



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ตัวตรวจวัดสารเคมีจากพอลิไดอะเซธิลีนและการสังเคราะห์ไดแอริลเอท
ไทน์โดยตรงจากแคลเซียมคาร์ไบด์

โดย สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ และคณะ

มิถุนายน / 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ตัวตรวจวัดสารเคมีจากพอลิไดอะเซธิลีนและการสังเคราะห์ไดแอริลเอท
ไทน์โดยตรงจากแคลเซียมคาร์ไบด์

ผู้วิจัย

1. ผศ.ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์

2. รศ.ดร. มงคล สุขวัฒนาสินธุ์

สังกัด

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RSA5480004

ชื่อโครงการ : ตัวตรวจวัดสารเคมีจากพอลิไดอะเซทิลีนและการสังเคราะห์ไดเอริลเอทไทยโดยตรง
จากแคลเซียมคาร์ไบด์

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์

อีเมลล์ : sumrit.w@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 15 มิถุนายน 2554 – 15 มิถุนายน 2557

บทคัดย่อ:

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็นการศึกษาสองด้าน โดยจะเป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์และงานประยุกต์ใช้สารในกลุ่มอะเซทิลีน โดยในงานวิจัยด้านแรกเราสนใจนำพอลิไดอะเซทิลีนเป็นเซนเซอร์ ทางเคมีและอุณหภูมิ โดยให้หลักการเปลี่ยนสีของ พอลิไดอะเซทิลีนจากน้ำเงินไปเป็นแดงเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งแวดล้อมซึ่งเหมาะที่จะนำมาทำเป็นระบบตรวจสอบที่ไม่ต้องมีการตรึง (table free) ในห้องปฏิบัติการเรา นั้น เราได้ทำการออกแบบและเตรียมไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ที่เหมาะสมกับแต่ละการใช้งาน เช่น พอลิไดอะเซทิลีนที่เป็นตัวตรวจวัดอุณหภูมิ พอลิไดอะเซทิลีนเตรียมจาก มอนอเมอร์ที่หมู่เอไมด์ 1 และ 2 หมู่ ซึ่งจะมีสมบัติการผันกลับของสีตามอุณหภูมิที่ต่างกัน และเราสามารถควบคุมได้โดยจำนวนของหมู่เมทิลีนที่เชื่อมระหว่างหมู่เอไมด์ ในด้านตัวตรวจวัดทางเคมีนั้นเราได้สาธิตการนำพอลิไดอะเซทิลีนมาใช้ในการตรวจวัดสารอินทรีย์ไอระเหยและสารลดแรงตึงผิว เมื่อเรานำพอลิไดอะเซทิลีนอะเรย์ที่ตรึงลงกระดาษมาทดสอบกับไอของสารอินทรีย์ไอระเหยนั้น จะเกิดเป็นรูปแบบของสีที่แตกต่างกัน เมื่อแปลงค่าเหล่านั้นเป็น RGB และวิเคราะห์ด้วย principal component analysis จะทำให้สามารถแยกแยะชนิดของสารอินทรีย์ไอระเหยได้ทั้ง 18 ชนิด ในการตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวประจุลบนั้น พอลิไดอะเซทิลีนจะเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงเมื่อได้รับสารลดแรงตึงผิวประจุลบในระดับไมโครโมลาร์ โดยไม่เปลี่ยนสีกับสารลดแรงตึงผิวประจุบวกและเพียงเล็กน้อยเท่านั้นกับแบบที่ไม่มีประจุ งานในส่วนที่สองของโครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่ การพัฒนาวิธีสังเคราะห์สารอะเซทิลีนแบบใหม่ โดยใช้แคลเซียมคาร์ไบด์เป็นแหล่งกำเนิดผ่านปฏิกิริยาโซโนคาซิราคลับปลิง เราแสดงการใช้แคลเซียมคาร์ไบด์โดยตรง ซึ่งเป็นสารแรกๆที่ออกมาจากอุตสาหกรรมหนักเพื่อนำมาสังเคราะห์ไดเอริลเอทไทย โดยมีประสิทธิภาพการสังเคราะห์สารดังกล่าวที่สูง โดยสามารถทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องและใช้ตัวทำละลายที่ไม่จำเป็นต้องไร้น้ำ นอกจากนี้เรายังขยายผลงานนี้ไปสู่การเตรียมพอลิฟีนิลีนเอไทยนีส โดยใช้แคลเซียมคาร์ไบด์กับเอริลไดโอดีน โดยมีประสิทธิภาพการสังเคราะห์ที่สูง (71–93%) มีค่าการพอลิเมอร์เช้นระหว่าง 36 ถึง 128 และมีประสิทธิภาพควอนตัมการรวางแสงระหว่าง 0.34–0.71

คำหลัก : พอลิไดอะเซทิลีน, เซนเซอร์ทางเคมี, แคลเซียมคาร์ไบด์, ไดเอริลเอทไทย

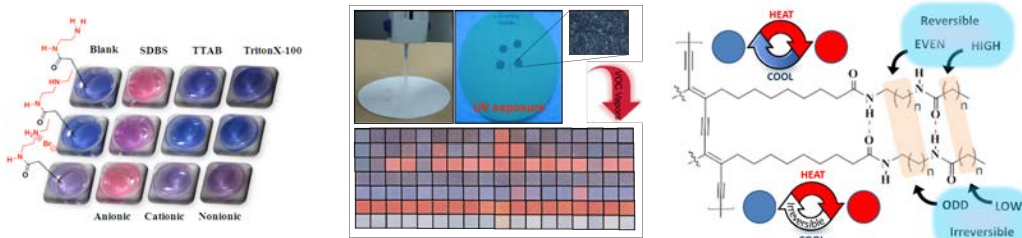
Abstract :

This work consists of two parallel studies, both of which are associated with the synthesis and application of acetylenic compounds. In the first project, we focus on the preparation of thermal and chemical sensor based on colorimetric transition of acetylenic polymers, polydiacetylene (PDA). Blue-to-red color change that takes place in response to environmental perturbations make PDAs an excellent choice for label-free sensor systems. In our lab, we designed and prepared a panel of diacetylene monomers specifically for each sensor application. For example, PDA-based the thermal sensor was prepared from mono amido and diamido diacetylene monomers showing that thermochromic reversibility are varied and can be controlled by the number of methylene linker between the amido. For the chemical sensor, colorimetric PDAs for volatile organic compounds (VOCs) and anionic surfactants detection were also demonstrated. Exposure of the PDAs-tested paper array to VOCs vapor results in the color change possessing the unique colorimetric pattern of each polymer. The color change pattern are measured by RGB values and statistically analyzed by principal component analysis (PCA) leading to distinguish 18 distinct VOCs in the vapor phase. For the anionic surfactants sensor, The blue to pink colorimetric transition of polymerized diacetylenes in the presence of anionic surfactants are observed by the naked eye at the micromolar concentration level while there is no change with cationic surfactants and little response with nonionic surfactants. The second part of this proposal focuses on the development a new methodology for synthesising acetylenic compounds from calcium carbide via Sonogashira coupling reaction. We demonstrated the direct use of calcium carbide, which is a low price primary feedstock from heavy chemical industry for the synthesis of diaryl ethynes. The reaction proceeds in the room temperature in undried solvent to give the diarylethynes in high yields. Also we extends the reaction for the preparation poly-phenyleneethylene (PPEs) from the coupling reaction between calcium carbide and aryl diiodide. PPEs can be prepared in high yields (71–93%) with the degree of polymerization between 36 and 128, offering fluorescence quantum efficiencies in the range of 0.34–0.71.

Keywords : Polydiacetylene, chemical sensor, colorimetric, calcium carbide, diaryl ethynes

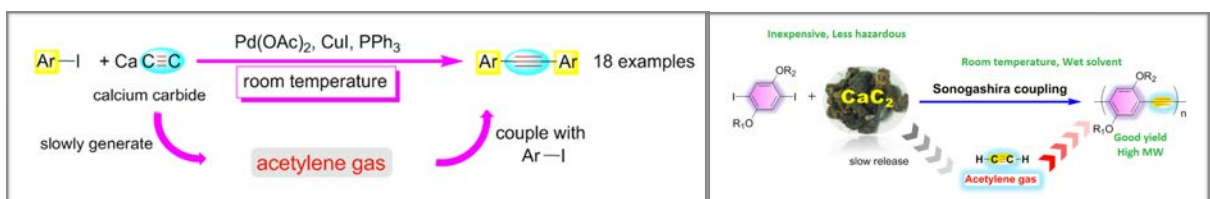
บทสรุปผู้บริหาร

งานวิจัยในโครงการนี้สามารถดำเนินเป็นไปได้ตามความคาดหมาย โดยมีงานวิจัยย่อย 5 โครงการ โดยทั้งหมดได้ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ 5 ฉบับโดยใน 3 โครงการแรกเป็นงานวิจัยพัฒนาตัวตรวจวัดสิ่งแวดล้อม โดยดูการเปลี่ยนสีจากพอลิไดอะเซทรีลีน กลุ่มวิจัยของเราสามารถเตรียมกลุ่มของพอลิไดอะเซทรีลีนที่สามารถตรวจจับสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบอย่างเจาะจง โดยสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงได้ด้วยตาเปล่าได้ด้วยตาเปล่าในระดับไมโครโมลาร์และสามารถใช้การคำนวณทางสถิติมาแยกแยะชนิดของสารลดแรงตึงผิวได้อีกดังแสดงในรูปที่ 1A โดยได้ตีพิมพ์ในวารสาร *Journal of Material Chemistry*, **2011**, *21*, 16391 ในงานวิจัยที่ 2 นั้นกลุ่มวิจัยของเราได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมกลุ่มพอลิไดอะเซทรีลีนที่ติดบนกระดาษ โดยมีโครงสร้างของมอนอเมอร์ที่แตกต่างกันจำนวน 8 ชนิดเพื่อนำมาตรวจสอบและแยกแยะไอของสารอินทรีย์ไอระเหย อะเรย์ตรวจวัดนี้สามารถเกิดการเปลี่ยนสีกับไอของสารอินทรีย์ไอระเหยอย่างชัดเจนและให้รูปแบบการเปลี่ยนสีที่ไม่เหมือนกัน ดังแสดงในรูปที่ 1B นอกจากนี้ยังสามารถนำอะเรย์ตรวจวัดนี้มาใช้เพื่อจำแนกชนิดของน้ำมันรถยนต์ได้เป็นผลสำเร็จโดยสามารถตีพิมพ์ได้ในวารสาร *Journal of Material Chemistry* **2012**, *22*, 5970 โดยในโครงการที่ 3 นั้นเป็นการพัฒนาตัวตรวจวัดอุณหภูมิโดยสังเกตจากการเปลี่ยนสี ผลจากการทดลองในงานวิจัยนี้ได้แสดงบทบาทใหม่ของจำนวนเมทิลลีนกับการผันกลับของสีในสารพอลิไดอะเซทรีลีนซึ่งจะทำให้สามารถออกแบบโมเลกุลพอลิไดอะเซทรีลีนเพื่อเป็นตัวตรวจวัดความร้อนได้อย่างมีระบบ ดังรูปที่ 1C โดยสามารถตีพิมพ์ได้ในวารสาร *Macromolecules* **2012**, *45*, 9038



รูปที่ 1A (ซ้าย) 1B (กลาง) และ 1C (ขวา)

โครงการวิจัยในกลุ่มที่สองนั้นประกอบด้วยโครงการย่อย 2 โครงการ โดยจะเป็นการหาสารตั้งต้นชนิดใหม่ที่ประหยัดและปลอดภัยมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดในการสร้างสารที่มีพันธะสามชนิดต่างๆ โดยในโครงการย่อยที่ 4 กลุ่มวิจัยของเราสามารถใช้แคลเซียมคาร์ไบด์ซึ่งมีราคาถูกและหาง่ายมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมไดเอทรีลีนโดยผ่านปฏิกิริยาโซโนการิราดลัปปลิงดังแสดงในรูปที่ 2A โดยสามารถใช้วิธีนี้จะเตรียมไดเอทรีลีนที่หลากหลายและมีประสิทธิภาพการสังเคราะห์ที่สูง โดยได้ตีพิมพ์ในวารสาร *Tetrahedron* **2011**, *57*, 817 และในโครงการย่อยที่ 5 นี้ได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์พอลิฟีนิลลีนเอไทนิลลีน (*poly-phenyleneethynylene*, PPEs) โดยใช้แคลเซียมคาร์ไบด์เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2B ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้จะมีร้อยละผลได้ น้ำหนักโมเลกุลและมีประสิทธิภาพควอนตัมเท่ากันหรือมากกว่าวิธีที่ใช้ในปัจจุบันโดยตีพิมพ์ในวารสาร *Polymer chemistry*, **2014**, *5*, 48

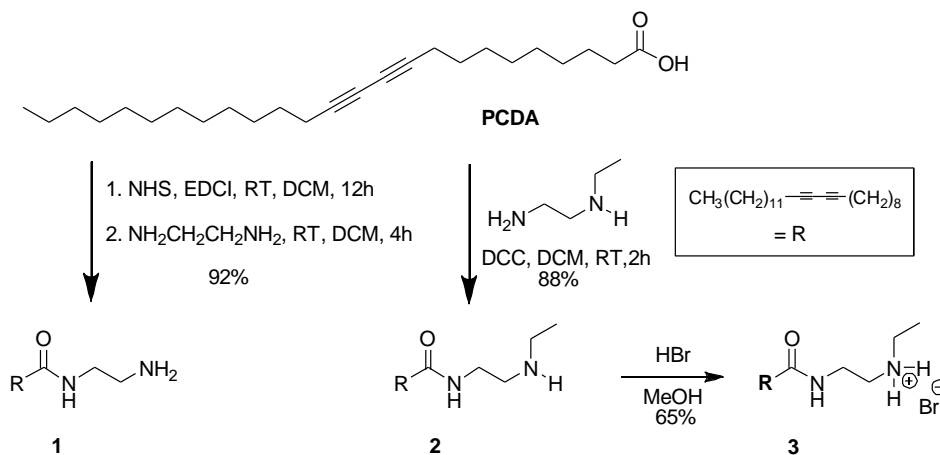


รูปที่ 2A (ซ้าย) และ 2B (ขวา)

เนื้อหางานวิจัย

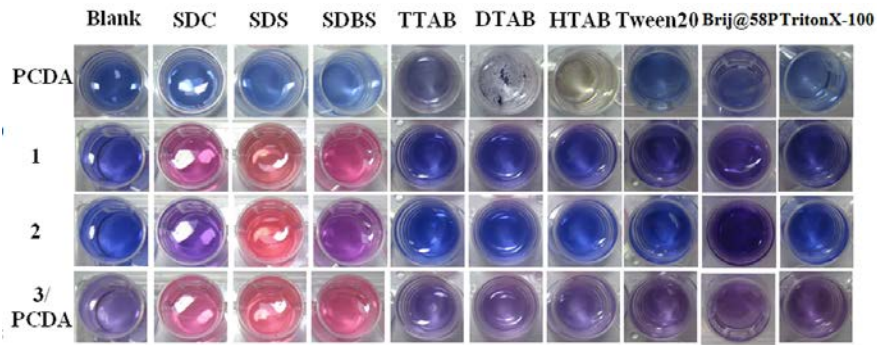
โครงการที่ 1 ตัวตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวแบบประจุลบจากพอลิไดอะเซทิลีนที่มีหมู่เอมีนเป็นองค์ประกอบ

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบใช้กันอย่างแพร่หลายในชีวิตประจำวันและแม้กระทั่งในทางอุตสาหกรรม การ เช่น ใช้เป็นตัวทำความสะอาด ใช้เป็นตัวประสานในเครื่องสำอางค์ ผลิตภัณฑ์ยา และในกระบวนการทางเคมี เป็นต้น ดังนั้นการตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบในแหล่งน้ำเป็นสิ่งจำเป็น เพราะสารเหล่านี้ก่อให้เกิดมลพิษในแหล่งน้ำได้ ซึ่งการปนเปื้อนในแหล่งน้ำจะส่งผลเสียต่อทั้งแหล่งน้ำและสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำนี้ โดยการวิเคราะห์สารเหล่านี้ด้วยเทคนิคทางเคมีวิเคราะห์ จะมีข้อจำกัด เราจึงได้เตรียมพอลิไดอะเซทิลีนที่มีหมู่ฟังก์ชันตรงส่วนหัวที่มีประจุบวกเพื่อใช้ตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ และได้ใช้วิธีทางสถิติที่เรียกว่า PCA เพื่อจำแนกสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบทั้ง 3 ชนิด นอกจากนี้ยังได้ขึ้นรูปพอลิไดอะเซทิลีนบนกระดาษกรองเพื่อใช้ตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบได้อย่างจำเพาะและมีความไวที่ดี งานวิจัยนี้ได้เริ่มจากการสังเคราะห์ไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ที่มีหมู่อะมีนที่แตกต่างกัน 3 ชนิดคือ เอมีนแบบปฐมภูมิ **1** เอมีนทุติยภูมิ **2** และแอมโมเนียมเอมีน **3** ผ่านปฏิกิริยาคลัปปลิงระหว่างเอมีนต่างๆและ PCDA ดังแสดงในแผนภาพที่ 1 โดยได้ประสิทธิภาพการสังเคราะห์ในช่วง 65-92 %



