดูดความชื้น (Desiccator)
5. ขวดก้นกลม (Round bottom flasks)
6. ขวดก้นกลมแบบสองคอ (Two-necked round-bottomed flask)
7. ขวดก้นกลมแบบสามคอ (Three-necked round-bottomed flask)
8. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
9. บีกเกอร์ (Beaker)
10. กรวยแยก (Separatory funnel)
11. กรวยแก้ว (Glass funnel)
12. กระจกตวง (Graduated cylinder)
13. คอลัมน์ควบแน่น (Condenser)
14. แก๊สอินเลท (Gas inlet)
15. กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)

16. ขวดแก้วเล็ก (Vial)
17. หลอดคาปิลลารี (Capillary tube)
18. จุกปิดเครื่องแก้ว (Stopper)
19. เซพตัม (Septum)
20. หลอดฉีดยา (Syringe)
21. หลอดหยด (Dropper)
22. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
23. อ่างน้ำมัน (Oil bath)
24. แผ่นพาราฟิน (Paraffin sheet)
25. อลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminium foil)
26. โครมาโทกราฟีแบบแผ่นบาง (Thin layer Chromatography; TLC)
27. กระดาษกรอง (Filter paper)
28. สำลี (Cotton)
29. แท่งกวนคนสาร (Stirring Rod)
30. หลอดทดลอง (Test tube)
31. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hotplate Stirrer) : Heidolph รุ่น MR Hei-Tec
32. เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (Rotary Evaporator) : Büchi รุ่น R-200
33. เครื่องปั๊มสารออกจากคอลัมน์

3.3 วิธีการทดลอง

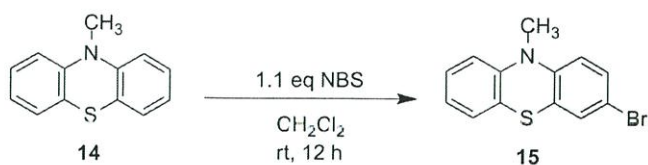
3.3.1 การสังเคราะห์ 10-Methylphenothiazine (14)



ชั่ง 10*H*-phenothiazine 4.0110 กรัม (20.0733 มิลลิโมล) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วละลายด้วย dimethyl sulfoxide (DMSO) 24 มิลลิลิตร จากนั้นเติม methyl iodide 13 มิลลิลิตร และค่อย ๆ หยดสารละลาย potassium hydroxide 2.0713 กรัม (40.1466 มิลลิโมล) ที่ละลายด้วยน้ำกลั่น 4 มิลลิลิตร ปั่นกวนสาร (stirrer) ต่อเนื่องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 55°C จะได้สารละลายสีแดงเข้ม จากนั้นนำสารละลายที่ได้เทลงในกรวยแยกขนาด 300 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร แล้วสกัดด้วย dichloromethane 3 ครั้ง ครั้งละ 60 มิลลิลิตร นำสารละลายในชั้น dichloromethane ที่สกัดได้ทั้ง 3 ครั้งรวมกัน แล้วเติม sodium sulfate anhydrous (Na₂SO₄) จนแน่ใจว่าไม่มีน้ำเหลืออยู่ในสารละลาย ทำการกรอง Na₂SO₄ ออกจากสารละลาย นำสารละลายที่ผ่านการกรองแล้วมาทำการระเหย (evaporated) ด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน (rotary vapor) จากนั้นนำสารละลายส่วนที่เหลือจากการระเหยมาทำการแยกโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (column chromatography) ที่บรรจุด้วยซิลิกาเจล (silica gel) เป็นวัฏภาคคงที่ (stationary phase) จากนั้นชะสารผลิตภัณฑ์ด้วย hexane ที่ใช้เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) เก็บสารผลิตภัณฑ์ที่แยกได้จากคอลัมน์ โดยทำการตรวจเช็คสารผลิตภัณฑ์ได้จากจุดที่สารเคลื่อนที่บนโครมาโทกราฟีแบบแผ่นบาง นำสารละลายที่ได้มาทำการระเหยตัวทำละลายออกจะได้ 10-methyl-phenothiazine (14) ซึ่งเป็นของแข็งสีขาว (4.0349 กรัม, 94% yield)

ของแข็งสีขาว (4.0349 กรัม, 94% yield) ¹H-NMR (acetone-*d*₆, 400 MHz, δ/ppm) : 7.20 (t, 2 H), 7.15-7.13 (m, 2H), 6.97-6.93 (m, 4H), 3.38 (s, 3H). IR (ATR; cm⁻¹) : 3055, 2960, 2879, 2816, 1591, 1566, 1445, 746.

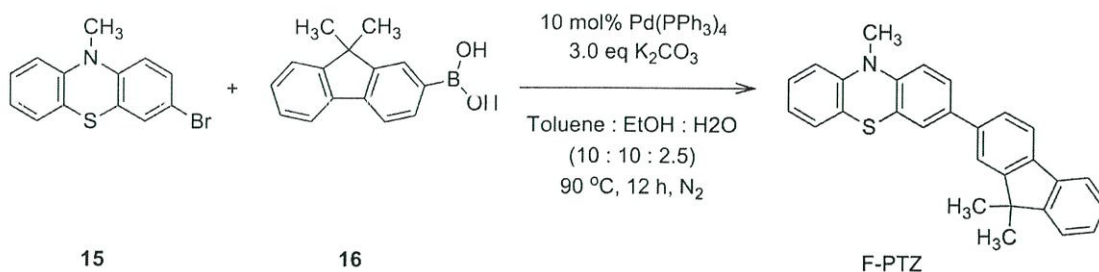
3.3.2 การสังเคราะห์ 3-Bromo-10-methylphenothiazine (15)



ซึ่ง *N*-bromosuccinimide (NBS) 0.8345 กรัม (4.6883 มิลลิโมล) ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร ที่ห่อด้วยกระดาษฟอยล์ แล้วเติม dichloromethane 120 มิลลิลิตร จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลาย 10-methyl-phenothiazine 1.0003 กรัม (4.6883 มิลลิโมล) ใน dichloromethane 8 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย NBS ที่เตรียมไว้ข้างต้น สารละลายจะค่อย ๆ เปลี่ยนจากสีเหลืองใสเป็นสีม่วงแดง บั่นกวนสารต่อเนื่องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อครบเวลาที่กำหนดให้เติมน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร แล้วนำมาทำการสกัดในกรวยแยกขนาด 300 มิลลิลิตร ด้วยตัวทำละลาย dichloromethane 3 ครั้ง ครั้งละ 60 มิลลิลิตร นำสารละลายที่สกัดได้ในชั้น dichloromethane มาทำการกำจัดความชื้นโดยเติม Na_2SO_4 ลงไปพอให้ดูตื้น้ำออกจากสารละลายจนหมด กรอง Na_2SO_4 ออกจากสารละลาย แล้วนำไประเหยตัวทำละลายบางส่วนด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน ก่อนนำมาทำการแยกบริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ที่บรรจุด้วยซิลิกาเจล และใช้ hexane เป็นตัวชะสารละลายผลิตภัณฑ์ เก็บสารละลายผลิตภัณฑ์ที่แยกได้จากคอลัมน์ โดยทำการตรวจเช็คสารผลิตภัณฑ์ได้จากจุดที่สารเคลื่อนที่บนโครมาโทกราฟีแบบแผ่นบาง นำสารละลายที่ได้มาทำการระเหยตัวทำละลายออกจะได้ 3-bromo-10-methylphenothiazine (15) ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว (1.3469 กรัม, 98% yield)

ของแข็งสีขาว (1.3469 กรัม, 98% yield) $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 400 MHz, δ/ppm) : 7.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.24-7.18 (m, 1H), 7.14 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.99-6.93 (m, 2H), 6.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 3.36 (s, 3H). IR (ATR; cm^{-1}) : 3057, 2995, 2962, 2883, 2816, 1589, 1560, 1450, 1381, 806, 758.