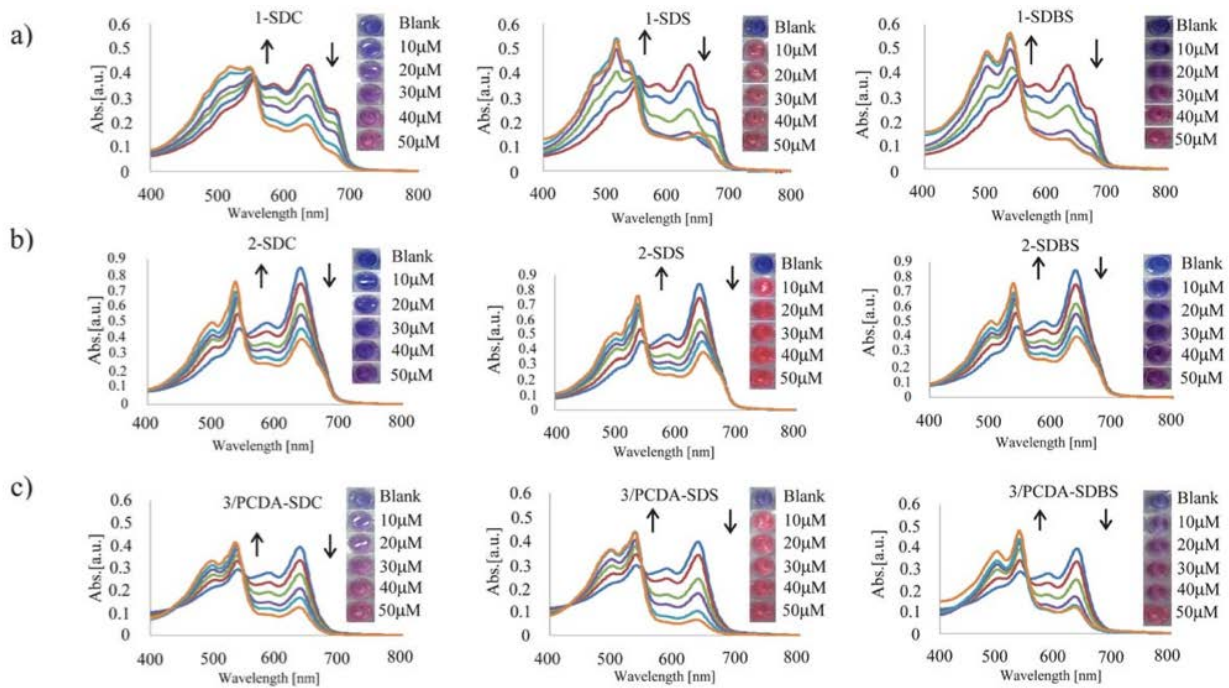
แผนภาพที่ 1

ไดอะเซทิลีนทั้งหมดซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นพอลิไดอะเซทิลีนสีน้ำเงินได้โดย ผ่านการฉายแสงด้วยรังสี UV ได้ เป็นสีน้ำเงินดังแสดงในรูปภาพที่ 3 โดยเมื่อได้รับสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบจากรูปที่ 3 ได้เตรียมสารละลายพอลิไดอะเซทิลีนทั้ง 4 ชนิด คือ PCDA 1 2 และ 3 ที่ความเข้มข้น 0.1 mM จากนั้นได้เติมสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (SDC, SDS และ SDBS) สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (TTAB, DTAB และ HTAB) และสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Tween20, Brij@58P และ Triton X-100) ลงไป 50 uM จากผล (รูปที่ 3) จะเห็นว่า PCDA ไม่ตอบสนองต่อสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบและสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ สำหรับสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกจะเห็น TTAB และ DTAB ทำให้พอลิไดอะเซทิลีนตกตะกอน ส่วน HTAB จะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินไปเป็นสีเหลือง



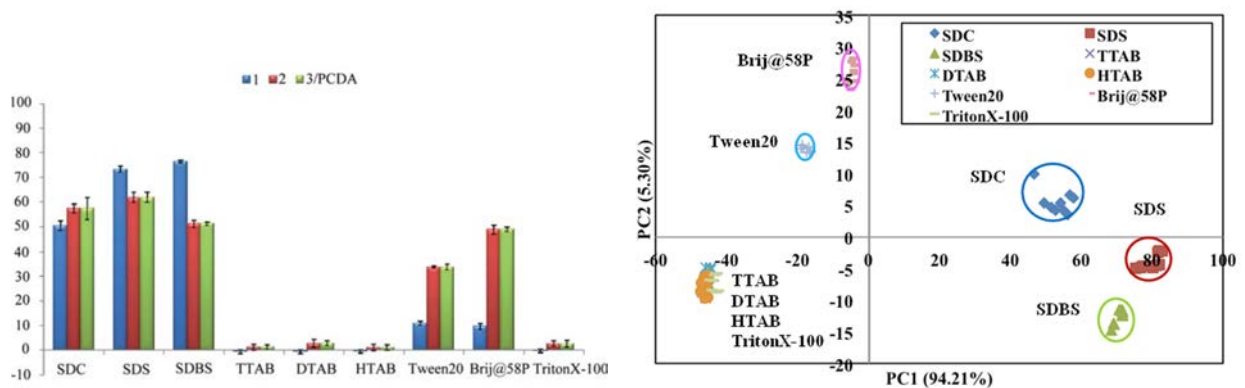
รูปภาพที่ 3

ผลของพอลิไดแอเซทิลีน 1 2 และ 3/PCDA พบว่าเปลี่ยนสีกับสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ จากสีน้ำเงินไปเป็นสีแดง ไม่เปลี่ยนสีกับสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก แต่จะเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นสีม่วงกับสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ คือ Brij@58P โดยทำการทดลองที่ pH ประมาณ 5 ตลอดการทดลอง ซึ่งการเปลี่ยนสีคาดว่าน่าจะเกิดจาก coulombic interaction ระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่เป็น ammonium ของพอลิไดแอเซทิลีนกับประจุลบของสารลดแรงตึงผิว แต่จะเห็นการเปลี่ยนสีเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบจะมีหลายระดับ ดังนั้นเพื่อที่จะทำการตรวจวัดและจำแนกสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ จึงได้ศึกษาการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีน 1 2 และ 3/PCDA ที่ความเข้มข้น 0.1 mM และเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบทั้ง 3 ชนิดที่ความเข้มข้นต่างตั้งแต่ 10-50 uM จากนั้นถ่ายรูปและนำไปศึกษาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ จากผล (รูปที่ 4) จะเห็นเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวชนิดว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรค่อยๆลดลง ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงของพอลิไดแอเซทิลีนที่มีสีน้ำเงิน และค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 530 นาโนเมตรค่อยๆเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงของพอลิไดแอเซทิลีนที่มีสีแดง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของเส้นสเปกตรัมก็สอดคล้องการรูปที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า (รูปที่ 4) และจากยูวีสเปกตรัมจะเห็นว่าพอลิไดแอเซทิลีนทั้ง 3 ชนิดมีความไวต่อ SDS มากที่สุดโดยเปลี่ยนสีจากน้ำเงินไปเป็นสีแดงที่ความเข้มข้น 10 ไมโครโมลาร์ แต่สำหรับกรณีของ SDC และ SDBS จะเปลี่ยนสีจากน้ำเงินไปเป็นสีแดงที่ความเข้มข้นสูงกว่า 20 ไมโครโมลาร์ ส่วนพอลิไดแอเซทิลีนจะเปลี่ยนสีจากน้ำเงินไปเป็นสีแดงที่อย่างชัดเจนคือที่ความเข้มข้น 50 ไมโครโมลาร์ ซึ่งใช้ตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบทั้ง 3 ชนิดได้



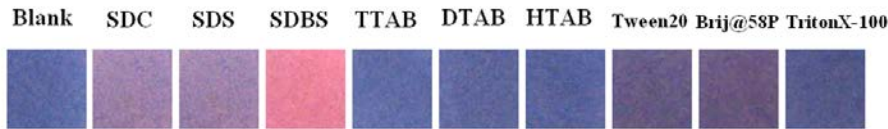
รูปที่ 4A (PDA 1) 4B (PDA 2) และ 4C (PDA 3)

เพื่อแสดงให้เห็นกลุ่มพอลิเมอร์ **1**, **2** และ **3** สามารถนำมาใช้เป็นอะเรย์ที่สามารถแยกแยะชนิดของสารลดแรงตึงผิวได้ เราจึงนำเทคนิค PCA (principal component analysis) มาวิเคราะห์ รูปแบบของสีที่เกิดจากพอลิเมอร์เมื่อได้รับสารลดแรงตึงผิวต่างๆ โดยนำค่า colorimetric response ที่เกิดการเปลี่ยนสีระหว่าง พอลิเมอร์ **1**, **2** และ **3** และสารลดแรงตึงผิวทั้ง 9 ชนิดที่ 50 ไมโครโมลาร์ ดังรูปที่ 5A มาประมวลผลให้อยู่ใน PC score ดังแสดงในรูปที่ 5B พบว่า score plot ที่ได้นั้นอยู่ใน PC 1 เท่ากับ 94.2 และใน PC 2 เท่ากับ 5.30 โดยพบว่ามีค่าทั้งหมดได้ถูกแยกออกเป็น 6 กลุ่ม โดยเป็น สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบทั้ง 3 ชนิดและสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ 2 ชนิด และในส่วนของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกนั้นจะกระจุกรวมกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากค่า colorimetric response เมื่อทำการสุ่มทางสถิติ สรุปได้ว่าพอลิเมอร์ทั้งสามชนิดที่เตรียมขึ้นจะสามารถบ่งชนิดของสารลดแรงตึงผิวประจุลบได้อย่างชัดเจน โดยมีค่าความถูกต้องที่ 100%



รูปภาพที่ 5A (ซ้าย) และ 5B (ขวา)

จากนั้นได้นำพอลิไดอะเซทิลีน 1 ไปขึ้นรูปบนกระดาษแล้วนำไปทดสอบกับสารลดแรงตึงผิวทั้ง 9 ชนิด โดยจุ่มพอลิไดอะเซทิลีน 1 ที่ขึ้นรูปบนกระดาษในสารลดแรงตึงผิวทั้ง 9 ชนิดเป็นเวลา 20 นาที ผลพบว่า พอลิไดอะเซทิลีน 1 เปลี่ยนสีกับสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบทั้ง 3 ชนิด คือ SDC SDS และ SDBS แต่ SDBS จะเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงชัดเจนที่สุดรูปที่ 6

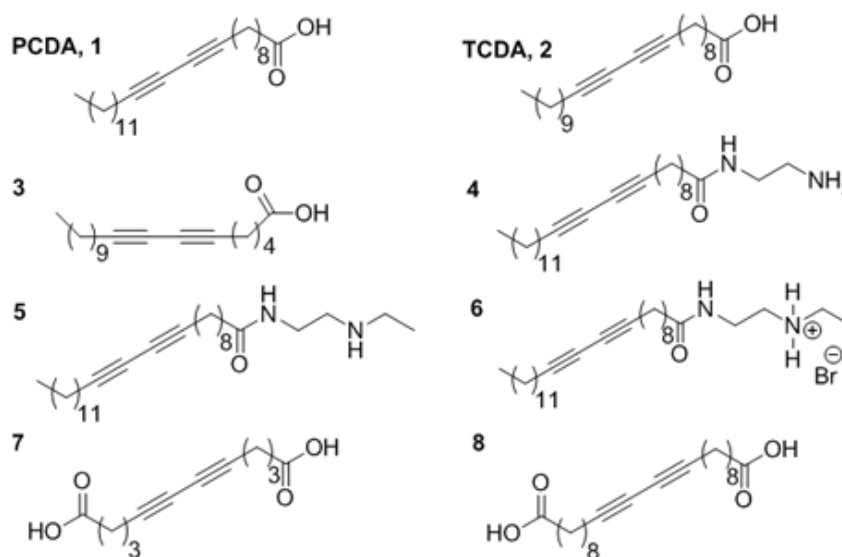


รูปภาพที่ 6

ผู้วิจัยได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมสารตัววัดโดยอาศัยการเทียบสีจากพอลิไดอะเซทิลีนที่มีความจำเพาะและความไวในการตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ โดยอาศัยหมู่ amino, secondary amino และ ammonium ที่ส่วนปลาย โดยการตรวจวัด SDS SDC และ SDBS อยู่ในระดับไมโครโมลาร์และสามารถสังเกตการเปลี่ยนสีได้ด้วยตาเปล่า จากนั้นได้ใช้เทคนิค PCA เพื่อใช้จำแนกชนิดของสารลดแรงตึงผิว และได้นำพอลิไดอะเซทิลีนไปขึ้นรูปบนกระดาษเพื่อตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบในภาคสนามได้เป็นผลสำเร็จ

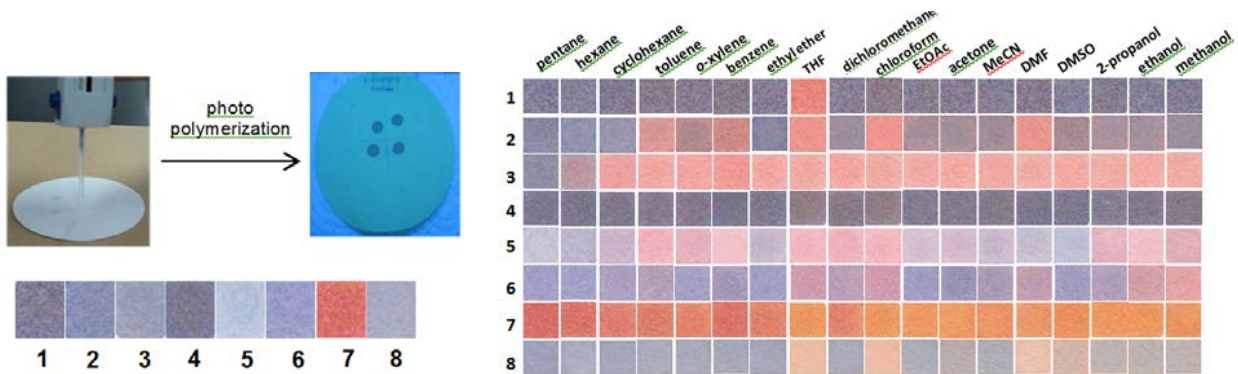
โครงการที่ 2 กลุ่มตัวตรวจวัดเทียบสีจากกระดาษที่มีพอลิไออะเซทิลีนเพื่อใช้ในการตรวจสอบสารอินทรีย์ไอระเหย

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้มอนอเมอร์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน 8 ชนิดที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 7 โดยมีมอนอเมอร์ 1 และ 2 สามารถสังเคราะห์ได้ขณะที่มอนอเมอร์ 3-8 สังเคราะห์ขึ้นมาเองโดยผ่านคลัปปลิง 1- 3 ขั้นตอน โดยมีประสิทธิภาพการสังเคราะห์อยู่ที่ 60-70 %



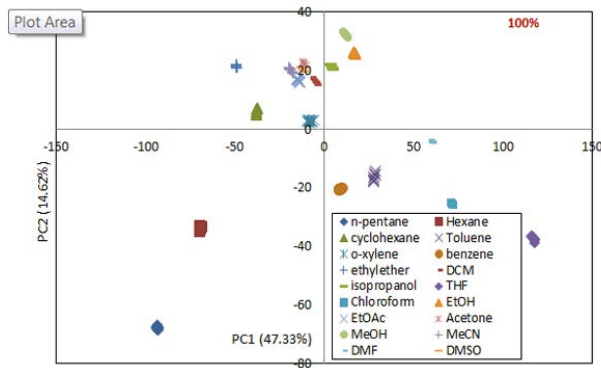
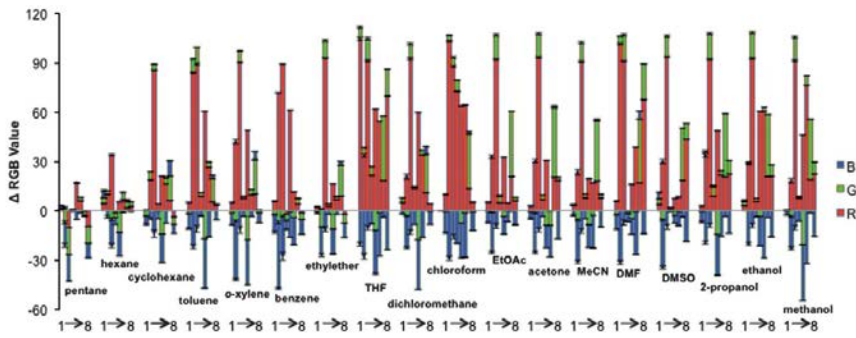
รูปภาพที่ 7

มอนอเมอร์ทั้ง 8 ชนิดนี้สามารถนำมาขึ้นรูปบนกระดาษกรองโดยวิธี ครอบแคสโดยใช้ตัวทำละลายเททระไฮโดรฟิวแรนและทำการพอลิเมอร์ไรซ์ด้วยรังสียูวีไปเป็นพอลิไดอะเซทิลีนที่ตรึงอยู่บนกระดาษกรอง ดังแสดงในรูปภาพที่ 7A โดยพบว่ามอนอเมอร์ทั้ง 8 ชนิดสามารถขึ้นรูปบนกระดาษและให้สีน้ำเงินของพอลิไดอะเซทิลีนได้ทั้งหมด ยกเว้นมอนอเมอร์ 7 ซึ่งคาดว่าป็นผลมาจากการเรียงตัวที่ไม่เหมาะสม โดยพบว่าเมื่อพอลิเมอร์ไรซ์จะให้พอลิเมอร์ที่มีสีแดง อน่างไรก็ตามพอลิไดอะเซทิลีนที่ตรึงบนกระดาษเหล่านี้มีความเสถียรที่สูงมากโดยสามารถเก็บในห้องปฏิบัติการมากกว่าสัปดาห์โดยไม่เปลี่ยนสี เมื่อพอลิไดอะเซทิลีนทั้งแปดชนิดได้รับไอของสารอินทรีย์ไอระเหยทั้ง 18 ชนิดโดยจะนำไปติดกับจานเพาะเลี้ยงเชื้อด้านใน ซึ่งจานเพาะเหล่านี้จะมีตัวทำละลายชนิดต่างๆอยู่ โดยเมื่อเวลาผ่านไป 20 นาทีพอลิเมอร์ที่ตรึงบนกระดาษเหล่านี้จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบไม่ย้อนกลับ ซึ่งแต่ละชนิดจะให้สีที่แตกต่างกันเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าดังแสดงในรูป 7B โดยสังเกตเห็นว่าแม้จะทดลองกับตัวทำละลายที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกันเช่น เพนเทนและเฮกเซน (รูป 7B) แต่รูปแบบของการเปลี่ยนสีจะไม่เหมือนกัน