3.3.3 การสังเคราะห์ 10-methyl-3-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl)phenothiazine



ทำการชั่ง 3-bromo-10-methylphenothiazine 0.2380 กรัม (0.8145 มิลลิโมล), (9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl) boronic acid 0.4397 กรัม (0.8471 มิลลิโมล), potassium carbonate 0.3022 กรัม (2.1865 มิลลิโมล) และ tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) 0.1047 กรัม (0.0906 มิลลิโมล) ใส่ลงในขวดก้นกลม 2 คอขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วเติมตัวทำละลายผสมของ toluene, ethanol และน้ำ ด้วยอัตราส่วน 10:10:2.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ และปั่นกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 90°C ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน สารละลายจะเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสารละลายที่มีตะกอนสีดำปนเขียว นำสารละลายที่ได้เทลงในกรวยแยกขนาด 300 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร แล้วสกัดด้วย dichloromethane 3 ครั้ง ครั้งละ 60 มิลลิลิตร นำสารละลายในชั้น dichloromethane ที่สกัดได้ทั้ง 3 ครั้งรวมกันแล้วเติม Na_2SO_4 จนแน่ใจว่าไม่มีน้ำเหลืออยู่ในสารละลาย ทำการกรอง Na_2SO_4 ออกจากสารละลาย นำสารละลายที่ผ่านการกรองแล้วมาทำการระเหยด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน จากนั้นนำสารละลายส่วนที่เหลือจากการระเหยมาทำการแยกโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ที่บรรจุด้วยซิลิกาเจล และชะสารผลิตภัณฑ์ด้วยสารละลายผสมของ dichloromethane กับ hexane ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น (ปริมาตร/ปริมาตร) คือ 3, 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์ของ dichloromethane โดยค่อย ๆ เพิ่มความเข้มข้นตามลำดับ เก็บสารผลิตภัณฑ์จากคอลัมน์โดยสามารถตรวจเช็คได้จากจุดที่สารเคลื่อนที่บนโครมาโทกราฟีแบบแผ่นบาง จะได้สารละลายผลิตภัณฑ์ที่มีสีเหลืองอ่อน นำสารละลายที่ได้มาทำการระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน จะได้ 10-methyl-3-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl)phenothiazine (F-PTZ) ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง (0.1346 กรัม, 41% yield)

ของแข็งสีเหลือง (0.1346 กรัม, 41% yield) $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 400 MHz, δ/ppm) : 7.86-7.81 (m, 3H), 7.61 (t, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.35-7.33 (m, 2H), 7.23-7.17 (m, 2H), 7.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 3.45 (s, 3H), 1.54 (s, 6H). IR (ATR, cm^{-1}) : 3035, 2926, 2920, 2852, 1600, 1575, 1502, 1458, 1444, 813, 756.

3.4 การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบสมบัติทางความร้อน และทางแสง

3.4.1 การเตรียมตัวอย่างในการตรวจวัดโดยใช้ UV-Visible spectrophotometry

1. การเตรียมสารละลาย 10*H*-phenothiazine ที่ความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์

ชั่ง 10*H*-phenothiazine มา 0.0050 กรัม ใส่ลงใน vial แล้วทำการละลายสารโดยใช้ตัวทำละลายเป็น dichloromethane จากนั้นเทสารลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ จากนั้นปิเปตสารมา 0.25 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ จากนั้นเทสารใส่ลงในคิวเวตเพื่อนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ต่อไป โดยใช้ dichloromethane เป็นสารละลายแบลนด์

2. การเตรียมสารละลาย fluorene ที่ความเข้มข้น 4×10^{-5} โมลาร์

ชั่ง fluorene มา 0.0042 กรัม ใส่ลงใน vial แล้วทำการละลายสารโดยใช้ตัวทำละลายเป็น dichloromethane จากนั้นเทสารลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ จากนั้นปิเปตสารมา 1 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 4×10^{-5} โมลาร์ จากนั้นเทสารใส่ลงในคิวเวตเพื่อนำไปตรวจวัดด้วย UV-Visible spectrophotometer ต่อไป โดยใช้ dichloromethane เป็นสารละลายแบลนด์

3. การเตรียมสารละลาย 10-methyl-3-(9,9-dimethyl-9*H*-fluorene-2-yl)phenothiazine ที่ความเข้มข้น 2×10^{-5} โมลาร์

ชั่ง 10-methyl-3-(9,9-dimethyl-9*H*-fluorene-2-yl)phenothiazine มา 0.0101 กรัม ใส่ลงใน vial แล้วทำการละลายสารโดยใช้ตัวทำละลายเป็น dichloromethane จากนั้นเทสารลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ จากนั้นปิเปตสารมา 0.5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 2×10^{-5} โมลาร์ จากนั้นเทสารใส่ลงในคิวเวตเพื่อนำไปตรวจวัดด้วย UV-Visible spectrophotometer ต่อไป โดยใช้ dichloromethane เป็นสารละลายแบลนด์

3.4.2 การเตรียมตัวอย่างในการตรวจวัดโดยใช้ Fluorescence spectrophotometry

การเตรียมสารละลาย 10*H*-phenothiazine, fluorene และ 10-methyl-3-(9,9-dimethyl-9*H*-fluorene -2-yl)phenothiazine ที่ความเข้มข้น 1×10^{-6} โมลาร์

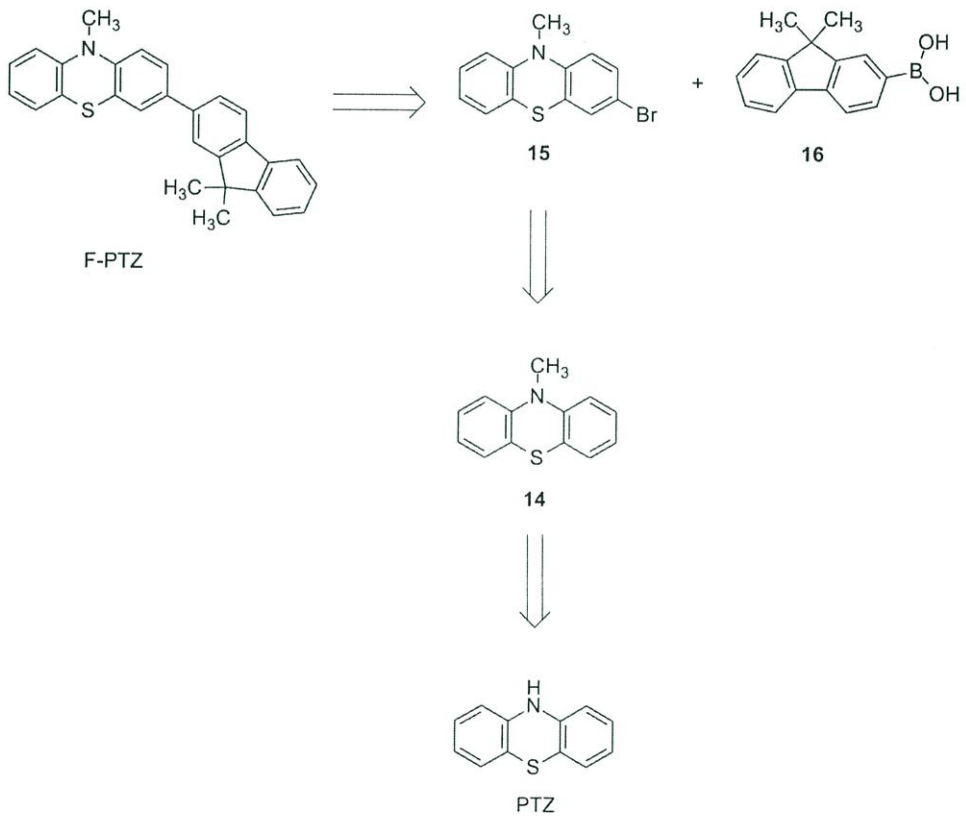
ชั่ง 10*H*-phenothiazine, fluorene และ 10-methyl-3-(9,9-dimethyl-9*H*-fluorene-2-yl)phenothiazine มา 0.0050, 0.0042 และ 0.0101 กรัม ใส่ลงใน vial ตามลำดับ แล้วทำการละลายสารแต่ละตัวโดยใช้ dichloromethane จากนั้นเทสารลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายทั้งสามขวดที่มีความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ จากนั้นปิเปตสารจากแต่ละขวดมาขวดละ 0.25 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายทั้งสามขวดที่มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ จากนั้นปิเปตสารจากแต่ละขวดตัวมาขวดละ 2.5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย dichloromethane จะได้สารละลายทั้งสามขวดที่มีความเข้มข้น 1×10^{-6} โมลาร์ จากนั้นเทสารใส่ลงในคิวเวตเพื่อนำไปตรวจวัดด้วย Spectrofluorometer ต่อไป โดยใช้ dichloromethane เป็นสารละลายแบลนด์