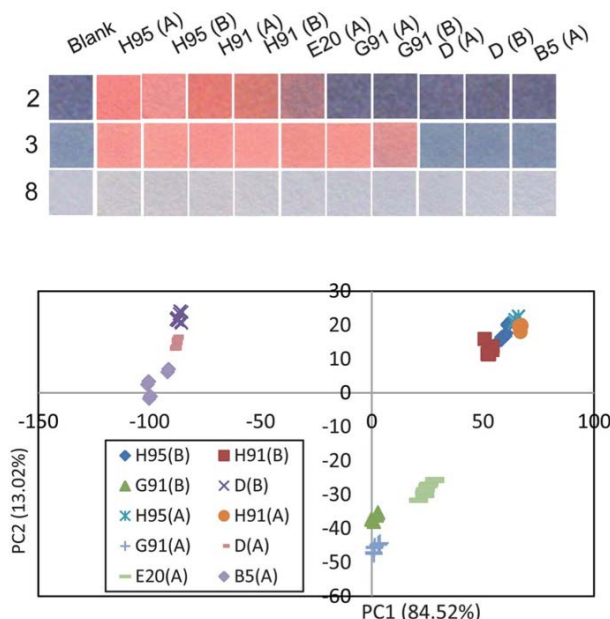
รูปภาพที่ 7A (ซ้าย) 7B (ขวา)

เมื่อรวมตัวตรวจวัดทุกตัวเข้าเป็นกลุ่มเราสามารถวัดการเปลี่ยนสีในรูปของค่า RGB (red green blue) ดังแสดงในรูป 8A โดยใช้ โปรแกรม Adobe Photoshop วัดหาค่า RGB โดยใช้เครื่อง Scanner จากรูป 8A นั้นจะสังเกตเห็นว่า ค่าที่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากที่สุดคือ ค่า สีแดง R ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการสังเกตด้วยตาเปล่า โดยค่าที่ได้นั้นจะเป็นผลมาจากการทดลองทั้งหมด 9 ครั้ง จะสังเกตเห็นว่าค่าความคลาดเคลื่อนจาก error bar นั้นน้อยมากซึ่งแสดงถึงความแน่นอนของการทดลองนี้ ค่า RGB ที่ได้ออกมาสามารถนำไปแยกแยะไอสารอินทรีย์ไอระเหยทั้ง 18 ชนิดโดยใช้โปรแกรมทางสถิติ ที่เรียกว่า PCA (การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก) ดังแสดงในรูป 8B โดยพบว่าค่า score plot ที่ได้นั้นอยู่ใน PC 1 เท่ากับ 47.3 และใน PC 2 เท่ากับ 16.4 โดยพบว่าค่าทั้งหมดได้ถูกแยกออกเป็น 18 กลุ่มของแต่ละตัวทำละลายทั้ง 18 ชนิดโดยไม่มีการซ้อนทับกันขอข้อมูล เมื่อทำการสุ่มทางสถิติพบว่า ค่าความถูกต้องถึง 100 % ยืนยันได้ว่า อะเรย์นี้สามารถแยกแยะสารอินทรีย์ไอระเหยได้ทั้งหมด 18 ชนิด



รูปที่ 8 A (บน) 8B (ล่าง)

เรายังได้นำกลุ่มของพอลิไดอะเซทิลีนที่ตริบบนกระดาษทั้งสามชนิด (2 3 และ 4) มาประยุกต์ใช้ในการแยกชนิดของน้ำมันเบนซิน โดยเราได้นำน้ำมาจากบริษัทในประเทศไทยมาทดสอบ 2 ยี่ห้อ (A และ B) โดยมีน้ำมันเกรดต่างๆ เช่น H95 คือ โซฮอลล์ 95 H91 คือโซฮอลล์ 91 E20 คือ เอทanolผสม 20 G91 คือ เบนซิน 91 D คือ ดีเซล และ B5 คือ ไบโอดีเซล มาทดสอบเพื่อแยกชนิดของน้ำมัน โดยเราคาดว่าองค์ประกอบที่แตกต่างกันของน้ำมันแต่ละชนิดจะทำให้การเปลี่ยนสีกับพอลิเมอร์ไม่เท่ากัน โดยจะเห็นว่าน้ำมันเกรดเดียวกันแต่มาจากต่างบริษัทจะมีการเปลี่ยนสีเหมือนกัน ในขณะที่น้ำมันคนละเกรดจะให้การเปลี่ยนสีที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่

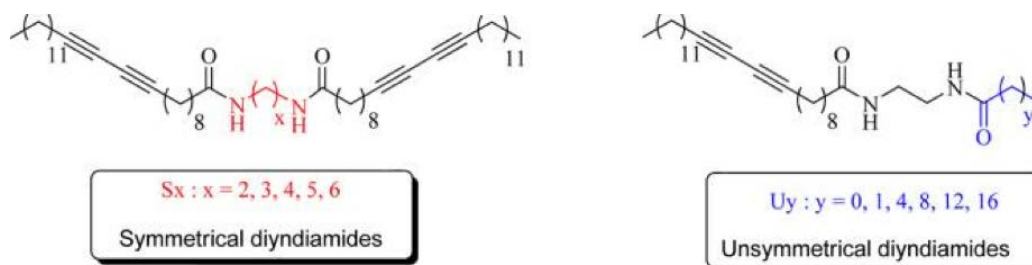


รูปที่ 9A (บน) 9B (ล่าง)

9A และเมื่อใช้หลักทฤษฎี PCA (การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก) ดังแสดงในรูป 9B โดยพบว่าค่า score plot ที่ได้นั้นอยู่ใน PC 1 เท่ากับ 84.5 และใน PC 2 เท่ากับ 113.0 โดยพบว่าค่าทั้งหมดได้ถูกแยกตามเกรดของน้ำมัน และจะซ้อนทับกันเมื่อเป็นน้ำมันเกรดเดียวกันแต่มาจากคนละแหล่ง ซึ่งยืนยันได้ว่าอะเรย์ของเราสามารถแยกชนิดของน้ำมันได้ โดยเป็นผลมาจากองค์ประกอบของน้ำมันแต่ละชนิด

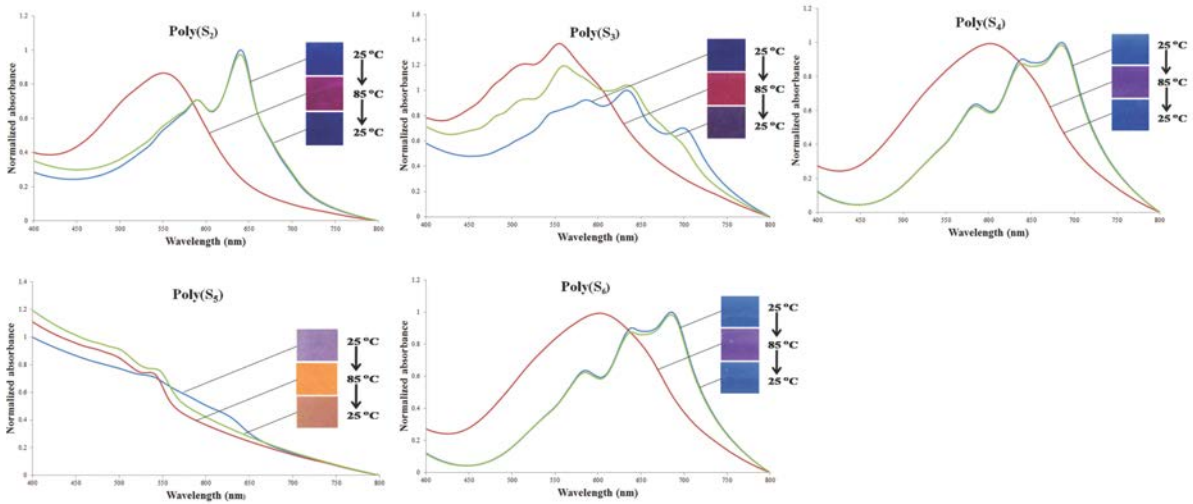
โครงการที่ 3 ผลของความยาวสายโซ่แอลคิลต่อการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิของพอลิไดอะเซทิลีนที่มีเอไมด์สองหมู่

ในงานวิจัยนี้ พอลิไดอะเซทิลีนหมู่เอไมด์ที่มีลิงเกอร์ที่แตกต่างกันทั้งหมด 11 ชนิดดังรูปที่ 10 แบ่งเป็นสองกลุ่ม ได้ถูกเตรียมขึ้นมาและศึกษาสมบัติของการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิ เพื่อพิสูจน์ผลกระทบของจำนวนเมทิลีนที่อยู่ระหว่างหมู่เอไมด์ (x) และที่อยู่ตรงส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ (y) ดังแสดงในรูปที่ 3 สำหรับกลุ่มแรกนั้นไดเอไมด์แบบสมมาตรทั้งห้ามอนอเมอร์ (Sx) ที่มีจำนวนเมทิลีนที่อยู่ระหว่างหมู่เอไมด์ต่างกัน ถูกเตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาควบแน่นของ 10,12 เพนตะโคไซด์อายนอริกแอซิด (PCDA) กับไดเอมีนที่สอดคล้องกันโดยมีประสิทธิภาพการสังเคราะห์ในช่วง 72-79% สำหรับกลุ่มที่สองนั้นไดเอไมด์แบบไม่สมมาตรทั้งหกมอนอเมอร์ (Uy) ถูกเตรียมจาก PCDA ในสองขั้นตอนนั่นคือ ปฏิกิริยาคัปปลิงระหว่างเอทิลีนไดเอมีนกับ PCDA ทำให้ได้ AEPCDA ตามด้วยการทำปฏิกิริยาเอซิลเลชันกับแอนไฮไดรด์ที่สอดคล้องกันเพื่อเปลี่ยนไปเป็น ไดเอไมด์มอนอเมอร์แบบไม่สมมาตรต่าง ๆ โดยมีประสิทธิภาพการสังเคราะห์ที่ดีจนถึงดีมาก



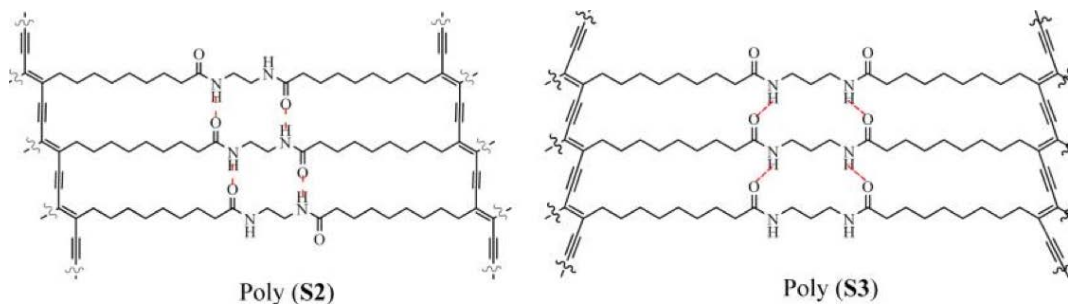
รูปที่ 10

มอนอเมอร์ที่ถูกเตรียมได้ทุกตัวสามารถกระจายตัวได้ในน้ำมีลลิควโดยอัลตราโซนิเคชัน และเปลี่ยนไปเป็นสารละลายของพอลิไดอะเซทิลีนที่มีสีน้ำเงินด้วยการฉายแสงยูวี การศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิของพอลิไดอะเซทิลีนทั้งสองกลุ่มแสดงให้เห็นถึงความเกี่ยวเนื่องกันของโครงสร้างกับผลของช่วงในการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิและความสามารถในการผันกลับได้ของสีตามอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 11 ในส่วนของพอลิไดอะเซทิลีนที่เตรียมจากไดเอไมด์มอนอเมอร์แบบสมมาตร (Sx) พบว่าช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสี (CTT) อยู่ในช่วงที่สูง (70-80°C) และสีของมันสามารถผันกลับตามอุณหภูมิได้อย่างสมบูรณ์ (%DR = 88-93) อย่างไรก็ตามพอลิไดอะเซทิลีนกลุ่มนี้ (Sx) ที่ประกอบด้วยเมทิลีนที่อยู่ระหว่างหมู่เอไมด์(X) จำนวนค่านั้นแสดงให้เห็นว่ามีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนสี (CTT) ที่ต่ำกว่า (35-45°C) และยังคงแสดงสีของมันสามารถในการผันกลับสีตามอุณหภูมิได้ไม่สมบูรณ์ (%DR = 20-65)



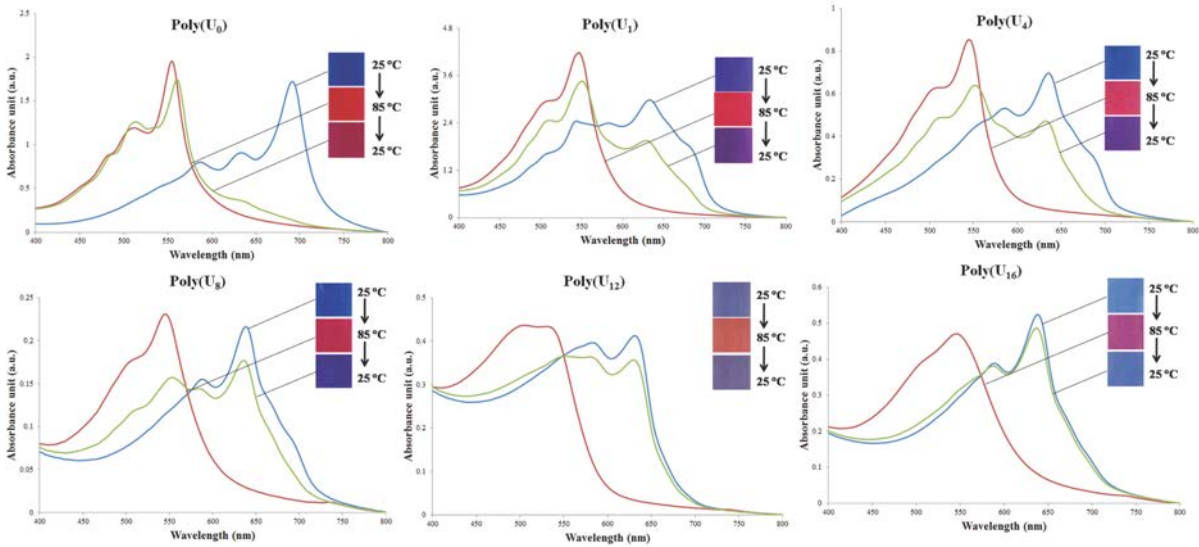
รูปที่ 11

สมบัติของของการผันกลับของสีตามอุณหภูมิของพอลิไดอะเซทิลีนที่เตรียมจากไดอะนอริกแอซิด ไดเอไมด์มอนอเมอร์แบบสมมาตร (Sx) นั้นขึ้นกับ จำนวนคู่และคี่ของสายโซ่กลางระหว่างเอไมด์นั้นสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 12 โดยในพอลิเมอร์สายคู่เช่น Poly (S2) นั้นจะมีการจัดเรียงตัวที่สมบูรณ์ ซึ่งทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์และส่งผลให้สมบัติการผันกลับของสีเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่พอลิเมอร์สายคี่เช่น Poly (S3) นั้น สายโซ่ตรงกลางไม่สามารถจัดเรียงตัวได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 12 (ขวา) โดยจะเกิดการผลักรันของสายโซ่และทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายเกิดขึ้นได้ไม่ดี



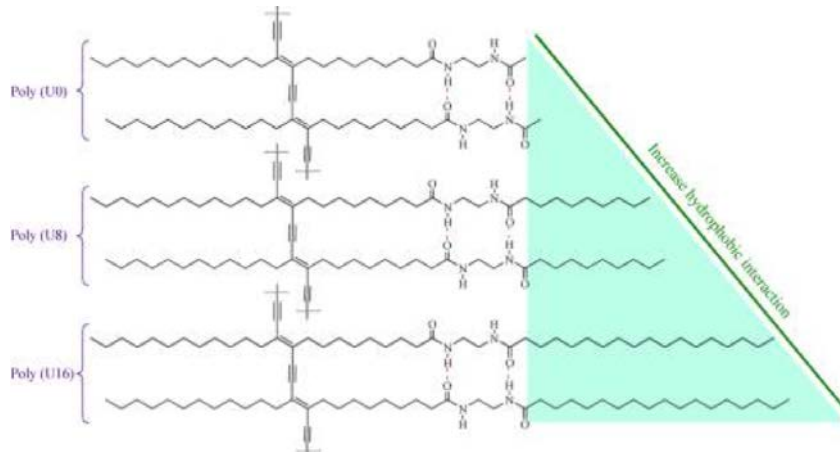
รูปที่ 12

อย่างไรก็ตามพอลิไดอะเซทิลีนของไดอะนอริกแอซิดไดเอไมด์มอนอเมอร์แบบไม่สมมาตร (Uy) นั้นแสดงให้เห็นแนวโน้มที่แตกต่างกัน นั่นคือระดับความสามารถในการผันกลับสีตามอุณหภูมิ (%DR) ของพอลิไดอะเซทิลีนในกลุ่มนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนของกลุ่มเมทิลีนในส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำ (y) นั้นเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 13 ดังจะเห็นได้ว่าเมื่อมีสายโซ่เมทิลีนจำนวนน้อยเช่น poly (U0) นั้น เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนจนเปลี่ยนจากน้ำเงินเป็นแดงแล้ว จะไม่สามารถเปลี่ยนสีกลับไปที่สีน้ำเงินแม้ว่าจะลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่เมื่อใช้พอลิเมอร์สายยาวเช่น poly (U16) สีของพอลิเมอร์จะผันกลับที่สีน้ำเงินมาหลังจากลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง โดยกราฟยูวีสเปกตรัมนั้นจะซ้อนทับกันอย่างพอดี แสดงให้เห็นถึงการผันกลับอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 13

สมบัติของการผันกลับของสีตามอุณหภูมิของตามพอลิไดอะเซทิลีนของไดอายนอริกแอซิดไดเอไมด์มอนอเมอร์แบบไม่สมมาตร (Uy) ที่เพิ่มขึ้นตามความยาวสายโซ่ (y) นั้นเนื่องมาจาก ในกรณีที่สายโซ่สั้นจะเกิดการผลักกันและรบกวนพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายดังแสดงในรูปที่ 14 ในขณะที่เมื่อสายโซ่ยาวขึ้นจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวที่ดีขึ้นจาก hydrophobic interaction และทำให้สายโซ่เข้าไถ่กัน ส่งผลให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นเนื่องจากเข้าไถ่กันมากขึ้น