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

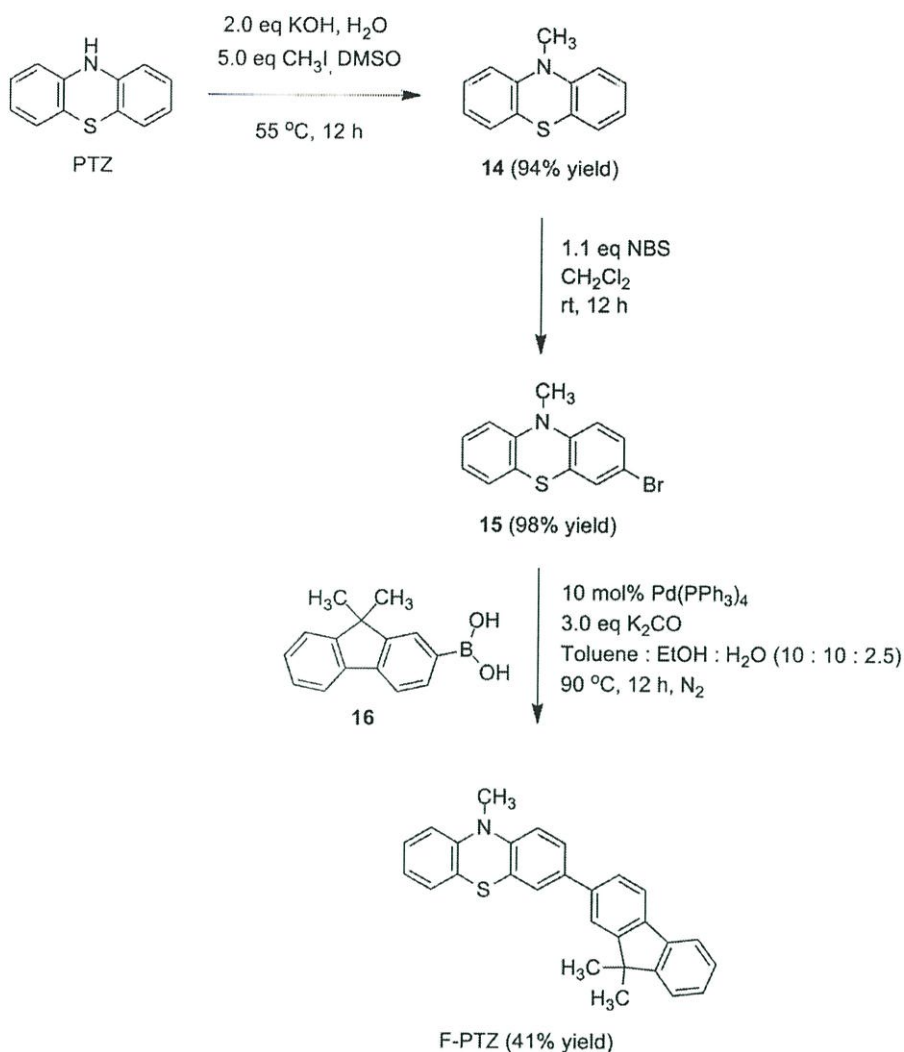
4.1 การสังเคราะห์สารประกอบ fluorene-phenothiazine (F-PTZ)

โมเลกุลเป้าหมายของงานวิจัยนี้คือ สารประกอบ fluorene-phenothiazine (F-PTZ) ซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนระหว่างอนุพันธ์ของ phenothiazine 15 และอนุพันธ์ของ fluorene 16 โดยเกิดผ่านปฏิกิริยา Suzuki-Miyaura coupling ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.1 นอกจากนี้พบว่า อนุพันธ์ phenothiazine 15 สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา methylation และปฏิกิริยา bromination ของ phenothiazine (PTZ) ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 การสังเคราะห์แบบย้อนกลับ (retrosynthesis) ของสารประกอบ F-PTZ

ในลำดับต่อไปนี้จะเป็นการสังเคราะห์ตามแนวทางที่วางแผนไว้ ดังนี้

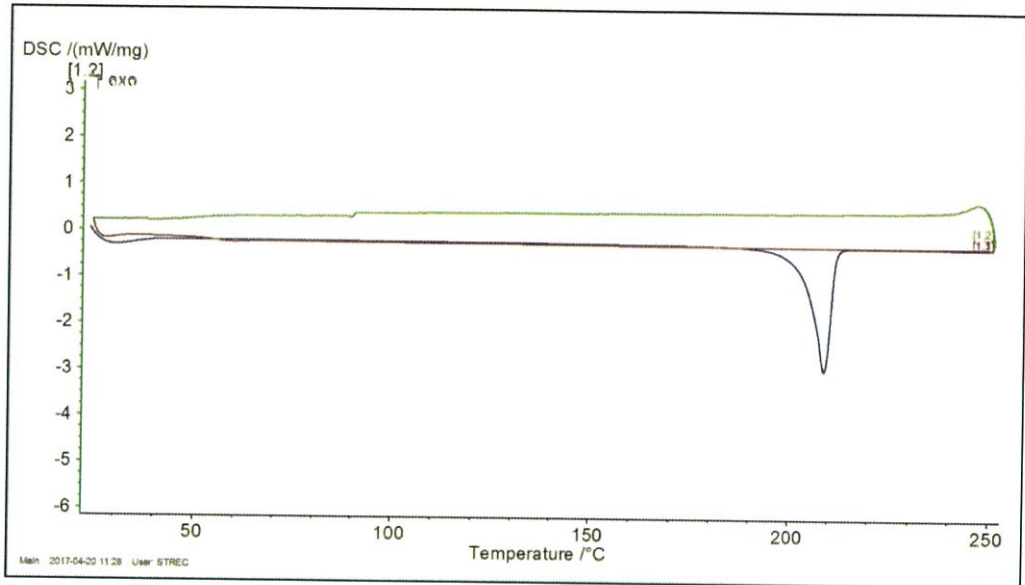


รูปที่ 4.2 การสังเคราะห์ F-PTZ

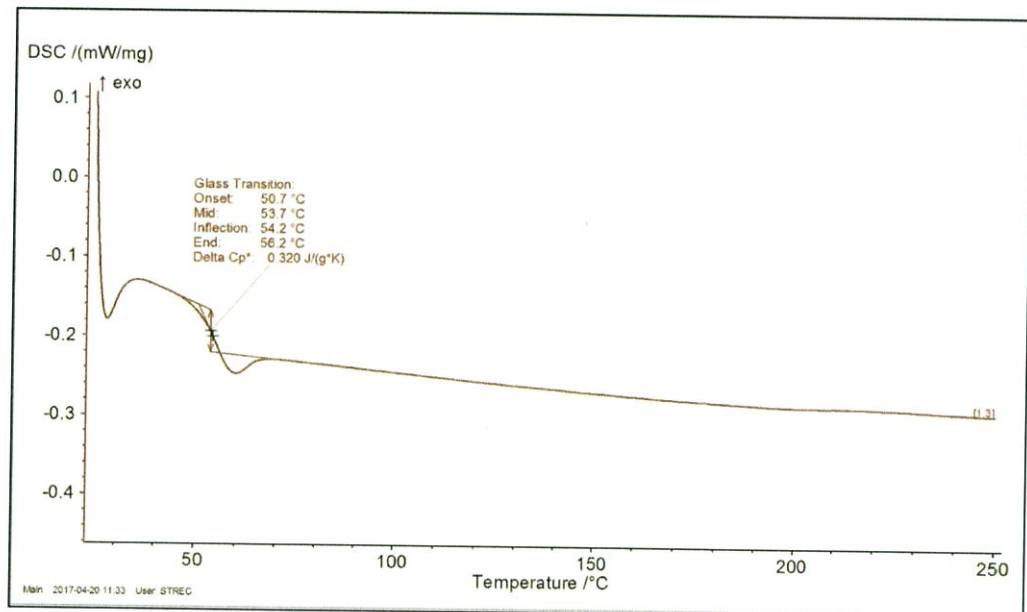
PTZ ทำปฏิกิริยากับ methyl iodide ภายใต้สภาวะเบสที่ 55 °C จะได้ 10-methyl phenothiazine (14) 94% yield จากนั้นนำสาร 14 มาทำปฏิกิริยา bromination โดยใช้สารละลาย *N*-bromo succinimide ใน dichloromethane ที่อุณหภูมิห้องจะได้ F-PTZ 41% yield และในขั้นตอนสุดท้ายทำการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา Suzuki-Miyaura coupling ระหว่าง 3-bromo-10-methylphenothiazine (15) กับ fluorene boronic acid 16 โดยใช้ Tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ซึ่งจะทำให้ได้ F-PTZ 41% yield

4.2 การศึกษาสมบัติของสารประกอบ

4.2.1 สมบัติทางความร้อน



รูปที่ 4.3 แสดงเทอร์โมแกรมของสารประกอบ F-PTZ

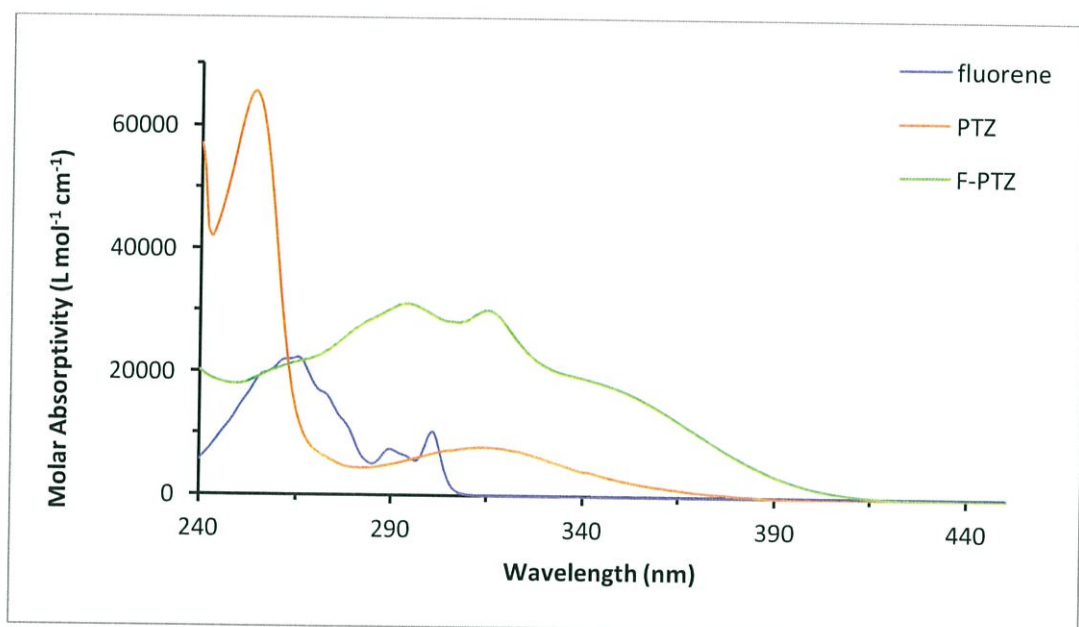


รูปที่ 4.4 แสดงเทอร์โมแกรม glass transition temperature ของสารประกอบ F-PTZ

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) ในการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารประกอบ F-PTZ ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 20-250 °C ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน และให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 °C min⁻¹ จากรูปที่ 4.1 แสดงเทอร์โมแกรมของ F-PTZ พบว่าสารประกอบ F-PTZ นั้นแสดงเพียงพีคของจุดหลอมเหลว endothermic melting (melting temperature; T_m) ที่ประมาณ 209 °C ตามที่ปรากฏในเทอร์โมแกรม (thermogram) แต่ไม่ปรากฏพีคของ exothermic crystallization อันเกิดจากการเปลี่ยนรูปเป็นผลึก ซึ่งเป็นการระบุว่าสารประกอบ F-PTZ นั้นเป็นสารประกอบของแข็งที่จัดอยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous) ที่มีความเสถียร และมีอุณหภูมิ glass transition อยู่ที่ 53.7 °C ซึ่งแสดงได้จากกราฟของ DSC ในรูปที่ 4.2

4.2.2 สมบัติทางแสง

4.2.2.1 การวิเคราะห์โดยเทคนิค UV-Vis spectrophotometry



รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PTZ, fluorene และสารประกอบ F-PTZ

จากการวัดค่าการดูดกลืนแสง UV-Visible ของ สารตั้งต้น PTZ, fluorene และ F-PTZ โดยใช้ dichloromethane เป็นตัวทำละลายที่ความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์, 4×10^{-5} โมลาร์ และ 2×10^{-5} โมลาร์ ตามลำดับ ปรากฏสเปกตราดังรูปที่ 4.3 จะพบว่าสารประกอบทั้งหมดมีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วง 240-420 nm ซึ่งเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $n-\pi^*$ และ $\pi-\pi^*$

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลสมบัติทางแสงของ PTZ, fluorene และสารประกอบ F-PTZ

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}/\text{nm}(\log \epsilon)$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{b}}/\text{nm}(\log \epsilon)$	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs,Sol}}[\text{nm}]^{\text{c}}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt d}}[\text{eV}]$
PTZ	254 (4.82), 314 (3.89)	500	364	3.41
fluorene	255 (4.28), 263 (4.32), 265 (4.35), 271 (4.32), 277 (4.09), 290 (3.87), 294 (3.74), 301 (4.01)	306	306	4.05
F-PTZ	294 (4.49), 315 (4.48), 350 (4.24)	477	396	3.13

^a ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงที่มี dichloromethane เป็นตัวทำละลาย

^b ความยาวคลื่นของการคายแสงที่มี dichloromethane เป็นตัวทำละลาย

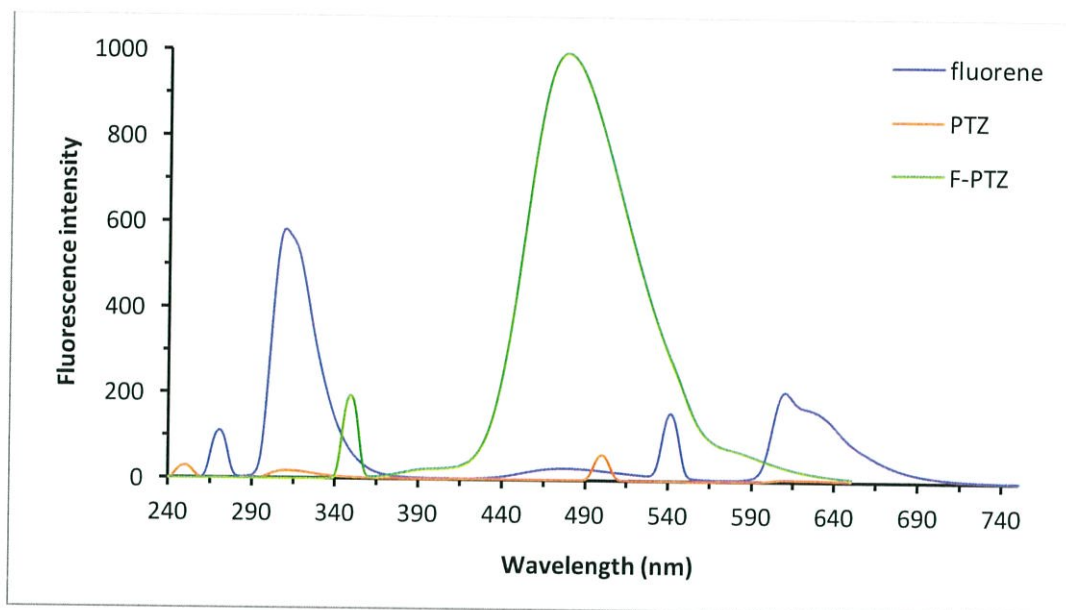
^c สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่มี dichloromethane เป็นตัวทำละลาย