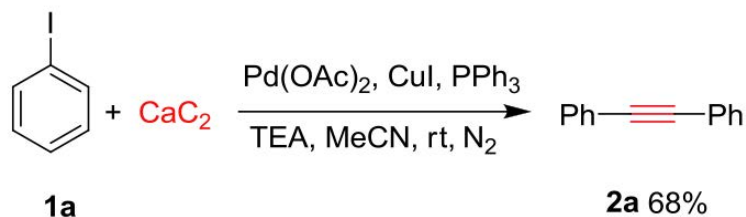
รูปที่ 14

ผลที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าจำนวนของเมทิลีนมีบทบาทสำคัญในการผันกลับของสีในกระบวนการเพิ่มความร้อนและลดความร้อนของพอลิไดอะเซทิลีน ผลการทดลองนี้จะให้แนวทางในการออกแบบโมเลกุลของพอลิไดอะเซทิลีนเพื่อการพัฒนาใช้งานเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดความร้อน

โครงการที่ 4 พัฒนาริธีสังเคราะห์ไดเอริลเอทไธน์จากแคลเซียมคาร์ไบด์ผ่านปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัลปปลิง

มากกว่า 2 ทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการใช้ปฏิกิริยาการเข้าคู่กัน (coupling) โดยพาลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยา Heck, Suzuki, Nigishi, Stille และปฏิกิริยา Sonogashira ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสำหรับการเชื่อมพันธะระหว่าง sp-C และ sp²-C เข้าด้วยกันเพื่อสร้างสารที่มีองค์ประกอบของพันธะสามสำหรับการสังเคราะห์ไดเอริลเอทไธน์ และพอลิเมอร์ของ areneethynylene ซึ่งเป็นสารที่มีองค์ประกอบเป็นพันธะสามนั้น จะทำการสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยา sonogashira coupling และใช้ terminal acetylene ที่อยู่ในรูป protected acetylene ซึ่งเป็นแหล่งของ sp-C และต่อมาในภายหลังก็ยังมีการใช้ก๊าซ acetylene เพื่อเป็นตัวให้ sp-C อีกด้วย การสังเคราะห์ไดเอริลเอทไธน์ โดยใช้ก๊าซอะเซทิลีนมีข้อดีกว่าการใช้ terminal acetylene คือมีราคาถูกกว่าและนอกจากนี้ยังสังเคราะห์เพียง 1 ขั้นตอนเท่านั้น แต่เนื่องจากว่าการใช้ก๊าซอะเซทิลีนยากต่อการลดทอน ต้องทำในระบบปิดและเป็นก๊าซที่ไวไฟ ดังนั้นการสังเคราะห์ diarylethynes ในปัจจุบันก็ยังคงเลือกใช้ terminal acetylene ที่มีการสังเคราะห์ 3 ขั้นตอนอยู่ในงานวิจัยนี้สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการนำเอริลไอโอดีน มาทำปฏิกิริยาโซโนกาชิราคัลปปลิงกับแคลเซียมคาร์ไบด์เกิดเป็นไดเอริลเอทไธน์ ซึ่งแคลเซียมคาร์ไบด์ มีราคาถูก ง่ายและเป็นพิษน้อยกว่าแหล่งของ sp-C อื่นๆ

เริ่มต้นเราทำการศึกษาการใช้แคลเซียมคาร์ไบด์กับ halobenzene (Br, I) หรือ sulfonate ester (OTs, OTf) ในสารละลายอะซิโตนไตรีนที่อุณหภูมิห้อง โดยมี Pd(OAc)₂ (2.5 mol%), triphenylphosphine (PPh₃, 5 mol %), CuI (5mol %), และ triethylamine (TEA) พบว่าปฏิกิริยาของ bromobenzene หรือ triflate ไม่เกิดผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการและเหลือสารตั้งต้นกลับคืนมาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งสารตั้งต้นที่เหลือนั้นก็ผสมกับสารประกอบที่ไม่สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ ส่วนในกรณีของ tosylate เกิดเป็นไดฟีนอลเอทไธน์ เพียงเล็กน้อย และสามารถแยกสารตั้งต้นออกมาได้เกือบ 100% ซึ่งเราก็คาดหวังว่าเอริลไอโอดีนจะช่วยเพิ่มการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ภายใต้สภาวะเช่นเดียวกันนี้ได้ในขณะที่เอริลโบรไมด์เกิดได้น้อยหรือไม่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ดังนั้นเราจึงเปลี่ยนเอริลโบรไมด์เป็นเอริลไอโอดีน พบว่าเกิดเป็น diphenylethyne (2a) 68% และสามารถแยกสารตั้งต้นหรือไอโอดีนเบนซีนกลับคืนมาได้ 15% แผนผังที่ 2

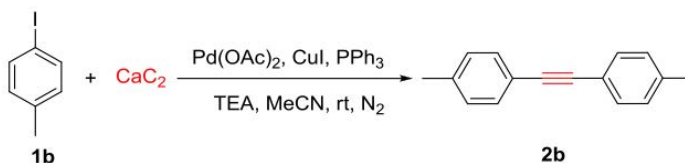


แผนผังที่ 2

ในขั้นตอนนี้เราเริ่มต้นด้วยการเลือกใช้ 4-iodotoluene เนื่องจากมีความแตกต่างกันที่ชัดเจนของ 1H NMR ของสารตั้งต้น 1b และผลิตภัณฑ์ 2b เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม รวมถึงศึกษาชนิดของ Pd, Cu, ชนิดของเบสผลของอุณหภูมิ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงไป (ตาราง 1) จากผลการทดลองพบว่า Pd(OAc)₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดที่ใช้เร่งในปฏิกิริยานี้โดยทำการเปรียบเทียบกับ bis(triphenylphosphine)-palladium(II) dichloride และ palladium tetrakis (ตาราง 1, บันทึก 1-3) สำหรับศึกษาผลของ CuI ก็ให้ผลที่ชัดเจนว่าหากไม่เติม CuI จะให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ต่ำลง (ตาราง 1, บันทึก 4)

อย่างไรก็ตามคอปเปอร์ชนิดอื่นๆ อย่างเช่น CuOAc, Cu(OAc)₂ สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการสังเคราะห์ diphenylethyne ได้และให้ผลที่ดีเช่นเดียวกันกับการใช้ CuI (ตาราง 1, บันทึก 5 และ 6) สำหรับการศึกษเบื้องต้นชี้ให้เห็นว่าเบส TEA มีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับเบสตัวอื่นๆ แม้ว่า diisopropylethylamine ให้ผลลัพธ์ที่น่าพอใจ (ตาราง 1, บันทึก 7) เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้นจนถึง 60 องศาเซลเซียสพบว่า 1,2-di-p-tolyethyne จะระเหิดหรือถูกทำให้แยกออกไปโดยไม่สามารถนำสารตั้งต้นใด ๆ กลับคืนมาได้ (ตาราง 1, บันทึก 10) และถ้าหากทำการทดลองภายใต้สภาวะบรรยากาศพบว่า ร้อยละของผลิตภัณฑ์จะลดลง (ตาราง 1, 30%, บันทึก 11) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับที่ทดลองภายใต้สภาวะไนโตรเจน จากการศึกษาดังกล่าวทำให้เราทราบว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและที่นำที่ที่สุดคือปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง (บันทึก 1 และ 12) ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาเข้าคู่กันของ 4-iodotoluene 1b คือใช้ 4-iodotoluene 1b (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd(OAc)₂ (5%), PPh₃ (10%), CuI (10%), and triethylamine (3 equiv) ในสารละลาย MeCN ที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน สำหรับสภาวะที่ดีที่สุดนี้ ผลิตภัณฑ์การเข้าคู่กัน (2b) ถูกแยกออกมาได้ 99% (ตาราง 1, บันทึก 12) สำหรับการเปลี่ยนสารตั้งต้น 1b ไปเป็นผลิตภัณฑ์ 2b อย่างสมบูรณ์นั้นยืนยันได้จากเทคนิค NMR และ TLC

ตารางที่ 1



Entry	Pd/Cu source	Base	Solvent	Yield ^b (%)
1	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	50
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	TEA	MeCN	24
3	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	TEA	MeCN	24
4	Pd(OAc) ₂ /—	TEA	MeCN	22
5	Pd(OAc) ₂ /CuOAc	TEA	MeCN	50
6	Pd(OAc) ₂ /(CuOAc) ₂	TEA	MeCN	50
7	Pd(OAc) ₂ /CuI	DIPEA	MeCN	41
8	Pd(OAc) ₂ /CuI	K ₂ CO ₃	THF	0 ^c
9	Pd(OAc) ₂ /CuI	K ₂ CO ₃	MeOH	16
10	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	40 ^d
11	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	30 ^e
12	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	99 ^f

^a Unless otherwise noted, a mixture of 4-iodotoluene (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd catalyst (2.5%), PPh₃ (5%), Cu catalyst (5%), and base (3 equiv) was stirred at room temperature for 10 h.

^b Isolated yield.

^c 4-Iodotoluene (90%) was recovered.

^d Heated at 60 °C.

^e Reaction was carried out under air.


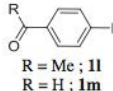

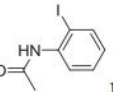

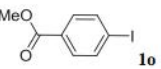

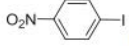

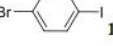

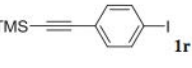

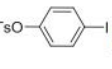
^f Pd(OAc)₂ (5%), 10% CuI, and 10% of PPh₃ were used.

สำหรับการสังเคราะห์ไดนิลเอไธน์ด้วยวิธีใหม่นี้ได้ทำการทดสอบกับแอริลไอโอดีน ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายตามที่มีขายหรือรวมถึงที่สามารถเตรียมได้จากงานวิจัยอื่นๆ โดยนำเอา แอริลไอโอดีนและอนุพันธ์อื่นๆมาทำปฏิกิริยาเข้าคู่กันกับแคลเซียมคาร์ไบด์ภายใต้สภาวะที่ศึกษามาแล้ว (ตาราง 2, บันทึก 12) และให้ผลดังที่แสดงในตาราง 2 โดยแอริลไอโอดีนที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน เช่น asmethyl, naphthyl, และ methoxy (ตาราง 2, บันทึก 2-4) ซึ่งให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ของ bisarylacetylenes ค่อนข้างเป็นที่น่าพอใจ ยิ่งไปกว่านั้นคือเรากำลังศึกษา

ตำแหน่งของหมู่แทนที่พบว่า ตำแหน่งของหมู่แทนที่มีผลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น อย่างเช่นในกรณีของ 3 ไอโซเมอร์ของ iodotoluene (1b, 1c, 1d) ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2b, 2c และ 2d ร้อยละ 99, 99 และ 96 ตามลำดับ (บันทึก 2) อย่างไรก็ตาม 4-iodobenzyl alcohol (1i), 4-iodo aniline (1j) ไม่เหมาะที่จะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ดังกล่าว เพราะว่าผลิตภัณฑ์ 2i ได้ร้อยละ 41 ในขณะที่ 1j เกิดเป็นของผสมของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Pd ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับหมู่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงอย่างออกซิเจนหรือไนโตรเจนอะตอม แต่จะให้อัตราของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนหมู่แทนที่จากหมู่ hydroxyl เป็นหมู่ methylate (1h) ผลิตภัณฑ์ 2h ถูกแยกได้ในร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่สูง ยิ่งไปกว่านั้นเราทำการทดลองกับ iodobenzene ที่มีหมู่ sulfur (1k) พบว่าก็ไม่ส่งผลกระทบต่อการเกิดเป็น 2k (99%) และในกรณีหมู่แทนที่ ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น aldehyde, ketone, amido, ester และ nitro ซึ่งก็พบว่าผลิตภัณฑ์การเข้าคู่กันให้อัตราของผลิตภัณฑ์เป็นที่น่าพอใจเช่นเดียวกัน (ตาราง 2, บันทึก 8-11) นอกจากนี้หมู่ฮาโลอีนอื่นๆ เช่น bromo และ tosyl มีลักษณะเช่นเดียวกับกับ trimethylsilyl ที่เป็นหมู่ปกป้องก็พบว่าสารที่มีหมู่เหล่านี้ปฏิกิริยาก็เกิดได้ดีในสภาวะที่ได้ศึกษาดังกล่าว โดยตำแหน่งที่เลือกเกิดปฏิกิริยาจะเลือกเกิดที่ตำแหน่งที่เป็นหมู่ iodo เป็นหมู่แทนที่และให้อัตราของผลิตภัณฑ์ที่ดีเช่นกัน (ตาราง 2, บันทึก 12-14) การสังเคราะห์ diarylethynes โดยใช้แคลเซียมคาร์ไบด์ที่ใช้ Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการ สามารถใช้ได้กับสารตั้งต้นที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายที่ทนกับสภาวะดังกล่าว และความเข้มข้นของก๊าซอะเซทิลีนที่เหมาะสมที่ถูกปล่อยออกมาที่ละน้อยภายใต้สภาวะดังกล่าว และเนื่องจากมีความจำเพาะเจาะจงในการเลือกทำปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันซึ่งคาดว่าจะนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีพายุคอนจูเกตได้ในอนาคต

ตารางที่ 2

$$\text{ArI} + \text{CaC}_2 \xrightarrow[\text{TEA, MeCN, rt, N}_2]{\text{Pd(OAc)}_2, \text{CuI, PPh}_3} \text{Ar-C}\equiv\text{C-Ar}$$

Entry	Aryl iodide	Product	Yield ^b	Entry	Aryl iodide	Product	Yield ^b
1		2a	96%	8		2l 2m	99% 87%
2	 <i>p</i> : 1b , <i>m</i> : 1c , <i>o</i> : 1d	2b 2c 2d	99% 99% 96%	9		2n	94%
3		2e	96%	10		2o	74%
4		2f 2g	96% 80% ^c	11		2p	96%
5		2h 2i	99% 41% ^c	12		2q	97%
6		2j	Complex mixture	13		2r	97%
7		2k	99%	14		2s	99%

^a General conditions: a mixture of aryl iodides (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd(OAc)₂ (5%), PPh₃ (10%), CuI (10%), and TEA (3 equiv) was stirred for 12 h, and purified by filtration through a short plug of silica gel.

^b Isolated yield.

^c Purified by column chromatography.

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น ปฏิกิริยาใช้ MeCN เป็นตัวทำละลายเราจึงสนใจที่จะศึกษาผลกระทบของน้ำที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเข้าคู่กันของ 4-iodotoluene (1b) และแคลเซียมคาร์ไบด์ โดยทำการกลั่น ผลปรากฏว่าได้ 2b เพียง 52% (ตาราง 3, บันทึกลับ 1) และเมื่อเติมน้ำลงในปฏิกิริยา 1.2 และ 3.6 เท่าพบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ (ตาราง 3, บันทึกลับ 2 และ 3) จากข้อมูลพื้นฐานเหล่านี้บ่งชี้ได้ว่าน้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเราจึงตั้งสมมุติฐานการเกิดปฏิกิริยา โดยเริ่มต้นน้ำจะไปช่วยให้แคลเซียมคาร์ไบด์สลายตัวกลายเป็นก๊าซอะเซทิลีนซึ่งเป็นแรงผลักดันให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเกิดเป็น diarylethyne และ HI (แผนการสังเคราะห์ 4) ส่วนการใช้ MeCN ที่กลั่นใหม่จะช่วยให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์การเข้าคู่กันที่ปานกลาง (52%) บ่งชี้ได้ว่าน้ำไม่เพียงแต่เป็นแหล่งโปรตอนในการสลายตัวของแคลเซียมคาร์ไบด์ HI ยังสามารถเป็นแหล่งโปรตอนให้แคลเซียมคาร์ไบด์เกิดเป็นก๊าซอะเซทิลีนในปฏิกิริยาได้อีกด้วย

ตารางที่ 3

Entry	H ₂ O added to freshly distilled CH ₃ CN (equiv)	Yield of 2b ^b (%)
1	0	52
2	1.2	99
3	3.6	99

^a General conditions: a mixture of aryl iodides (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd(OAc)₂ (5%), PPh₃ (10%), CuI (10%), and TEA (3 equiv) was stirred for 10 h.

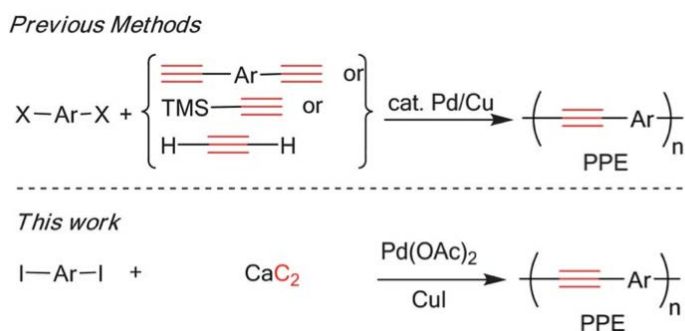
^b Isolated yield.