^d ช่องว่างพลังงานแสง (optical band gap) ที่คำนวณหาจากค่า onset ของการดูดกลืนแสง

จากข้อมูลตารางที่ 4.1 พบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PTZ (เส้นสีแดง) ที่ความยาวคลื่น 254 nm ($65480 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) และ 314 nm ($7770 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) สเปกตรัมของ fluorene (เส้นสีน้ำเงิน) ที่ความยาวคลื่น 265 nm ($22252.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 290 nm ($7105 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) และ 301 nm ($10295 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) และพบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ F-PTZ (เส้นสีเขียว) สูงสุดที่ความยาวคลื่น 294 nm ($31100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 315 nm ($30090 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) และ 350 nm ($17195 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) จากการคำนวณพบว่าค่า Energy gap ของ PTZ, fluorene และ F-PTZ มีค่าเป็น 3.41, 4.05 และ 3.13 eV ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าสารผลิตภัณฑ์ F-PTZ ที่เกิดจากการเข้าคู่กันของ PTZ และ fluorene มีค่า Energy gap ต่ำลง เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น จึงทำให้แถบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงกว้างขึ้น ซึ่งสอดคล้องตามหลักทฤษฎีคือ เมื่อมีจำนวนพันธะคู่ที่คอนจูเกตกันเพิ่มขึ้น จะทำให้โมเลกุลดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นเพิ่มมากขึ้นเกิด red shift ซึ่งส่งผลให้เฉดสีเปลี่ยนแปลงไป คือจากสีน้ำเงินเป็นสีน้ำเงินแกมเขียว

4.2.2.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิค Fluorescence spectrophotometry

จากการตรวจวัดด้วย Fluorescence spectrophotometry ของสารตั้งต้น PTZ, fluorene และของสารผลิตภัณฑ์ F-PTZ โดยใช้ dichloromethane เป็นตัวทำละลาย ที่ความเข้มข้นเดียวกันทั้งหมดคือ 1×10^{-6} โมลาร์ โดยได้ทำการกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่น 250-350 nm และปรากฏการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 300-500 nm ซึ่งตรงกับช่วงของแสงสีน้ำเงินแกมเขียว



รูปที่ 4.6 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของ PTZ, fluorene และสารประกอบ F-PTZ

จากรูปที่ 4.4 ได้ทำการกระตุ้น PTZ (เส้นสีแดง) ที่ความยาวคลื่น 250 nm พบสเปกตรัมการคายแสงที่ความยาวคลื่น 500 nm และมีค่าความเข้มของการคายแสงเท่ากับ 60.36 ถัดมาคือ fluorene (เส้นสีน้ำเงิน) ได้ทำการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 270 nm พบสเปกตรัมการคายแสงที่ความยาวคลื่น 306 nm และมีค่าความเข้มของการคายแสงเท่ากับ 675.63 ในส่วนของสารผลิตภัณฑ์คือ F-PTZ (เส้นสีเขียว) ได้ทำการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 350 nm พบสเปกตรัมการคายแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 477 nm และมีค่าความเข้มของการคายแสงเท่ากับ 995.43 ดังนั้น จากข้อมูลจะเห็นได้ว่า PTZ ให้ค่าความเข้มของการคายแสงที่ต่ำมาก ส่วน fluorene เป็น rigid molecule ซึ่งมีความสามารถให้ fluorescence ได้ดีในช่วงของแสงสีน้ำเงิน แต่ก็ยังให้ค่าความเข้มของการคายแสงไม่สูงนักที่ความเข้มข้นนี้ แต่เมื่อนำสารทั้งสองตัวนี้คือ PTZ และ fluorene มารวมกัน เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์คือ F-PTZ พบว่ามีความสามารถในการคายแสงสูงขึ้น นั่นคือการรวมกันนี้จะทำให้โมเลกุลเลือกที่จะคายพลังงานในรูปแบบมากขึ้นแทนการคายพลังงานในรูปแบบอื่น ทำให้ค่าการคายแสงของสารผลิตภัณฑ์เลื่อนไปทางที่ความยาวคลื่นมากขึ้น อันเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของพันธะคู่ที่คอนจูเกตกัน จึงเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า red shift และสังเกตได้ว่าการลดลงของ Energy gap จะทำให้พลังงานลดต่ำลง จึงมีค่าการคายแสงที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น ส่งผลให้เฉดสีเปลี่ยนไป คือจากสีน้ำเงินเป็นสีน้ำเงินแกมเขียว

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการออกแบบและสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์เรืองแสง fluorene-phenothiazine (F-PTZ) โดยใช้ปฏิกิริยา Suzuki-Miyaura coupling เป็นปฏิกิริยาสำคัญ ผ่านขั้นตอนการสังเคราะห์ที่มีปฏิกิริยา methylation ของ phenothiazine และปฏิกิริยา bromination ของ 10-methyl-phenothiazine นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาสมบัติทางความร้อน และทางแสง ของสารประกอบอินทรีย์เรืองแสงที่สังเคราะห์ได้ เพื่อศึกษาและนำไปประยุกต์ใช้ในชั้นสารอินทรีย์ของอุปกรณ์ไดโอดเปล่งแสงที่เรียกว่า OLEDs ดังนี้

1. การทดสอบสมบัติทางความร้อน เพื่อศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีการนำไฟฟ้า ด้วย Differential scanning calorimetry พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ เป็นของแข็งที่จัดอยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous) เนื่องจากผลการตรวจวัดไม่พบอุณหภูมิของการเกิดผลึก (T_c) พบเพียงอุณหภูมิ glass transition (T_g) ที่ 53.7 °C และอุณหภูมิการหลอมตัว (T_m) ที่ 209.0 °C สรุปได้ว่าสารประกอบอินทรีย์เรืองแสงที่สังเคราะห์ได้นี้ มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี ไม่หลอมตัวได้ง่ายเมื่อเกิดความร้อนสะสม

2. การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง เพื่อศึกษาคุณลักษณะการดูดกลืนแสง Energy gap ด้วย UV-Visible absorption spectroscopy พบว่าสารผลิตภัณฑ์ F-PTZ มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 294, 315 และ 350 nm ที่แสดงถึงสภาวะการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจาก $n-\pi^*$ และ $\pi-\pi^*$ ตามลำดับ และสามารถคำนวณ Energy gap ได้ 3.13 eV

3. การทดสอบสมบัติทางแสง เพื่อศึกษาค่าความเข้มแสงและการคายแสง ด้วย Fluorescence spectroscopy พบว่าการคายแสงของสารผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น โดยมีค่าความเข้มของการคายแสง (intensity) คือ 995.43 ที่ความยาวคลื่น 477 nm พิกัดที่ได้เกิดการ shift ไปทางความยาวคลื่นสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น ซึ่งสอดคล้องกันกับค่า Energy gap และปรากฏอยู่ในช่วงของแสงสีน้ำเงินแกมเขียว ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ conjugation

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาโมเลกุลสารอินทรีย์ชนิดใหม่ ๆ ที่มีความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอน เพื่อนำมาปรับปรุงแก้ไขโครงสร้างของสารประกอบให้มีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงที่ดียิ่งขึ้น
2. ศึกษาโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีความสามารถในการเปล่งแสงชนิดอื่น ๆ เพื่อนำมาปรับปรุงสมบัติทางแสงของสารประกอบให้มีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงดียิ่งขึ้น
3. ศึกษาตัวเร่งที่ใช้ในปฏิกิริยา Suzuki-Miyaura coupling ชนิดอื่น ที่อาจส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ ให้มีร้อยละผลผลิตเพิ่มมากขึ้น
4. ศึกษาชนิดของตัวทำละลายที่มีผลต่อการตรวจวัดสมบัติทางแสง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ผล โดยให้ค่าการดูดกลืน และการคายแสงที่เพิ่มขึ้น
5. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า เพื่อหาค่าของระดับพลังงาน HOMO LUMO ที่จะทำให้ทราบถึงค่า Energy gap และบอกได้ว่าสารโมเลกุลชนิดนี้จะให้การเปล่งแสงสีใด
6. ศึกษาปฏิกิริยาคู่ควบอื่น ๆ และนำมาปรับปรุงแก้ไขขั้นตอนการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้ประสิทธิผลมากยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Physic Department Maejo University. 2551. OLED. [Online]. Available : <http://www.science.mju.ac.th/Physics/ColumnOLED1.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 ม.ค. 2560.
- [2] peoplecine. 2554. OLED เทคโนโลยีการแสดงผลด้านภาพ. [Online]. Available : http://www.peoplecine.com/wboard/m_maintopic.php?GroupID=62&Begin=0&ID=12538. เข้าถึงเมื่อวันที่ 4 พ.ค. 2560.
- [3] คณะนักวิจัยสำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 2557. การพัฒนาโมเลกุลสารอินทรีย์ สำหรับอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์. [Online]. Available : http://www.trf.or.th/index.php?option=com_content&view=article&id=6699%3A2015-07-24-11-53-41&catid=333&Itemid=433. เข้าถึงเมื่อวันที่ 10 ม.ค. 2560.
- [4] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. 2560. การดัดแปลงสีแสงของสารประกอบอินทรีย์. [Online]. Available : http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page_3_3.html. เข้าถึงเมื่อวันที่ 18 ม.ค. 2560.
- [5] Barberis, P.V. and Mikroyannidis A.J. 2006. "Novel blue luminescent twin molecules containing fluorene, carbazole or phenothiazine units." *Synthetic Metals*. 156 : 1408–1414.
- [6] ศรีนัย หงสกุล. 2557. นิตยสารด้านไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์มาตรฐานสากล ฉบับแรกและฉบับเดียวของประเทศไทย "MMElectronics" Vol.8 No.60.
- [7] นวพร เหล่าวัฒนธรรม. 2010. EL wire. [Online]. Available : <http://www.Tpemagazine.com/2009/2013-07-03-11-21-48/170--46-november-2014/908-el-wire-.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ม.ค. 2560.
- [8] นรินนาม. 2560. ไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์. [Online]. Available : file:///C:/Users/Administrator/Downloads/Fulltext%234_68140.pdf. เข้าถึงเมื่อวันที่ 13 ม.ค. 2560.
- [9] ชีร์เกียรติ์ เกิดเจริญ. 2559. จอ OLED. [Online]. Available : <http://www.rmutphysics.com/charud/invention/invention2/nanodisplay/nanodisplay5.htm>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ม.ค. 2560.
- [10] sigmaaldrich. 2560. Phenothiazine. [Online]. Available : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p14831?lang=en®ion=TH>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ม.ค. 2560.
- [11] wikipedia. 2559. Phenothiazine. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Phenothiazine#Synthesis>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ม.ค. 2560.
- [12] Qiu, X. Lu, R. Zhou, H. Zhang, X. Xu, T. Liu, X. and Zhao, Y. 2007. "Synthesis of linear monodisperse vinylene-linked phenothiazine oligomers." *Tetrahedron Letters*. 48 : 7582–7585.

- [13] bmrw.wisc.edu. Fluorene. [Online]. Available : http://www.bmrw.wisc.edu/metabolomics/mol_summary/?molName=fluorene. เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ม.ค. 2560.
- [14] wikipedia. 2556. ฟลูออรีน(พีเอเอช). [Online]. Available : [https://th.wikipedia.org/wiki/ฟลูออรีน_\(พีเอเอช\)](https://th.wikipedia.org/wiki/ฟลูออรีน_(พีเอเอช)). เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ม.ค. 2560.
- [15] คณิตา ตั้งคณานุรักษ์. 2542. เทคนิคการแยกสารทางเคมี. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [16] chemistry.sc.chula. 2560. โครมาโตกราฟี. [Online]. Available : http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/2302275/chapter9.pdf. เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ม.ค. 2560.
- [17] เกศินี เหมวิเชียร และพิริยาธร สุวรรณมาลา. 2560. Differential scanning calorimeter. [Online]. Available : <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/2606/differential-scanning-calorimeter-ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ม.ค. 2560.
- [18] env.eng.chula. 2560. UV – Vis spectrophotometer. [Online]. Available : <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/uv-%E2%80%93-vis-spectrophotometer>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 ม.ค. 2560.
- [19] e-book.ram.edu. 2560. การตรวจสอบคุณสมบัติในการการดูดกลืนแสงของ. [Online]. Available : [http://e-book.ram.edu/e-book/f/FY473\(51\)/FY473-8.pdf](http://e-book.ram.edu/e-book/f/FY473(51)/FY473-8.pdf). เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ม.ค. 2560.
- [20] ศูนย์นวัตกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2555. UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER. [Online]. Available : http://www.mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id_sub=41&id=46. เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ม.ค. 2560.
- [21] ThermoFisher scientific. 2560. Fluorescent Probes. [Online]. Available : <https://www.thermofisher.com/th/en/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/fluorescent-probes.html>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 16 เม.ย. 2560.
- [22] Tang, C. Liu, F. Xia, Y. Lin, J. Xie, L. Zhong, G. Fan, Q. and Huang, W. 2006. “Fluorene-substituted pyrenes-Novel pyrene derivatives as emitters in nondoped blue OLEDs.” *Organic Electronics*. 7: 155–162
- [23] Zhan, Y. Xu, Y. Jin, Z. Ye, W. And Yang, P. 2017. “Phenothiazine substituted phenanthroimidazole derivatives: Synthesis, photophysical properties and efficient piezochromic luminescence.” *Dyes and Pigments*. 140 : 452-459.
- [24] Hsieh, T. S. Wu, J. Y. and Chang, C. C. 2015. “Multiple fluorescent behaviors of phenothiazine-based organic molecules.” *Dyes and Pigment*. 112 : 34-41.

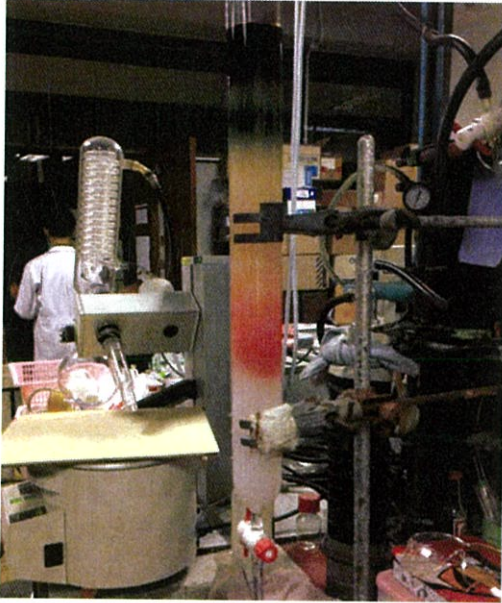
- [25] Kwon, T. W. Kulkarni, A. P. Jenekhe, S. A. “Synthesis of new light-emitting donor-acceptor materials: Isomers of phenothiazine–quinoline molecules.” *Synthetic Metals*. 158 : 292-298.
- [26] Hewei, Y. Zebiao, T. Chuanchuan, X. and Xiaoxia, S. 2015. “Synthesis of a novel D/A type photoelectrical material based on phenothiazine.” *Atlantis Press*. 2015 : 589-592.
- [27] Ahn, S. Cha, Y, Kim, M. Ahn, K. and Kim, C. 2015. “Synthesis, characterization, and electroluminescence properties of a donor–acceptor type molecule for highly efficient non-doped green organic light-emitting diodes.” *Synthetic Metal*. 199 : 8-13.
- [28] Wikipedia. 2559. **Fluorene** [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Fluorene>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 7 ก.พ. 2560.
- [29] Wikimedia Commons. 2558. **Phenothiazine-McDowell-3D-balls.png**. [Online]. Available : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phenothiazine-McDowell-3D-balls.png>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 30 ม.ค. 2560.
- [30] Li, D. Lv, L. Sun, P. Zhou, W. Wang, P. Wu, J. Kan, Y. Zhou, H. and Tian, Y. 2009 “The facile synthesis of novel phenothiazine derivatives for blue, yellow-green, and red light emission.” *Dyes and Pigments*. 83 : 180–186
- [31] Wikimedia Commons. 2558. **Phenothiazine-non-planar-McDowell-3D-balls.png**. [Online]. Available : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phenothiazine-non-planar-McDowell-3D-balls.png>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 7 ก.พ. 2560.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