เราได้แสดงให้เห็นถึงวิธีการสังเคราะห์ diaryleneethynes โดยตรงจากสารวัตถุดิบพื้นฐาน (แคลเซียมคาร์ไบด์) อย่างที่มีประสิทธิภาพโดยใช้ปฏิกิริยาการเข้าคู่กันที่ใช้ Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ในสภาวะที่ไม่รุนแรง ตัวทำละลายไม่จำเป็นต้องใส่น้ำออก และผลิตภัณฑ์สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกรองอย่างง่ายโดยกรองผ่านซิลิกาเจล นอกจากนี้ยังมีราคาถูกและสารเคมีที่ใช้ในการทดลองก็มีขายในเชิงพาณิชย์ ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์นี้ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ diaryleneethynes

โครงการที่ 5 การสังเคราะห์พอลิฟีนิลีนเอทไนีนโดยใช้แคลเซียมคาร์ไบด์

Poly(p-phenyleneethynylene)s (PPEs) เป็นกลุ่มของคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่น่าสนใจซึ่งหมู่ aryl ที่ถูกเชื่อมด้วย acetylene มีลักษณะเป็นคอนจูเกตแบบสมบูรณ์ การที่มีโครงสร้างเช่นนี้จะช่วยให้การเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนไปได้ทั้งสายโซ่ จึงมีผลทำให้มีคุณสมบัติที่น่าสนใจ เช่น charge mobility, electrical conductivity และ photoluminescence การใช้ประโยชน์ของ PPEs มีมากมาย ที่พบมากที่สุดคือการนำเอา PPEs ไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ โซลาร์เซลล์ และเทคโนโลยีของหน้าจอสถาปัตยกรรม โดยทั่วไปแล้ว PPEs ถูกเตรียมมาจาก polycondensation ระหว่าง aryl iodide 1 และ acetylene หลากหลายชนิดดังที่แสดงในแผนผังการสังเคราะห์ที่ 2 Diethynylarenes เป็นที่รู้จักครั้งแรกในฐานะที่เป็นคู่คัลป์ปลิงโดยใช้ TMS-acetylene ต่อมากลุ่มของ Bunz และ Li รายงานการสังเคราะห์ PPEs โดยตรงจากก๊าซ acetylene โดยวิธีนี้จะให้น้ำหนัก

เลกุลที่สูง เป็นวิธีที่ประหยัดเนื่องจากก๊าซอะเซทิลีนมีราคาถูก อย่างไรก็ตามวิธีนี้ต้องควบคุมดูแลอย่างใกล้ชิด และการควบคุมก๊าซอะเซทิลีนต้องใช้มอร์นิตอร์ซึ่งยากต่อการควบคุมและการตั้งค่าในการใช้งาน ดังนั้นเราจึงทำการทดลองสังเคราะห์ PPEs จากแคลเซียมคาร์ไบด์ซึ่งลดอันตรายลงและเป็นสารเคมีที่เป็นตัวให้คาร์บอนที่ราคาถูก ในที่นี้เราค้นพบว่าแคลเซียมคาร์ไบด์สามารถนำมาใช้ในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของ iodoarene ในการสังเคราะห์ PPEs ที่มีสายนโซ่ปลายต่างกันและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง (แผนผังที่ 3)



แผนผังที่ 2

เราเริ่มต้นการศึกษาปฏิกิริยาการเกิดเป็นพอลิเมอร์ของเราจะศึกษาการเข้าคู่กันระหว่าง 1,4-dibutoxy-2,5-diiodobenzene 1a และแคลเซียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิห้อง โดยมี Pd(OAc)₂ CuI และ PPh₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นได้รับการตกตะกอนใน MeOH สำหรับ degree of polymerization สามารถหาได้จากนำพอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลาย THF แล้ววิเคราะห์ด้วยเครื่อง GPC (gel permeation chromatography) โดยใช้ polystyrene เป็นสารมาตรฐาน (ตาราง 3) ในการศึกษาครั้งแรกเราใช้ Pd(OAc)₂ 1% ซึ่งเหมือนกับการสังเคราะห์โมเลกุลเล็กๆ ผลปรากฏว่าพอลิเมอร์ที่ตกตะกอนใน MeOH ได้ แต่พอลิเมอร์ดังกล่าวจะเป็น oligomer ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและให้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบไอโอดีน กลับคืนมา ดังนั้นเราจึงเพิ่ม Pd(OAc)₂ เป็น 5% ปรากฏว่าได้พอลิเมอร์เป็นของแข็งสีส้มร้อยละ 84 มีน้ำหนักโมเลกุล 11.7 kDa โดยที่ไม่เหลือสารตั้งต้นกลับคืนมา (บันทึก 2)

ตารางที่ 3

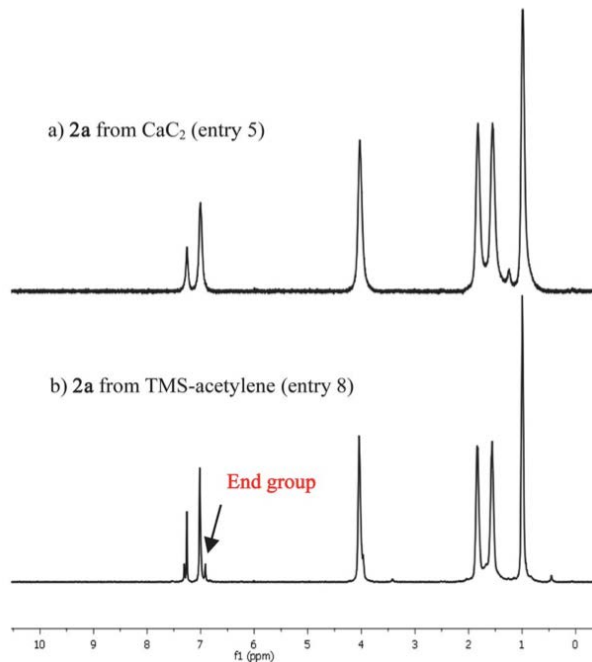


Entry	Pd(OAc) ₂ (mol%)	Base/solvent	Yield ^b (%)	M _w ^c (× 10 ³)	DP _n ^c	M _w /M _n ^c
1	1	TEA/THF	N.A.	—	—	—
2	5	TEA/THF	84	11.7	20	2.3
3	5	TEA/MeCN	90	6.8	13	2.1
4	5	TEA/DMF	N.A.	—	—	—
5	5	DBU/THF	71	20.2	36	2.3
6	5	K ₂ CO ₃ /THF	N.A.	—	—	—
7	5	CS ₂ CO ₃ /THF	N.A.	—	—	—
8 ^d	5	DBU/MeCN/ THF	100	9.6	17	2.3

^a Unless noted, CaC₂ (6 equiv.), Pd(OAc)₂, PPh₃ (10 mol%), CuI (10 mol%) for 20 h. ^b Precipitation in CH₃OH from CH₂Cl₂. ^c Determined with GPC using universal calibration with standard polystyrene. ^d TMS-acetylene were used instead of CaC₂.

การทดลองถัดไปเราได้ทำการทดลองหาตัวทำละลายและเบสที่ดีที่สุด (บันทึก 2-7) ผลคือของผสมระหว่าง THF-DBU ในอัตราส่วน 2:1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดโดยให้ degree of polymerization สูงที่สุด ($DP_n = 36$) และให้ค่า PDI ที่แคบ ($M_w/M_n = 2.3$) (บันทึก 5)

จากสเปกตรัม 1H และ ^{13}C NMR ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งสีส้มแดงสเปกตรัมของ PPEs ที่ไม่มีหมู่ปลายและ diyne ซึ่งก็คาดว่าพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (รูป 12) สำหรับการเปรียบเทียบปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่าง TMS-acetylene และ 1a โดยใช้สภาวะจากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า PPE จากสภาวะจากงานวิจัยก่อนหน้าดังกล่าวไม่แสดงพีคของ diyne ใน ^{13}C NMR แต่แสดงพีคเล็กๆบริเวณอะโรมาติกพีคซึ่งคาดว่าจะเป็หมู่ปลาย (รูป 12b) จากผลของ NMR ก็สอดคล้องกับผลของ GPC ที่มี degree of polymerization ต่ำ ($DP_n = 17$) เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ของเราที่ใช้แคลเซียมคาร์ไบด์ ทั้งแคลเซียมคาร์ไบด์และ TMS-acetylene ให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและค่า PDI ต่ำกว่า PPEs ที่ใช้ Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกันแต่ใช้ terminal alkyne น้ำหนักโมเลกุลที่สูงและ PDI ที่ต่ำแสดงว่าการสร้างพันธะซ้ำระหว่างมอนอเมอร์ alkyne terminated และ oligomer ว่าช่วยลดโอกาสการเกิด homo-coupling การเกิด homo-coupling เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงเพราะว่าการไม่สมดุลของไอโอดีนและหมู่ terminal alkyne ซึ่งเป็นผลให้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีค่า PDI สูง สำหรับการสร้างพันธะของมอนอเมอร์ alkyne terminated กับ oligomer ในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่ใช้แคลเซียมคาร์ไบด์นั้นถูกควบคุมการปลดปล่อยก๊าซ acetylene หรือ calcium acetylide จากแคลเซียมคาร์ไบด์ การปล่อย active species ถูกควบคุมด้วยตัวเองโดย HI ที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมสร้างจาก alkyne/iodocondensation ซึ่งค่อนข้างแตกต่างจากการสังเคราะห์จากก๊าซ acetylene โดยตรงที่ต้องกวน (stirring) อย่างช้าๆ

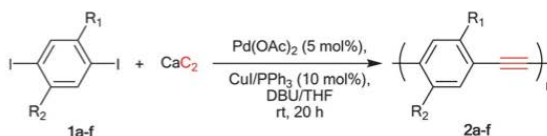


รูปที่ 12 A และ B

ด้วยสภาวะที่เหมาะสมที่เราค้นพบเราจึงศึกษากับ iodobenzene ที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน 1b-f ถูกนำมาทำปฏิกิริยาการเข้าคู่กันกับแคลเซียมคาร์ไบด์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม (ตารางที่ 4, บันทึก 5) และผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4 พบว่า dialkoxy-PPEs ที่มีสาย alkyl เช่น 2b, 2c และ 2d ถูกสังเคราะห์ได้อย่างมีประสิทธิภาพโดย

ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่สูงมาก (ตาราง 4, บันทึก 2-4) การพอลิเมอไรเซชันของสาร 1c ให้ PPE ที่มี DP_n ที่สูงที่สุด (DP_n = 128) และ PDI = 2.0 เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 ชั่วโมง การที่มี degree of polymerization สูงนั้นเป็นผลมาจากการละลายได้ดีของพอลิเมอร์ใน reaction medium ผลที่ได้นี้ชี้ให้เห็นว่า degree of polymerization ที่ต่ำของมอนอเมอร์อื่นๆถูกจำกัดด้วยการละลายของพอลิเมอร์มากกว่า ประสิทธิภาพของปฏิกิริยา และที่น่าสนใจอีกประการหนึ่งคือการพอลิเมอไรเซชันที่สภาวะนี้ยังใช้ได้กับมอนอเมอร์ที่มีหมู่แทนที่เป็นออกซิเจนหลายอะตอม เช่น 1e และ 1f (ตาราง 4, บันทึก 5-6) PPE 2e และ 2f ถูกสังเคราะห์ได้ 87% และ 93% ตามลำดับ และไม่มีฟีดของหมู่ปลายในบริเวณพีคของอะโรมาติกในสเปกตรัม 1H NMR (ซึ่งก็บ่งบอกประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ ผลจาก GPC แสดงให้เห็นว่า degree of polymerization ของ 2e (DP_n = 51) ในขณะที่ 2f ไม่สามารถหาค่าได้เนื่องจาก 2f ละลายในตัวทำละลาย THF ได้น้อยมาก PPEs ทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นของแข็งสีส้มซึ่งจะให้การคายแสงในช่วงสีฟ้า-สีเขียว ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ยกเว้น 2f ที่ละลายใน DMSO สำหรับคุณสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์รวมถึงค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด ค่าการคายแสงสูงสุด molar absorptivity และ fluorescence quantum efficiency ถูกคำนวณหาและรายงานผลในตารางที่ 4 โดยปกติแล้ว PPE แต่ละชนิดจะให้พีคการดูดกลืนแสงที่แคบที่อยู่ในช่วง 445 nm และแสดงค่าการคายแสงสูงสุดในช่วง 475 nm นอกจากนี้ PPE เหล่านี้ให้ค่า quantum efficiency สูง (0.34-0.71)

ตารางที่ 4



Entry	Substituents	Yield ^a (%)	M_w^b ($\times 10^3$)	DP _n ^b	M_w/M_n^b	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	Log ϵ	Φ_f^c
1	X: R ₁ = R ₂ = O(CH ₂) ₃ CH ₃ : 1a	71	20.2	36	2.3	447	476	4.32	0.65
2	X: R ₁ = R ₂ = O(CH ₂) ₇ CH ₃ : 1b	78	40.9	48	2.4	448	476	4.30	0.66
3	X: R ₁ = R ₂ = OCH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)((CH ₂) ₃ CH ₃): 1c	83	91.3	12	2.0	48	479	4.41	0.71
4	X: R ₁ = OMe, R ₂ = OCH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)((CH ₂) ₃ CH ₃): 1d	93	26.9	47	2.2	450	478	4.02	0.67
5	X: R ₁ = R ₂ = O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃ : 1e	87	26.9	51	1.5	430	470	4.02	0.67
6	X: R ₁ = R ₂ = O(CH ₂) ₃ OH: 1f	93	N.A.	N.A.	N.A.	445	481	4.11	0.34 ^d

^a Isolated yield by reprecipitation from CH₃OH/CH₂Cl₂. ^b Determined by GPC using PS as reference. ^c Dissolved in CH₂Cl₂ and used quinine sulfate as reference standard. ^d Performed in DMSO.

สรุปงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงการอธิบายและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ diiodobenzene และอนุพันธ์ ที่เกี่ยวข้องกับข้อบกพร่องของ PPEs สังเคราะห์โดยตรงจากวัตถุดิบที่มีราคาต่ำที่อุณหภูมิห้อง วิธีในการพอลิไรเซชันนี้สามารถใช้ได้กับหมู่แทนที่ที่หลากหลาย เช่น alkyl, ethylene glycol และ aliphatic alcohol

ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ (แนบในภาคผนวก)

- 1) Thavornsini, N., Sukwattanasinitt, M., Wacharasindhu, S. Direct synthesis of poly(p-phenyleneethynylene)s from calcium carbide (2014) Polymer Chemistry, 5 (1), pp. 48-52.
- 2) Ampornpun, S., Montha, S., Tumcharern, G., Vchirawongkwin, V., Sukwattanasinitt, M., Wacharasindhu, S. Odd-even and hydrophobicity effects of diacetylene alkyl chains on thermochromic reversibility of symmetrical and unsymmetrical diyndiamide polydiacetylenes (2012) Macromolecules, 45 (22), pp. 9038-9045.
- 3) Eaidkong, T., Mungkarndee, R., Phollookin, C., Tumcharern, G., Sukwattanasinitt, M., Wacharasindhu, S. Polydiacetylene paper-based colorimetric sensor array for vapor phase detection and identification of volatile organic compounds (2012) Journal of Materials Chemistry, 22 (13), pp. 5970-5977.
- 4) Thongmalai, W., Eaidkong, T., Ampornpun, S., Mungkarndee, R., Tumcharern, G., Sukwattanasinitt, M., Wacharasindhu, S. Polydiacetylenes carrying amino groups for colorimetric detection and identification of anionic surfactants (2011) Journal of Materials Chemistry, 21 (41), pp. 16391-16397.
- 5) Chuentragool, P., Vongnam, K., Rashatasakhon, P., Sukwattanasinitt, M., Wacharasindhu, S. Calcium carbide as a cost-effective starting material for symmetrical diarylethyne via Pd-catalyzed coupling reaction (2011) Tetrahedron, 67 (42), pp. 8177-8182.

2. กิจกรรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง : นำเสนอผลงานแบบบรรยาย

- 1) "Direct Colorimetric Chemical Sensor from Polydiacetylenes" Pure and Applied Chemistry International Conference. January 8-10, 2014, Khongon, Thailand.
- 2) "Direct colorimetric chemical sensor from polydiacetylenes" International Symposium in Science and Technology at Kansai University, Osaka, Japan, August 21-13 2013.
- 3) "Direct colorimetric chemical sensor from polydiacetylenes" The 3rd Polymer Conference of Thailand, Thailand, March 28-29 , 2013.
- 4) "Exploring the world of chemistry with organic molecules" Asian Core Program (ACP) lectureship to Wuhan University, Nanjung university and Zhejiang University, China. September 10 -17, 2012
- 5) "Calcium carbide as a cost effective starting material for symmetrical diarylethyne and poly-phenyleneethylenes via Pd-catalyzed coupling reaction" Pure and Applied Chemistry International Conference. January 11-13, 2012, Changmai, Thailand.
- 6) "Calcium carbide as a cost effective starting material for symmetrical diarylethyne and poly-phenyleneethylenes via Pd-catalyzed coupling reaction" Sumrit Wacharasindhu, Pure and Applied Chemistry International Conference. January 11-13, 2012, Chingmai, Thailand.

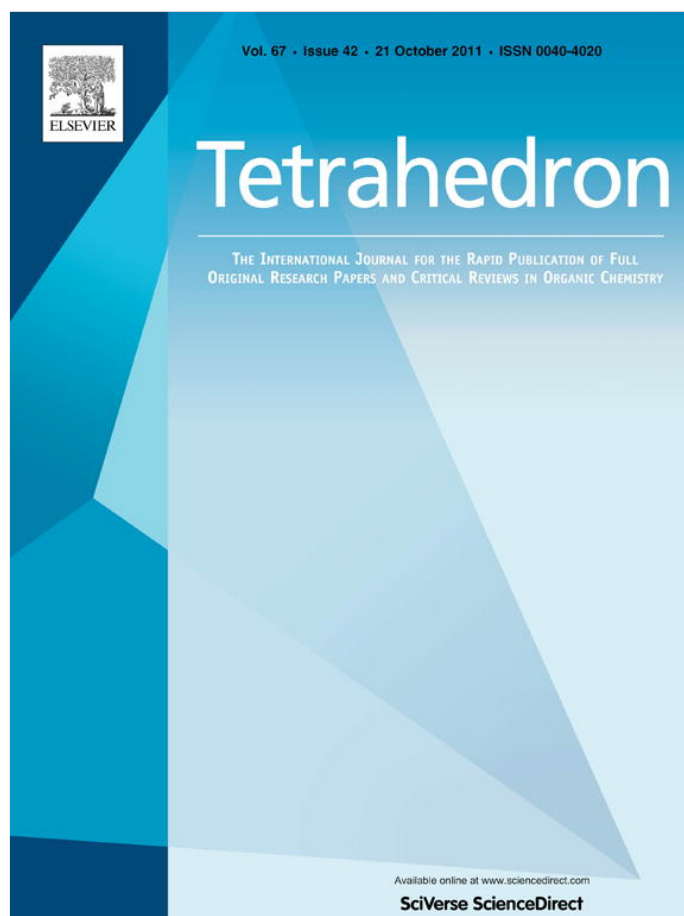
7)“Calcium carbide as a cost effective starting material for symmetrical diarylethyne and poly-phenyleneethylenes via Pd-catalyzed coupling reaction” Sumrit Wacharasindhu, Asian CORE Program (ACP) Lectureship Awards to China, presented at the 6th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-6), Hong Kong (11-15 December 2011)

3.การเชื่อมโยงกับต่างประเทศหรือรางวัลที่ได้รับ

- 1) รางวัลนักวิทยาศาสตร์รุ่นใหม่จากมูลนิธิส่งเสริมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในพระบรมราชูปถัมภ์ พ.ศ. 2555
- 2) รางวัลนักวิจัยรุ่นใหม่ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2555
- 3) รางวัลยกย่องชูเกียรติอาจารย์รุ่นใหม่ด้านการเรียนการสอนจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2555
- 4) รางวัลจุลมงกุฏนักวิจัยรุ่นใหม่ คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2555
- 5) Asian CORE Program (ACP) Lectureship Awards to China, presented at the 6th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-6), Hong Kong (11-15 December 2011)

ภาคผนวก

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Calcium carbide as a cost-effective starting material for symmetrical diarylethyne via Pd-catalyzed coupling reaction

Padon Chuentragool^a, Kunnigar Vongnam^b, Paitoon Rashatasakhon^a, Mongkol Sukwattanasinitt^a, Sumrit Wacharasindhu^{a,*}

^a Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b Program of Petrochemical and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 April 2011

Received in revised form 1 August 2011

Accepted 15 August 2011

Available online 22 August 2011

Keywords:

Calcium carbide

Diarylethyne

Sonogashira reaction

Phenyleneethynylene

Palladium coupling reaction

ABSTRACT

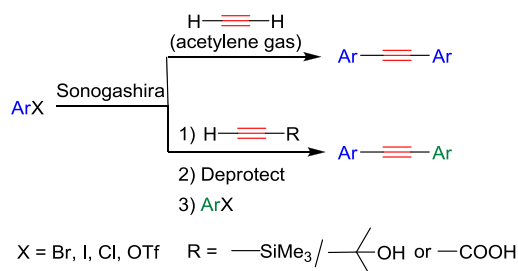
A convenient and cost-effective synthetic method for symmetrical diarylethyne from inexpensive calcium carbide and aryl iodide has been developed. The reaction not only proceeds with high yield and selectivity but also tolerates a wide range of functional groups. Application of this reaction has enabled the synthesis of highly functionalized oligo (phenyleneethynylenes) to be accomplished.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Over the past two decades, Pd-catalyzed cross-coupling reactions, such as Heck, Suzuki, Nigishi, Stille, and Sonogashira reactions have been the most powerful tools for C–C bond construction.^{1–7} Among these, the Sonogashira cross-coupling reaction is the most efficient method to connect sp-C to sp²-C in the synthesis of diarylalkynes and areneethynylene polymers due to the simplicity of the reaction process.^{8–18} These compounds have caught much attention recently in the fields of bioactive compounds and functional materials.^{19–22} Historically, the Sonogashira reaction utilized terminal acetylene, usually obtained from protected acetylene, as an sp-C source, and later, acetylene gas has also been used (Scheme 1).^{8–18,23–25} Acetylene gas is appreciably more economical than the terminal acetylenes for the synthesis of symmetrical diarylethyne that can be accomplished within one step. Due to complicated handling and close attention required for an application of highly flammable acetylene gas, the three-step synthesis of diarylethyne from terminal acetylene is currently a more favorable route. Recently, a number of reports demonstrated the use of inexpensive and readily available calcium carbide, as the acetylene surrogate in the preparation of carbon nanotubes,²⁶ polyynes,²⁷ and aryltriazoles.²⁸ The utilization of calcium carbide for

Pd-catalyzed coupling reaction was pioneered by Zhang²⁹ using aryl bromides for preparation of symmetrical diarylethyne. Even though it was the first report on the use of calcium carbide for the synthesis of diarylalkynes, a non-commercially available amino phosphine ligand and elevated reaction temperature were required to obtain reasonable yields of the desired products. We found that this inspiring work worth further exploring as a general and economical synthetic approach for symmetrical diarylethyne. Herein, we report a convenient synthetic method for symmetrical diarylethyne from calcium carbide and aryl iodides at room temperature using commercially available and inexpensive reagents including the catalyst and base. The reaction also displayed a wide range of functional group compatibility.¹



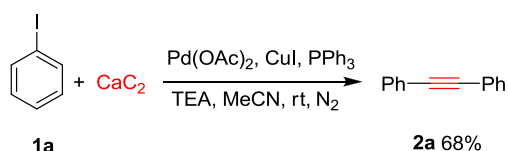
Scheme 1. Typical methods for the synthesis of diarylethyne.

* Corresponding author. Tel.: +662 218 7634; fax: +662 218 7598; e-mail address: sumrit.w@chula.ac.th (S. Wacharasindhu).

2. Results and discussion

2.1. Initial observation

Our initial attempts involved the treatment of calcium carbide with halobenzene (Br, I) or sulfonate esters (OTs, OTf), in acetonitrile at room temperature in the presence of Pd(OAc)₂ (2.5 mol %), triphenylphosphine (PPh₃, 5 mol %), CuI (5 mol %), and triethylamine (TEA). The reaction of bromobenzene or triflate gave no desired product and only a small amount of starting material could be recovered along with unidentified complex mixtures. In the case of the tosylate, only a trace amount of the target compound diphenylethyne was isolated along with an almost quantitative recovery of starting material. It was assumed that aryl iodides would enhance the formation of the desired product under these conditions. To our delight, switching from bromide to iodide analogues, diphenylethyne **2a** was obtained in 68% yield along with recovery of iodobenzene (15%) (Scheme 2).



Scheme 2. Initial observation. All reactions were carried out with phenyl derivatives (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd(OAc)₂ (2.5%), CuI (5%), PPh₃ (5%), and triethylamine (3 equiv) at rt for 10 h.

2.2. Reaction condition screening

Following this initial observation, 4-iodotoluene (**1b**) was selected, due to a clear difference between the methyl group ¹H NMR signal of the starting material **1b** and that of its product **2b**, for reaction optimization, including palladium and copper sources, bases, temperature, and catalyst amount (Table 1). Pd(OAc)₂ was found to be the most effective palladium source for this reaction in comparison with bis(triphenylphosphine)-palladium(II) dichloride and palladium tetrakis (entries 1–3). Clearly, CuI is needed in the reaction, and its absence resulted in a lower yield (22%, entry 4).

Table 1
Optimization of reaction condition^a

Entry	Pd/Cu source	Base	Solvent	Yield ^b (%)
1	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	50
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	TEA	MeCN	24
3	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	TEA	MeCN	24
4	Pd(OAc) ₂ /—	TEA	MeCN	22
5	Pd(OAc) ₂ /CuOAc	TEA	MeCN	50
6	Pd(OAc) ₂ /(CuOAc) ₂	TEA	MeCN	50
7	Pd(OAc) ₂ /CuI	DIPEA	MeCN	41
8	Pd(OAc) ₂ /CuI	K ₂ CO ₃	THF	0 ^c
9	Pd(OAc) ₂ /CuI	K ₂ CO ₃	MeOH	16
10	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	40 ^d
11	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	30 ^e
12	Pd(OAc) ₂ /CuI	TEA	MeCN	99 ^f

^a Unless otherwise noted, a mixture of 4-iodotoluene (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd catalyst (2.5%), PPh₃ (5%), Cu catalyst (5%), and base (3 equiv) was stirred at room temperature for 10 h.

^b Isolated yield.

^c 4-Iodotoluene (90%) was recovered.

^d Heated at 60 °C.

^e Reaction was carried out under air.

^f Pd(OAc)₂ (5%), 10% CuI, and 10% of PPh₃ were used.

However, alternative copper sources, such as CuOAc and Cu(OAc)₂, could be used in this transformation (entries 5 and 6). Base screening indicated that TEA was the most effective base in comparison with others, although diisopropylethylamine gave satisfactory results (entry 7). When the reaction was carried out at 60 °C, 40% of 1,2-dip-tolyne was isolated without the recovery of any starting material (entry 10). Under atmospheric condition, a lower yield of the desired product was isolated (30%, entry 11) in comparison with that under inert nitrogen environment. We were pleased to realize that the reactions went to completion with an increased amount of catalyst. Most interestingly, reaction proceeded smoothly at room temperature (Table 1, entry 12). Thus, the optimized conditions involved treatment of 4-iodotoluene **1b** (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd(OAc)₂ (5%), PPh₃ (10%), CuI (10%), and triethylamine (3 equiv) in MeCN at room temperature under a nitrogen atmosphere. Under these optimized conditions, the coupling product **2b** was isolated in 99% yield (Table 1, entry 12). It must be noted that under these conditions, complete conversion to **2b** was observed by NMR spectroscopic analysis and TLC. To the best of our knowledge, formation of diarylethyne under these efficient and mild conditions has not been reported in the literature.^{12,16–18,25,29–31,38}

2.3. Substrate scope

The new method has allowed variety functional groups to be tested. Therefore, a series of aryl iodides either commercially available or prepared according to literature procedures were subjected to the coupling reaction with CaC₂ under the optimized reaction conditions (Table 1, entry 12) and the results were summarized in Table 2. The aryl iodides bearing an electron donating group, such as methyl, naphthyl, and, methoxy (entries 2–4) yielded the desired bisarylacetylenes in good to excellent yields. Notably, the substituent position effect was found to be minimal in our study, as seen in the case of three isomers of iodotoluenes (**1b**, **1c**, and **1d**), providing the coupling products **2b**, **2c**, and **2d** in 99%, 99%, and 96% yields, respectively (entry 2). However, 4-iodobenzyl alcohol (**1i**) and 4-iodo aniline (**1j**) were not suitable for this transformation as they afforded the target compounds, **2i** in only 41% yield, while complex mixtures were obtained in the case of **1j**. These results may be due to the chelation of the palladium catalyst with the high electron density oxygen or nitrogen atoms. The yield was significantly increased when the hydroxyl moiety in **1i** was methylated. The product **2h** was isolated in much higher yield. Interestingly, the presence of a sulfur atom had no effect in this reaction, as shown in the coupling reaction of 2-iodothiophene (**1k**). The product **2k** was produced in 99% yield. The substrates bearing electron-withdrawing groups, such as the aldehyde, ketone, amido, ester, and nitro moieties reacted efficiently to obtain the coupled products in good to high yields (entries 8–11). In contrast to previous report, our experiment resulted in good yields of product **2m** and **2p**.²⁹ This outcome suggests that the rate determining step of this reaction may not be the same as the reactions investigated by Zhang.²⁹ Moreover, other leaving groups, such as bromo and tosyl as well as trimethylsilyl protecting groups well tolerated the reaction conditions and iodo group were reacted selectively, giving the desired products in excellent yields (entries 12–14). We attributed the wide range of functional group tolerance to the heterogeneous nature of calcium carbide and proper concentration of gradually generated acetylene gas under the reaction condition. These high functional group selectivity and compatibility should expand the scope of this reaction in the synthesis of more complex π-conjugated molecules with further modification at the remaining reactive groups.

2.4. Synthesis of oligo (phenyleneethynylenes)

The success of this Pd-catalyzed reaction turned our attention to the synthesis of oligo-(aryleneethynylenes). Such compounds

Table 2
Substrate compatibility^a

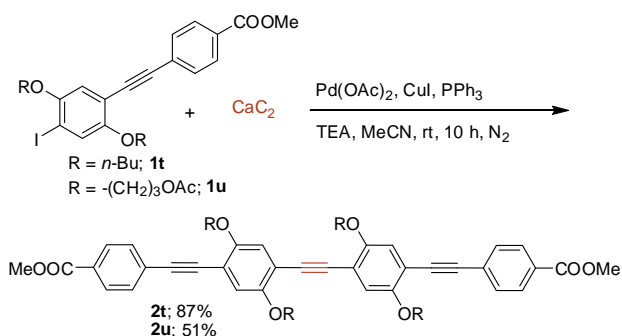
Aryl iodide 1		Pd(OAc) ₂ , CuI, PPh ₃ TEA, MeCN, rt, N ₂		Ar—C≡C—Ar 2			
Entry	Aryl iodide	Product	Yield ^b	Entry	Aryl iodide	Product	Yield ^b
1		2a	96%	8		2l	99%
						2m	87%
2		2b	99%	9		2n	94%
		2c	99%				
		2d	96%				
3		2e	96%	10		2o	74%
4		2f	96%	11		2p	96%
		2g	80% ^c				
5		2h	99%	12		2q	97%
		2i	41% ^c				
6		2j	Complex mixture	13		2r	97%
7		2k	99%	14		2s	99%

^a General conditions: a mixture of aryl iodides (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd(OAc)₂ (5%), PPh₃ (10%), CuI (10%), and TEA (3 equiv) was stirred for 12 h, and purified by filtration through a short plug of silica gel.

^b Isolated yield.

^c Purified by column chromatography.

attracted considerable interest due to their electronic and photonic properties, which have been applied widely in chemo- and biosensors and electronic devices.^{32–36} Compounds **2t** and **2u** bearing three phenyleneethynylene units were prepared from the corresponding iodo-phenyleneethynylenes **1t** and **1u** with calcium carbide under the optimized conditions in 87 and 51% yields, respectively (Scheme 3).

**Scheme 3.** Synthesis of **2t** and **2u**.

2.5. Effect of water on the reaction

As mentioned above, the reactions were carried out using undried acetonitrile as solvent, we therefore decided to investigate the effect of water on the reaction. The coupling reaction of 4-iodotoluene (**1b**) and calcium carbide were conducted in freshly distilled acetonitrile and the targeted product **2b** was isolated in 52% yield (Table 3, entry 1). Upon the addition of 1.2 or 3.6 equiv of H₂O, the reaction went completely and the coupling product was obtained in quantitative yield (Table 3, entries 2 and 3). On the basis of these data, water is clearly necessary for the reaction. Thus, we hypothesized that the reaction is initiated by the hydrolysis of calcium carbide with H₂O to produce acetylene gas, which is then

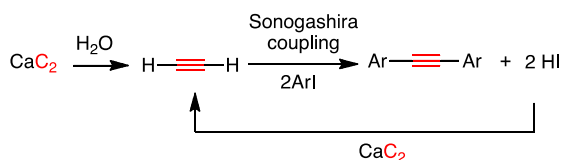
Table 3
Effect of water on coupling reaction between 4-iodotoluene and calcium carbide^a

Entry	H ₂ O added to freshly distilled CH ₃ CN (equiv)	Yield of 2b ^b (%)
1	0	52
2	1.2	99
3	3.6	99

^a General conditions: a mixture of aryl iodides (1 equiv), CaC₂ (3 equiv), Pd(OAc)₂ (5%), PPh₃ (10%), CuI (10%), and TEA (3 equiv) was stirred for 10 h.

^b Isolated yield.

driven through Sonogashira coupling process to yield the diarylethyne and HI (Scheme 4). The use of freshly distilled acetonitrile gave coupling product in moderate yield (52%) suggesting that H₂O may not be the only proton source for hydrolysis of calcium carbide. In addition, HI can react with calcium carbide to generate more acetylene gas in the coupling reaction.



Scheme 4. Proposed role of H₂O and HI.

3. Conclusion

In conclusion, we have demonstrated an efficient method for synthesizing symmetrical diarylethyne directly from basic chemical feedstock, calcium carbide, via a Pd-catalyzed coupling reaction. The reactions were carried out under mild conditions in undried solvent, and the product can be purified by a simple filtration on a bed of silica gel. Also, inexpensive and commercially available reagents were used in the reaction. Thus, this transformation is proven to be an efficient process for the preparation of symmetrical diarylethyne. Further studies to extend the scope of this reaction toward the synthesis of poly-phenyleneethynelene and related oligomers are currently under investigation and will be reported in due course.

4. Experimental section

4.1. General information

Unless otherwise indicated, all starting materials were obtained from commercial suppliers, and were used without further purification. All solvents were used directly without drying. Calcium carbide was grinded before use. Analytical thin-layer chromatography (TLC) was performed on Kieselgel F₂₅₄ pre-coated plastic TLC plates from EM Science. Visualization was performed with a 254 nm ultraviolet lamp. Silica gel column chromatography was carried out with silica gel (60, 230–400 mesh) from ICN Silitech. The ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Varian or Bruker (400 MHz for ¹H and 100 MHz for ¹³C) in CDCl₃, (CD₃)₂SO or (CD₃)₂CO. ¹H and ¹³C NMR chemical shifts were referenced to CDCl₃ (δ 7.26 for ¹H, δ 77.00 for ¹³C), (CD₃)₂SO (δ 39.43 for ¹³C) or (CD₃)₂CO (δ 2.09 for ¹H, δ 30.60 for ¹³C). Coupling constants (*J*) are reported in Hertz (Hz). Splitting patterns are designated as s (singlet), d (doublet), t (triple), q (quartet), br s (broad singlet), m (multiplet).

4.2. General procedure for Pd-catalyzed coupling reaction of calcium carbide with aryl iodides

A 100 mL round bottom flask with a magnetic stir bar was charged with copper iodide (0.1 equiv), palladium acetate (0.05 equiv), and triphenylphosphine (0.1 equiv) in acetonitrile. The solution was degassed with nitrogen for 20 min. Then, triethylamine (3 equiv), aryl iodides (1 equiv), and calcium carbide (3 equiv) were added. The mixture was stirred at room temperature overnight under nitrogen atmosphere. The reaction mixture was then filtrated through a short plug of silica gel and washed with hexane. The filtrate was evaporated under vacuum to give the desired compound.

4.2.1. *1,2-Diphenylethyne (2a)*^{16,29,37}. Synthesized according to general procedure from iodobenzene (200 mg, 0.98 mmol), calcium carbide (188.5 mg, 2.94 mmol), copper iodide (18.67 mg, 0.098 mmol), palladium(II)acetate (11.0 mg, 0.049 mmol), triphenylphosphine (25.7 mg, 0.098 mmol), and triethylamine (297.6 mg, 2.94 mmol) to afford 83.9 mg (0.47 mmol, 96%) of **2a** as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.63–7.56 (4H, m), 7.43–7.35 (6H, m); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 131.6, 128.3, 128.2, 123.2, 89.4; IR (neat, cm⁻¹) 3065, 3027.

4.2.2. *1,2-Di-p-tolylethyne (2b)*^{16,29}. Synthesized according to general procedure from 4-iodotoluene (200 mg, 0.917 mmol), calcium carbide (176.4 mg, 2.75 mmol), copper iodide (17.52 mg, 0.092 mmol), palladium(II)acetate (10.3 mg, 0.046 mmol), triphenylphosphine (24.0 mg, 0.092 mmol), and triethylamine (278.4 mg, 2.752 mmol) to afford 94.2 mg (0.456 mmol, 99%) of **2b** as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.42 (4H, d, *J*=7.8 Hz), 7.15 (4H, d, *J*=7.8 Hz), 2.37 (6H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 138.1, 131.4, 129.1, 120.4, 88.9, 21.5; IR (neat, cm⁻¹) 3018, 2917, 2843.