รูปแสดงการสังเคราะห์ 10-Methylphenothiazine

(ก) การแยกสารโดยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟี



(ข) เสารที่สังเคราะห์ได้

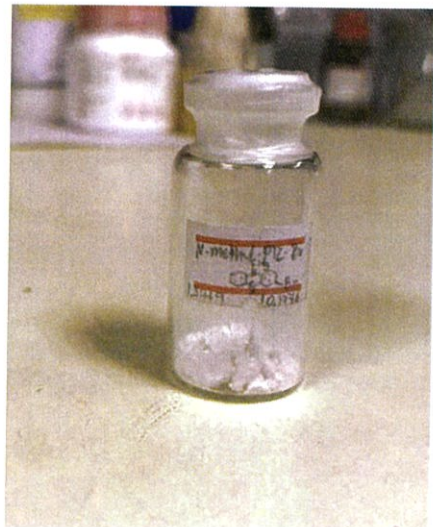


รูปแสดงการสังเคราะห์ 3-bromo-10-methyl-phenothiazine

(ค) การแยกสารโดยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟี



(ง) สารที่สังเคราะห์ได้

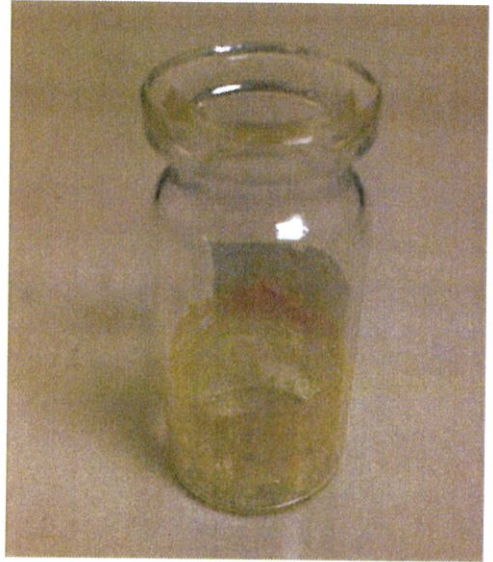


รูปแสดงการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ F-PTZ

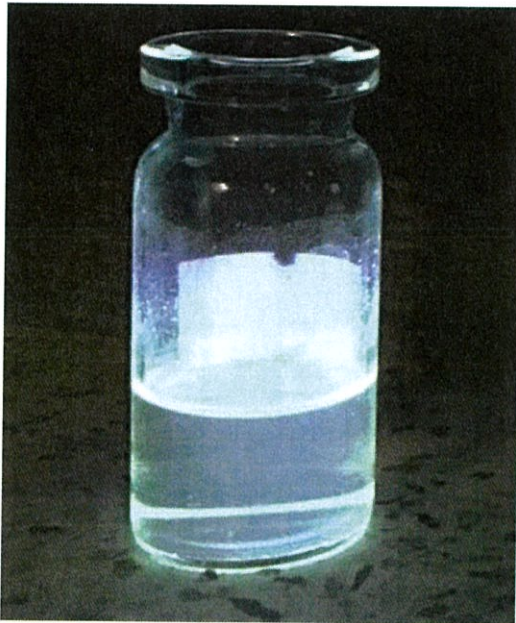
(จ) การแยกสารโดยวิธีคอลลัมน์โครมาโทกราฟี



(ฉ) สารที่สังเคราะห์ได้



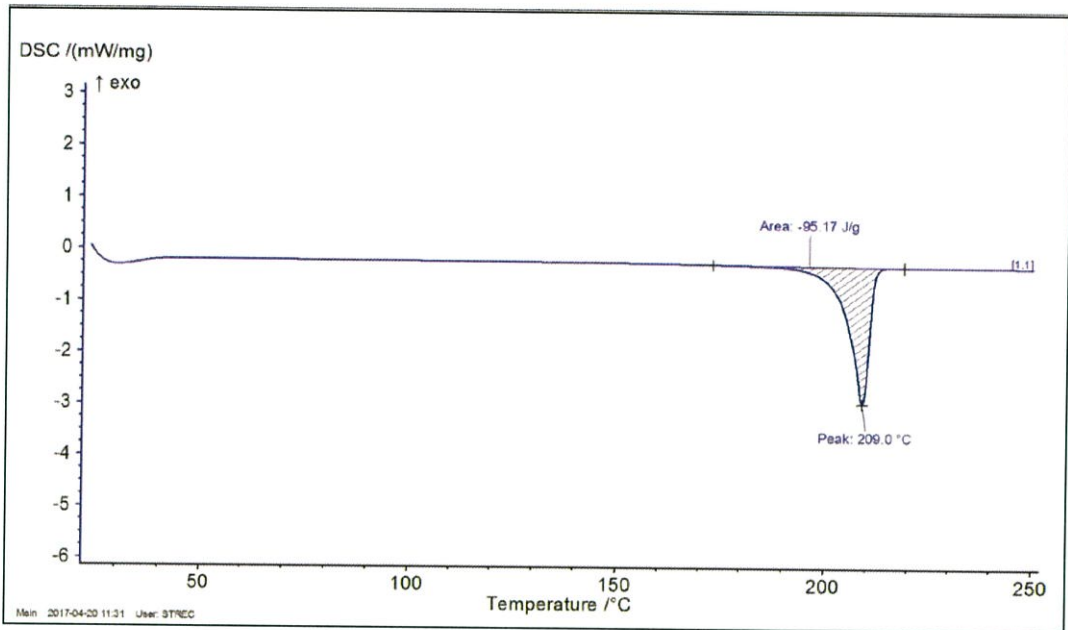
(ช) สารที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำไปส่องแสงฟลูออเรสเซนส์