4.2.3. *1,2-Di-m-tolylethyne (2c)*¹⁶. Synthesized according to general procedure from 3-iodotoluene (200 mg, 0.917 mmol), calcium carbide (176.4 mg, 2.75 mmol), copper iodide (17.52 mg, 0.092 mmol), palladium(II)acetate (10.3 mg, 0.046 mmol), triphenylphosphine (24.0 mg, 0.092 mmol), and triethylamine (278.4 mg, 2.752 mmol) to afford 93.7 mg (0.454 mmol, 99%) of **2c** as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.36–7.33 (4H, m), 7.23 (2H, d, *J*=7.6 Hz), 7.15 (2H, d, *J*=7.6 Hz), 2.36 (6H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 138.0, 132.2, 129.1, 128.7, 128.2, 123.2, 89.2, 21.3; IR (neat, cm⁻¹) 3050, 2917.

4.2.4. *1,2-Di-o-tolylethyne (2d)*¹⁶. Synthesized according to general procedure from 2-iodotoluene (200 mg, 0.917 mmol), calcium carbide (176.4 mg, 2.75 mmol), copper iodide (17.52 mg, 0.092 mmol), palladium(II)acetate (10.3 mg, 0.046 mmol), triphenylphosphine (24.0 mg, 0.092 mmol), and triethylamine (278.4 mg, 2.752 mmol) to afford 91.2 mg (0.442 mmol, 97%) of **2d** as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.54–7.52 (2H, m), 7.27–7.19 (6H, m), 2.55 (6H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 140.0, 131.9, 129.5, 128.2, 125.6, 123.3, 92.3, 21.0; IR (neat, cm⁻¹) 3056, 3009.

4.2.5. *1,2-Di(naphthalen-1-yl)ethyne (2e)*^{16,38}. Synthesized according to general procedure from 1-iodonaphthalene (200 mg, 0.787 mmol), calcium carbide (151.4 mg, 2.36 mmol), copper iodide (15.0 mg, 0.079 mmol), palladium(II)acetate (8.8 mg, 0.039 mmol), triphenylphosphine (20.6 mg, 0.079 mmol), and triethylamine (278.5 mg, 2.752 mmol) to afford 104.5 mg (0.376 mmol, 97%) of **2e** as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.62 (2H, d, *J*=8.0 Hz), 7.92 (6H, m), 7.68 (2H, t, *J*=7.6 Hz), 7.59 (2H, t, *J*=7.4 Hz), 7.54 (2H, t, *J*=7.4 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 133.2, 130.6, 128.9, 128.4, 126.9, 126.5, 126.3, 125.3, 121.0, 92.4; IR (neat, cm⁻¹) 3056, 3009.

4.2.6. *1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethyne (2f)*^{16,29}. Synthesized according to general procedure from 4-iodoanisole (200 mg, 0.855 mmol), calcium carbide (164.4 mg, 2.56 mmol), copper iodide (16.3 mg, 0.086 mmol), palladium(II)acetate (9.6 mg, 0.043 mmol), triphenylphosphine (22.4 mg, 0.086 mmol), and triethylamine (278.3 mg, 2.56 mmol) to afford 98.1 mg (0.412 mmol, 97%) of **2f** as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.45 (4H, d, *J*=8.8 Hz), 6.87 (4H, d, *J*=8.8 Hz), 3.83 (6H, s); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 159.4, 132.9, 115.7, 114.0, 87.9, 55.3; IR (neat, cm⁻¹) 3000, 2968, 2832.

4.2.7. *4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)diphenol (2g)*³⁸. Synthesized according to general procedure from 4-iodophenol (200 mg, 0.91 mmol), calcium carbide (174.8 mg, 2.73 mmol), copper iodide (17.3 mg,

0.091 mmol), palladium(II)acetate (10.2 mg, 0.045 mmol), triphenylphosphine (23.0 mg, 0.091 mmol), and triethylamine (275.9 mg, 2.73 mmol) to afford 76.4 mg (0.364 mmol, 81%) of **2g** as a brown solid: ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ ppm 8.76 (2H, s), 7.31 (4H, d, $J=8.4$ Hz), 6.81 (4H, d, $J=8.4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 159.4, 134.6, 117.4, 116.5, 89.4.

4.2.8. 1,2-Bis(4-(methoxymethyl)phenyl)ethyne (2h)³⁹. Synthesized according to general procedure from 1-iodo-4-(methoxymethyl)benzene (200 mg, 0.86 mmol), calcium carbide (165.0 mg, 2.57 mmol), copper iodide (16.4 mg, 0.086 mmol), palladium(II)acetate (9.6 mg, 0.043 mmol), triphenylphosphine (22.5 mg, 0.086 mmol), and triethylamine (260.6 mg, 2.57 mmol) to afford 101.1 mg (0.428 mmol, 99%) of **2h** as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.52 (4H, d, $J=7.7$ Hz), 7.32 (4H, d, $J=7.7$ Hz), 4.47 (4H, s), 3.40 (6H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 138.4, 132.5, 131.6, 127.5, 122.4, 89.2, 74.2, 58.1; IR (neat, cm^{-1}) 3003, 2923, 2864.

4.2.9. (4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)bis(4,1-phenylene))dimethanol (2i)³⁸. Synthesized according to general procedure from (4-iodophenyl)methanol (200 mg, 0.855 mmol), calcium carbide (164.4 mg, 2.56 mmol), copper iodide (16.3 mg, 0.086 mmol), palladium(II)acetate (9.6 mg, 0.043 mmol), triphenylphosphine (22.4 mg, 0.086 mmol), and triethylamine (259.5 mg, 2.56 mmol) and purified by flash chromatography to afford 41.6 mg (0.175 mmol, 41%) of **2i** as a brown solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.53 (4H, d, $J=8.4$ Hz), 7.35 (4H, d, $J=8.4$ Hz), 4.72 (4H, s), 3.41 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 143.4, 132.6, 131.5, 127.1, 127.1, 120.9, 89.4, 62.9.

4.2.10. 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethyne (2k)¹⁶. Synthesized according to general procedure from 2-iodothiophene (200 mg, 0.952 mmol), calcium carbide (183 mg, 2.86 mmol), copper iodide (18.2 mg, 0.095 mmol), palladium(II)acetate (10.7 mg, 0.048 mmol), triphenylphosphine (25.0 mg, 0.095 mmol), and triethylamine (289.1 mg, 2.86 mmol) to afford 89.6 mg (0.472 mmol, 99%) of **2k** as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.33–7.26 (4H, m), 7.05–6.99 (2H, m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 132.1, 127.6, 127.1, 122.9, 86.2; IR (neat, cm^{-1}) 3101, 3080.

4.2.11. 1,1'-(4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)bis(4,1-phenylene))diethanone (2l)^{16,40}. Synthesized according to general procedure from 1-(4-iodophenyl)ethanone (200 mg, 0.813 mmol), calcium carbide (156.3 mg, 2.44 mmol), copper iodide (11.6 mg, 0.081 mmol), palladium(II)acetate (9.1 mg, 0.041 mmol), triphenylphosphine (23.3 mg, 0.081 mmol), and triethylamine (246.8 mg, 2.44 mmol) to afford 105 mg (0.400 mmol, 99%) of **2l** as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.96 (4H, d, $J=8.3$ Hz), 7.63 (4H, d, $J=8.3$ Hz), 2.62 (6H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 197.2, 136.6, 131.9, 128.3, 127.5, 91.6, 26.6.

4.2.12. 4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)dibenzaldehyde (2m)²⁹. Synthesized according to general procedure from 4-iodobenzaldehyde (200 mg, 0.858 mmol), calcium carbide (165.1 mg, 2.57 mmol), copper iodide (16.4 mg, 0.086 mmol), palladium(II)acetate (9.6 mg, 0.043 mmol), triphenylphosphine (22.5 mg, 0.086 mmol), and triethylamine (261.4 mg, 2.57 mmol) to afford 87.7 mg (0.372 mmol, 87%) of **2m** as a yellow solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 10.04 (1H, s), 7.90 (2H, d, $J=8.4$ Hz), 7.71 (2H, d, $J=8.4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 191.3, 135.9, 132.3, 129.6, 128.7, 92.1; IR (neat, cm^{-1}) 3080, 1687.

4.2.13. N,N'-(4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)bis(4,1-phenylene))diacetamide (2n). Synthesized according to general procedure from N-(2-iodophenyl)acetamide (200 mg, 0.766 mmol), calcium carbide

(147.3 mg, 2.36 mmol), copper iodide (14.6 mg, 0.077 mmol), palladium(II)acetate (8.6 mg, 0.034 mmol), triphenylphosphine (20.1 mg, 0.077 mmol), and triethylamine (232.6 mg, 2.36 mmol) to afford 105.7 mg (0.362 mmol, 94%) of **2n** as a brown solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.31 (2H, d, $J=8.2$ Hz), 7.90 (2H, s), 7.50 (2H, d, $J=7.5$ Hz), 7.41 (2H, t, $J=7.9$ Hz), 7.13 (2H, t, $J=7.5$ Hz), 2.25 (6H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 168.5, 139.0, 132.0, 130.4, 123.9, 120.5, 91.1, 24.8; IR (neat, cm^{-1}) 3293, 2959, 2920, 1729; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$, 315.1104; found, 315.1107.

4.2.14. Dimethyl 4,4'-(ethyne-1,2-diyl)dibenzoate (2o)¹⁶. Synthesized according to general procedure from 4-iodobenzoate (200 mg, 0.76 mmol), calcium carbide (146.8 mg, 2.29 mmol), copper iodide (14.5 mg, 0.076 mmol), palladium(II)acetate (8.6 mg, 0.038 mmol), triphenylphosphine (20.0 mg, 0.076 mmol), and triethylamine (230.9 mg, 2.29 mmol) to afford 83.2 mg (0.278 mmol, 74%) of **2o** as a brown solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.03 (4H, d, $J=8.2$ Hz), 7.60 (4H, d, $J=8.2$ Hz), 3.93 (6H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 166.4, 131.6, 130.0, 129.6, 127.4, 91.4, 52.3; IR (neat, cm^{-1}) 3012, 2959, 1711.

4.2.15. 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethyne (2p)⁴¹. Synthesized according to general procedure from 4-iodonitrobenzene (200 mg, 0.80 mmol), calcium carbide (154.5 mg, 2.41 mmol), copper iodide (15.3 mg, 0.080 mmol), palladium(II)acetate (9.0 mg, 0.040 mmol), triphenylphosphine (21.0 mg, 0.080 mmol), and triethylamine (243.8 mg, 2.4 mmol) to afford 102.7 mg (0.400 mmol, 95%) of **2p** as a yellow solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.26 (4H, d, $J=8.7$ Hz), 7.72 (4H, d, $J=8.7$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 147.7, 132.6, 128.9, 127.7, 92.0; IR (neat, cm^{-1}) 3104, 3071, 2926, 1593.

4.2.16. 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethyne (2q)¹⁶. Synthesized according to general procedure from 1-bromo-4-iodobenzene (200 mg, 0.71 mmol), calcium carbide (136 mg, 2.12 mmol), copper iodide (13.5 mg, 0.071 mmol), palladium(II)acetate (7.9 mg, 0.035 mmol), triphenylphosphine (18.5 mg, 0.071 mmol), and triethylamine (214.6 mg, 2.12 mmol) to afford 115.3 mg (0.34 mmol, 97%) of **2q** as a white solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.49 (4H, d, $J=8.5$ Hz), 7.38 (4H, d, $J=8.5$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 133.0, 131.7, 122.8, 121.8, 89.4; IR (neat, cm^{-1}) 3074, 3071, 2926, 1593.

4.2.17. 1,2-Bis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethyne (2r)⁴². Synthesized according to general procedure from ((4-iodophenyl)ethynyl)trimethylsilane (200 mg, 0.667 mmol), calcium carbide (128.2 mg, 2.00 mmol), copper iodide (12.7 mg, 0.067 mmol), palladium(II)acetate (7.5 mg, 0.033 mmol), triphenylphosphine (17.5 mg, 0.067 mmol), and triethylamine (202.4 mg, 2.00 mmol) to afford 118.8 mg (0.321 mmol, 96.6%) of **2r** as a yellow solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.46 (4H, s), 7.44 (4H, s), 0.26 (18H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 131.9, 131.4, 123.0, 104.5, 96.5, 91.0, -0.1.

4.2.18. 4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)bis(4,1-phenylene) bis(4-methylbenzenesulfonate) (2s). Synthesized according to general procedure from 4-iodophenyl 4-methylbenzenesulfonate (200 mg, 0.536 mmol), calcium carbide (103 mg, 1.63 mmol), copper iodide (10.2 mg, 0.05 mmol), palladium(II)acetate (6.0 mg, 0.027 mmol), triphenylphosphine (14.0 mg, 0.05 mmol), and triethylamine (162.2 mg, 1.63 mmol) to afford 137.7 mg (0.266 mmol, 99.4%) of **2s** as a brown solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.70 (4H, d, $J=7.5$ Hz), 7.41 (4H, d, $J=7.7$ Hz), 7.32 (4H, d, $J=7.5$ Hz), 6.97 (4H, d, $J=7.7$ Hz), 2.45 (6H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 149.4, 145.6, 132.9, 129.8, 128.5, 122.6, 121.9, 90.0, 21.7; IR (neat, cm^{-1}) 3039, 2920, 1590; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}$, 541.0750; found, 541.0756.

4.2.19. Dimethyl 4,4'-(4,4'-(ethyne-1,2-diyl)bis(2,5-dibutoxy-4,1-phenylene))bis(ethyne-2,1-diyl)dibenzoate (2t). Synthesized according

to general procedure from methyl 4-((2,5-dibutoxy-4-iodophenyl)ethynyl)benzoate **1t** (200 mg, 0.407 mmol), calcium carbide (78.3 mg, 1.22 mmol), copper iodide (7.8 mg, 0.041 mmol), palladium(II)acetate (4.6 mg, 0.020 mmol), triphenylphosphine (10.7 mg, 0.041 mmol), and triethylamine (123 mg, 1.22 mmol) and purified by flash chromatography to afford 133.4 mg (0.171 mmol, 87.1%) of **2t** as a yellow solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.03 (4H, d, $J=8.2$ Hz), 7.58 (4H, d, $J=8.2$ Hz), 7.02 (4H, s), 4.05 (8H, dd, $J=14.8, 6.6$ Hz), 3.93 (6H, s), 1.89–1.78 (8H, m), 1.62–1.53 (9H, m), 1.05–0.95 (12H, m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 166.6, 153.8, 153.5, 131.4, 131.4, 129.5, 129.4, 128.2, 117.1, 117.1, 114.9, 113.4, 94.1, 91.7, 89.1, 69.5, 69.3, 52.2, 31.4, 31.4, 19.3, 13.9, 13.9; IR (neat, cm^{-1}) 2956, 2864, 2205; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_8\text{Na}$, 805.3711; found, 805.3713.

4.2.20. Dimethyl 4,4'-(4,4'-(ethyne-1,2-diyl)bis(2,5-dibutoxy-4,1-phenylene))bis(ethyne-2,1-diyl)dibenzoate (**2u**). Synthesized according to general procedure from 3,3'-(2-iodo-5-((4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)-1,4-phenylene)bis(oxy)bis(propane-3,1-diyl)diacetate **1u** (100 mg, 0.166 mmol), calcium carbide (32.4 mg, 0.50 mmol), copper iodide (3.2 mg, 0.017 mmol), palladium(II)acetate (1.9 mg, 0.009 mmol), triphenylphosphine (4.4 mg, 0.017 mmol), and triethylamine (50.1 mg, 0.5 mmol) and purified by flash chromatography to afford 17.8 mg (0.019 mmol, 50.8%) of **2u** as a yellow solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.03 (4H, d, $J=8.2$ Hz), 7.60 (4H, d, $J=8.2$ Hz), 7.04 (4H, d, $J=6.9$ Hz), 4.38–4.31 (8H, m), 4.18–4.11 (8H, m), 3.93 (6H, s), 2.23–2.14 (8H, m), 2.07–2.03 (12H, m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 171.0, 170.9, 166.5, 153.6, 153.2, 131.5, 131.5, 129.6, 127.9, 117.2, 117.1, 114.7, 113.7, 94.5, 91.5, 88.5, 66.1, 66.0, 61.3, 61.2, 61.2, 61.1, 52.2, 28.75, 28.7, 20.9, 20.9; IR (neat, cm^{-1}) 3059, 2205, 1702; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_{16}\text{Na}$, 981.3304; found, 981.3308.

Acknowledgements

This study is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF-RSA5480004) and National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA (NN-B-22-FN9-10-52-06). This work is part of the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture supported by the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555, SP2), The Asahi Glass Foundation, and also the National Research University Project of CHE (AM1006A).

Supplementary data

Images of ^1H and ^{13}C NMR spectrum of compounds **2a–u** are available in the Supplementary data. Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at doi:10.1016/j.tet.2011.08.042. These data include MOL files and

InChiKeys of the most important compounds described in this article.