ภาคผนวก ข

การศึกษาสมบัติทางความร้อน

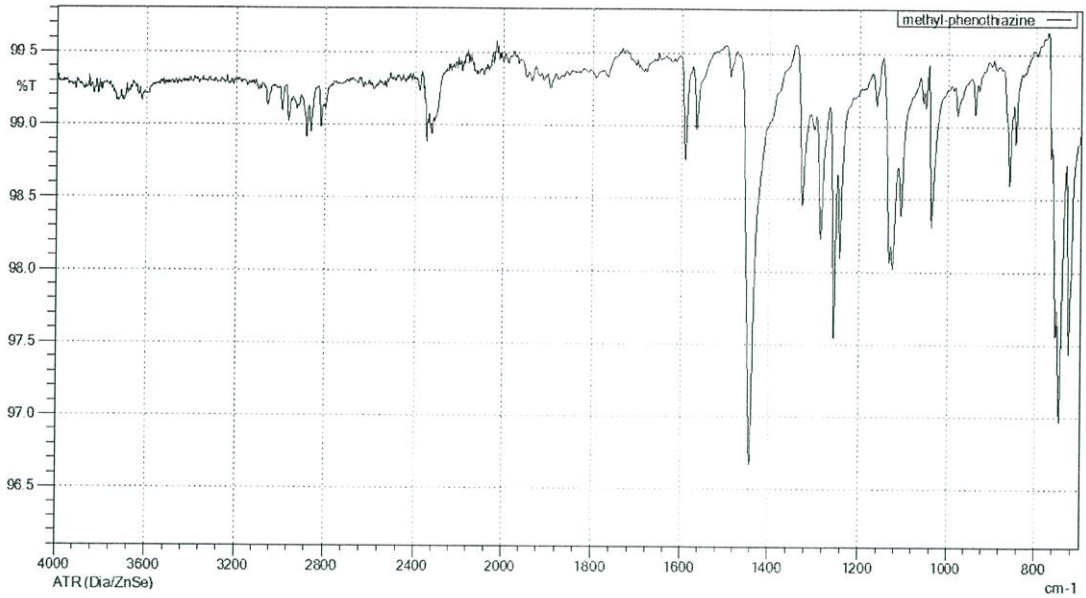
(ก) เทอร์โมแกรมของสารผลิตภัณฑ์ F-PTZ



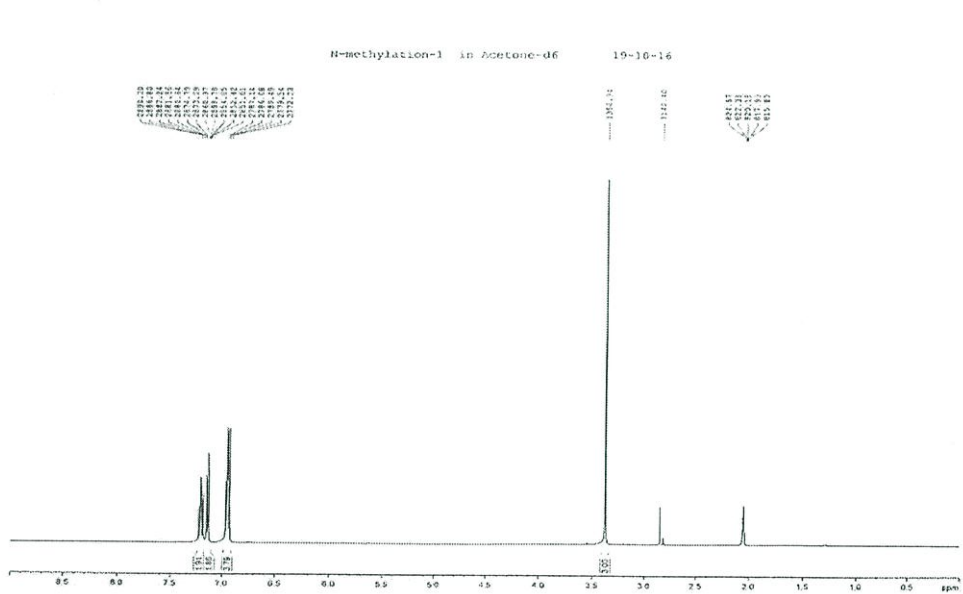
ภาคผนวก ค

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร

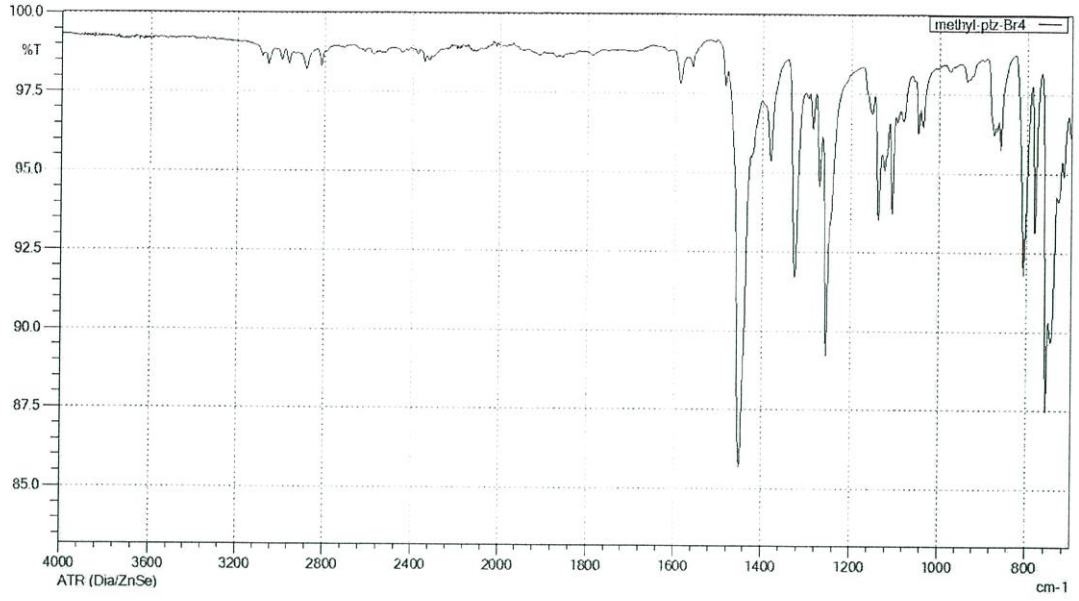
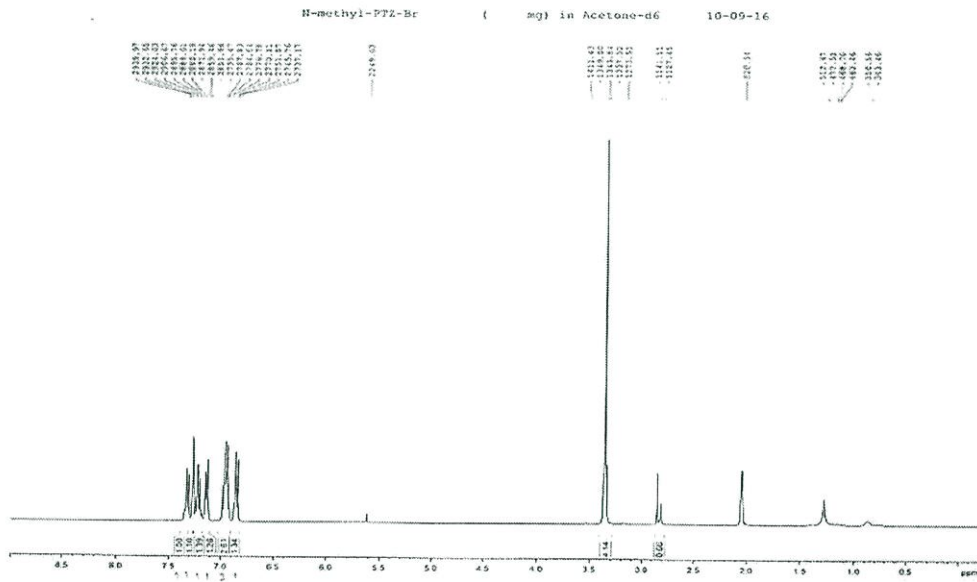
(ก) FTIR ของ 10-Methylphenothiazine



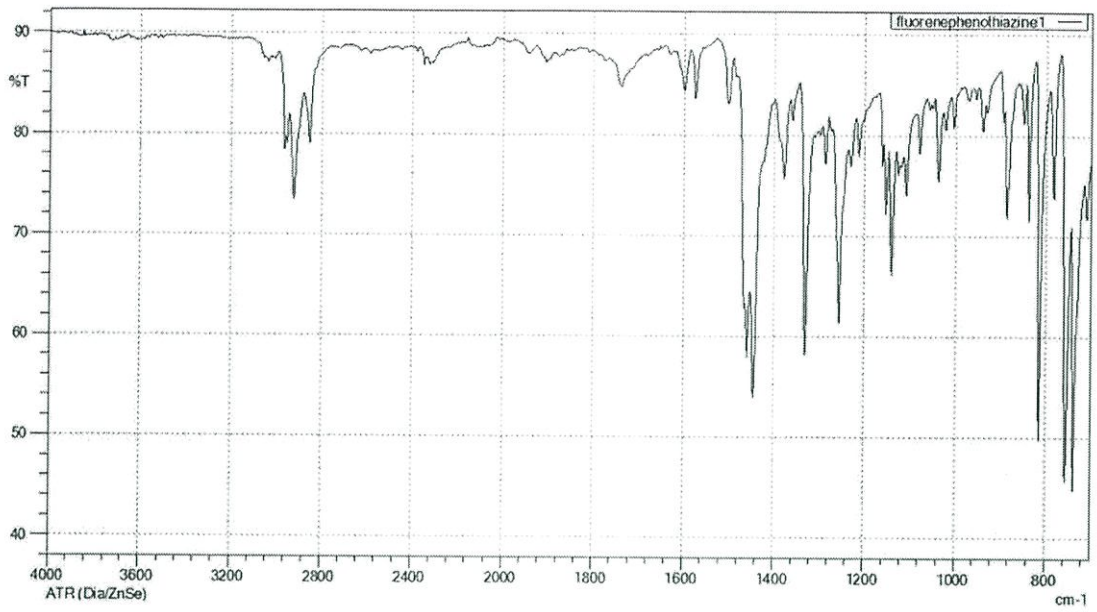
(ข) ^1H NMR ของ 10-Methylphenothiazine



(ค) FTIR ของ 3-bromo-10-methyl-phenothiazine

(ง) ^1H NMR ของ 3-bromo-10-methyl-phenothiazine

(จ) FTIR ของสารผลิตภัณฑ์ F-PTZ



(ฉ) ^1H NMR ของสารผลิตภัณฑ์ F-PTZ