References and notes

- King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526.
- Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638.
- Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarla, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- Torborga, C.; Bellera, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027–3043.
- Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- Eckhardt, M.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642–13643.
- Yasuhara, A.; Kanamori, Y.; Kaneko, M.; Numata, A.; Kondo, Y.; Sakamoto, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 529–534.
- Fiandanese, V.; Bottalico, D.; Marchese, G.; Punzi, A. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 53–60.
- Novak, Z.; Nemes, P.; Kotschy, A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4917–4920.
- Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632–2657.
- Fusano, A.; Fukuyama, T.; Nishitani, S.; Inouye, T.; Ryu, I. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2410–2413.
- Liu, J.; Lam, J. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799–5867.
- Mio, M. J.; Kopel, L. C.; Braun, J. B.; Gadzikwa, T. L.; Hull, K. L.; Brisbois, R. G.; Markworth, C. J.; Grieco, P. A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199–3202.
- Liang, Y.; Xie, Y. X.; Li, J. H. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 379–381.
- Severin, R.; Reimer, J.; Doye, S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3518–3521.
- Yamashita, M.; Horiguchi, H.; Hirano, K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7481–7488.
- Li, C.; Salaven, W.; John, V. *Chem. Commun.* **1997**, 1569–1570.
- Iyoda, M.; Vorasingha, A.; Kuwatani, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4701–4704.
- Bunz, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 772–805.
- Li, C.; Li, D.; Costello, C. *Org. Process Res. Dev.* **1997**, *1*, 325–327.
- Pal, M.; Kundu, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 449–451.
- Moon, J.; Jeong, M.; Nam, H.; Ju, J.; Moon, J. H.; Jung, H. M.; Lee, S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 945–948.
- Pang, L. L.; Bi, J. Q.; Bai, Y. J.; Zhu, H. L.; Qi, Y. Z.; Wang, C. G.; Han, F. D.; Li, S. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12134–12137.
- Cataldo, F. *Carbon* **2005**, *43*, 2792–2800.
- Jiang, Y.; Kuang, C.; Yang, Q. *Synlett* **2009**, 3163–3166.
- Zhang, W.; Wu, H.; Liu, Z.; Zhong, P.; Zhang, L.; Huang, X.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2006**, 4826–4828.
- Shirakawa, E.; Kitabata, T.; Otsuka, H.; Tsuchimoto, T. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9878–9885.
- Novak, Z.; Szabo, A.; Repasi, J.; Kotschy, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3327–3329.
- Wackerly, J. M.; Moore, J. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7269–7276.
- Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804.
- Martin, R. E.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350–1377.
- Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605–1644.
- Weder, C. *Chem. Commun.* **2005**, 5378–5389.
- Li, J. H.; Zhang, X. D.; Xie, Y. X. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *20*, 4256–4259.
- Yum, E. K.; Son, J. W.; Kim, S. K.; Kim, S. N.; Kim, K. M.; Lee, C. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 2097–2099.
- Rudenko, A. P.; Vasil'ev, A. V. *Russ. J. Org. Chem.* **1995**, *31*, 1360–1379.
- Chebny, V. J.; Gwengo, C.; Gardinier, J. R.; Rathore, R. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4869–4872.
- Ravera, M.; Amato, D.; Guerri, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2376–2380.
- Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Joachim Rader, H.; Mullen, K. *Chem.—Eur. J.* **2002**, *8*, 1424–1429.

Odd–Even and Hydrophobicity Effects of Diacetylene Alkyl Chains on Thermochromic Reversibility of Symmetrical and Unsymmetrical Diyndiamide Polydiacetylenes

Sasikarn Ampornpun,[†] Suriyakamon Montha,[‡] Gamolwan Tumcharern,[‡] Viwat Vchirawongkwin,[§] Mongkol Sukwattanasitt,[§] and Sumrit Wacharasindhu^{*,§}

[†]Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

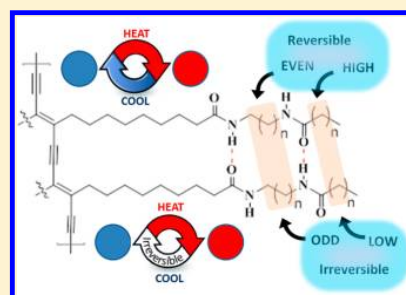
[‡]Thailand National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Patumthanee 12120, Thailand

[§]Nanotec-CU Center of Excellence on Food and Agriculture, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^{*}National Metals and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Patumthanee 12120, Thailand

Supporting Information

ABSTRACT: Two series of symmetrical (S_x) and unsymmetrical (U_y) diacetylene monomers containing diamide groups with different methylene units are successfully prepared. Photopolymerization of their nanovesicles dispersed in water is carried out by irradiation at 254 nm affording blue sols of the corresponding PDAs. The degree of thermochromic reversibility (%DR) of the PDA sols are determined using UV–vis spectroscopy in order to probe effects of the number of the methylene units, x and y , within the linker and hydrophobic tail, respectively. The complete color reversibility (%DR > 89%) is observed only when x is an even number while partially reversible or irreversible thermochromism (%DR < 65%) is displayed in the case of odd x number. For the U_y series, the color recovering ability within the heating and cooling process increases along with the y number; %DR = 3, 62, and 90% for $y = 0, 4,$ and $16,$ respectively. This work is the first direct demonstration of the roles of number of methylene units within the diacetylene monomers on the thermochromic reversibility of their PDAs that provide additional dimensions for rational molecular design in the development of PDA thermal sensors.



Polydiacetylenes (PDAs) are a class of ene–yne conjugated polymers typically obtained from the 1,4-addition polymerization of self-assembled diacetylene monomers. The interesting features of PDAs are their chromism properties taking place in response to a variety of environmental stimulation such as mechanical stress,¹ solvent,² temperature,³ pH,⁴ and ligand–receptor interaction,⁵ making the compound valuable as a signaling element in colorimetric sensor.⁶ Thermochromism or color change in response to variation in temperature, which mostly appear as blue to red color transition, has been one of the most intriguing properties for both fundamental studies and applications. Specifically, the abilities to control the thermochromic reversibility and color transition temperature of PDAs are important for obtaining materials useful as universal temperature indicators.⁷ To gain the thermochromic reversibility, most strategies deal with structural modification of diacetylene monomers by either increasing the number of hydrogen bonds or incorporating aromatic moieties at the polar side chain.⁸ However, the effects of hydrophobic alkyl side chains of diacetylene monomers on thermochromic reversibility of PDAs have not been investigated, although a few research groups have described that the

odd/even number of methylene units in the alkyl side chain plays a pronounced effect on the polymerizability of the diacetylene monomers.⁹

To understand the effects of hydrophobic alkyl side chains on the thermochromic reversibility, we decided to modify our previously reported diamidodiacetylene monomers, which gave fully reversible PDAs, by variation of the alkyl chain length. Two series of monomers (Figure 1), symmetrical diyndiamide monomers (S_x) and unsymmetrical diyndiamide monomers (U_y), were prepared and investigated. The outcomes of this investigation provide new insight into understanding of relationships between structures and thermochromic reversibility of PDAs.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Synthesis of Diacetylene Monomers (S_x and U_y).

The synthesis of symmetrical diyndiamides (S_x) started with

Received: September 20, 2012

Revised: October 26, 2012

Published: November 12, 2012

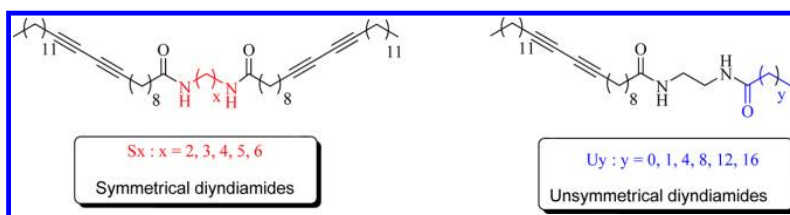
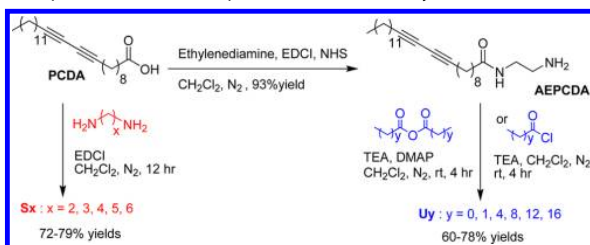


Figure 1. Structure of investigated diacylene monomers: symmetrical diacylenes (S_x) and unsymmetrical diacylene monomers (U_y).

the coupling reaction of 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) with various diamines in the presence of *N*-(3-(dimethylamino)propyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDCI) as an amide coupling agent as shown in Scheme 1.

Scheme 1. Synthesis of Symmetrical (S_x) and Unsymmetrical Diacylene Monomers (U_y)



The desired products (S_2 – S_6) were isolated as a white solid by recrystallization of crudes with MeOH (72–79% yields). For the unsymmetrical monomers (U_y), the synthesis was involved two coupling steps. First, PCDA was coupled with ethylenediamine in the presence of EDCI to provide *N*-(2-aminoethyl)-pentacosadiynoic acid (AEPEDA) in 93% yield. Acylation of AEPEDA with the appropriate anhydrides under basic conditions generated the desired monomers U_0 , U_1 , U_4 , and U_8 in good to fair yields (66–85%). On the other hand, the synthesis of U_{12} and U_{16} was achieved by the condensation of AEPEDA with the corresponding acid chlorides in the presence of triethylamine (80%).

2. Preparation and Thermochemical Study of PDAs Derived from Symmetrical Diacylene Monomers (S_x).

Five symmetrical diacylene monomers (S_2 – S_6) were transformed into aqueous polydiacylene (PDA) sols by sonication of the monomers in Milli-Q water followed by UV irradiation at 254 nm ($500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). The appearance of polymerized diacylene sols is presented in Table 1 showing blue or purple color. UV–vis spectra of the prepared PDAs typically showed major absorption peak around 635 nm and another sideband at 585 nm.^{6a} The major absorption indicates the long π -conjugation of blue PDAs and the difference between two peaks falling in the range of 1300–1400 cm^{-1} , suggesting the double bond vibronic coupling of the ene–yne conjugated backbones. Interestingly, PDAs of S_3 showed another absorption maximum near 698 nm, of which the original absorption peak was also observed at 633 nm. The separation between these two absorption maxima is 1471 cm^{-1} , which again well corresponds to the double bond vibronic coupling. For S_4 and S_6 , the longest absorption maximum appeared at 685 nm along with the absorption peak at 637 and 639 nm, respectively. The separation between the peaks at 685 and 637 nm (or 639 nm) suggests a possible vibronic coupling with a wavenumber of 1100 cm^{-1} (or 1050 cm^{-1}). These wavenumber

Table 1. Color Appearance and the Maximum Absorption Wavelength (λ_{max}) of the PDA Sols Derived from Symmetrical Diacylenes S_2 – S_6

Monomers (S_x)	Linker (x)	Color	λ_{max} (nm)
S_2	2		640, 590
S_3	3		698, 633, 586
S_4	4		685, 637, 585
S_5	5		620
S_6	6		685, 639, 586

values are significantly lower than that of the double bond stretching commonly found as the vibronic coupling in common PDAs.¹⁰ We assume that this unusually long wavelength absorption belongs to a new electronic transition of the PDAs. Therefore, a vibronic species associated with the 685 nm peak would be at about 625 nm, which is buried under the 635 nm absorption.

The thermochemical properties of PDA sols derived from symmetrical diacylene monomers (S_x) sols were first recorded by a digital camera upon heating the sols from 25 to 85 °C and cooled back to 25 °C, and the UV–vis absorption spectra were recorded from temperature variable spectrometer equipped with a heating Peltier. During the heating from 25 to 85 °C of all PDA sols, the absorption peak around 540 nm increased at the expense of the absorption peak around 630 nm, corresponding to the blue to red color transition (Figure 2a). However, when the sols were cooled back to 25 °C, only the PDA sols from S_2 , S_4 , and S_6 returned to the original spectra corresponding to the blue appearance of the sols. On the other hand, the spectra of poly(S_3) and poly(S_5) did not return to their initial position upon cooling, and their color did not turn back to the original blue color. To investigate the thermochemical reversibility robustness, all PDA sols were subjected to 10 cycles of heating (85 °C)/cooling (25 °C) process. The absorbance of the PDA sols at their initial λ_{max} of the blue phase (A_{blue}) was plotted versus the heating/cooling cycle as depicted in Figure 2b. Typically, the plots showed the drop and rise zigzag pattern of the A_{blue} for the heating and cooling courses, respectively. The degree of reversibility (%DR) of PDAs calculated from the ratio of the averaged value of ($A_{\text{blue}}(85 \text{ °C}) - A_{\text{blue}}(25 \text{ °C})$) in the 2nd–10th cycle to its initial value in the first cycle was used to quantitatively justify the reversibility robustness of the PDA sols.^{7a} PDAs from S_2 , S_4 , and S_6 , which contain even methylene units between the amide groups, gave high %DR of 88–93%, indicating very robust

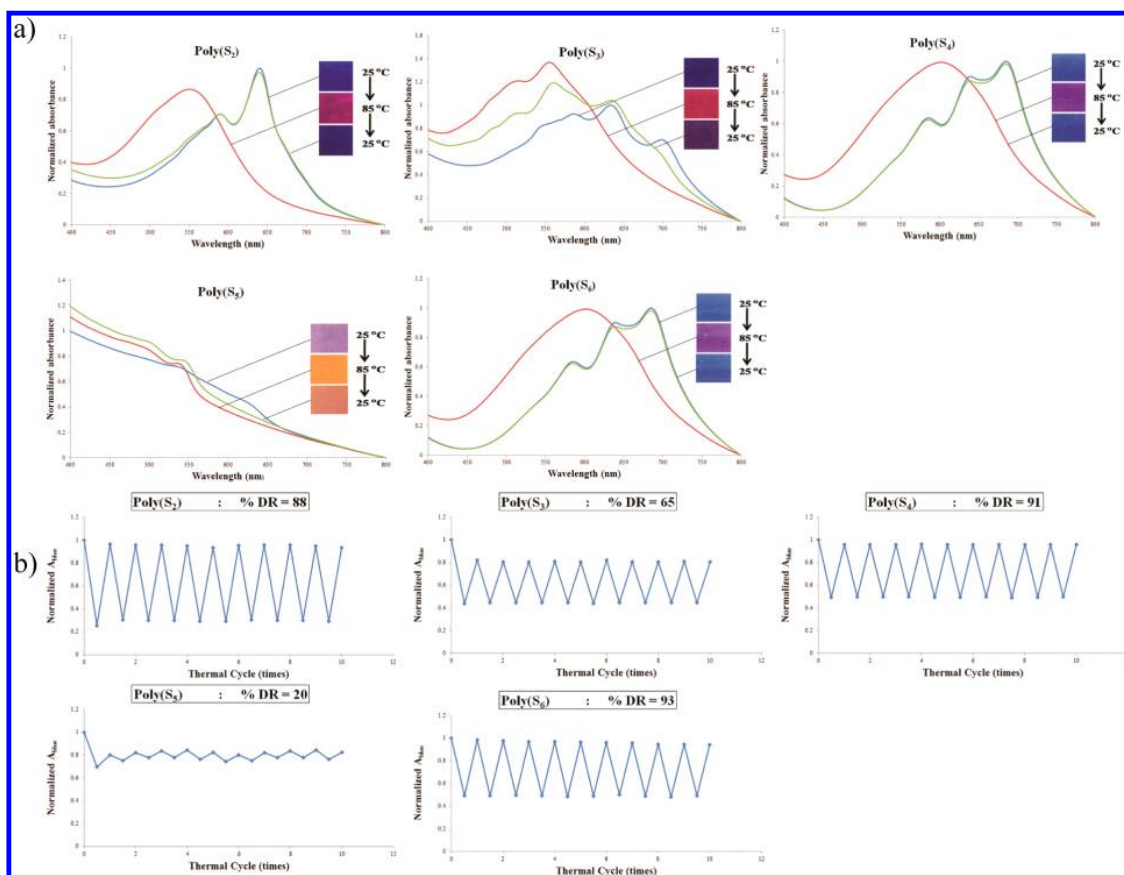


Figure 2. (a) Photographs and visible spectrum and (b) normalized absorbance at the initial λ_{\max} at 25 and 85 °C in the heating–cooling cycles of symmetrical diacetylene sols (**S_x**).

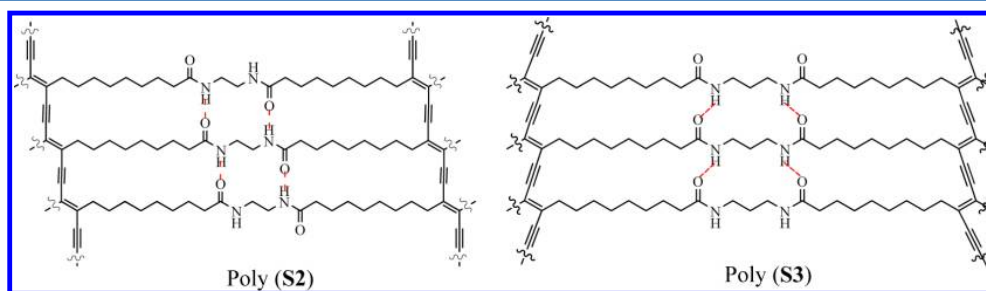


Figure 3. Plausible orientation of PDAs derived from symmetrical diacetylene monomers **S2** (left) and **S3** (right).





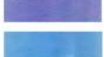

thermochromic reversibility. It is also worth noting that the thermochromic reversibility of these PDAs retained far beyond 10 heating/cooling cycles, without apparent reduction in color recovery. On the other hand, PDA prepared from **S3** and **S5** bearing odd number of methylene spacer showed lower %DR of 65 and 20, respectively. The results suggest that the number of methylene units between two amide groups has the odd–even effect on thermochromic reversibility of this symmetrical PDA series.

As shown in Figure 3, the proposed structures of poly(**S2**) and poly(**S3**) have different hydrogen bonding orientations between the amide head groups. The PDA backbones of poly(**S2**) readily accommodate the formation of straight hydrogen bonding among the amide head groups while such

a hydrogen bonding orientation is not possible to be developed from poly(**S3**) backbone.¹¹ The straight line orientation is known to provide stronger hydrogen bonding than the angled orientation that lead to the full thermochromic reversibility of the PDAs with even methylene spacer such as poly(**S2**), poly(**S4**), and poly(**S6**). For the PDAs with odd methylene spacer (**S3** and **S5**), we believed that not only the weaker hydrogen bonding but also the higher backbone strain (Figure 3 right) prevent the full recovery of the original blue PDAs. The distorted hydrogen bond depicted in Figure 3 also suggests the possibility of higher degree of gauche conformation in the PDA side chains, causing more conformational strains that will further deter the color recovery after the thermal disturbance.

3. Preparation and Thermochemical Study of PDAs Derived from Unsymmetrical Diacetylene Monomers (U_y). To investigate the thermochemical behavior of unsymmetrical PDA series (U_y), six unsymmetrical diacetylene monomers U0, U1, U4, U8, U12, and U16 were first converted to PDA sols by photopolymerization according to the method described previously. The color and absorption λ_{\max} maximum of PDAs are presented in Table 2. The typical blue color was

Table 2. Color Appearance and the Maximum Absorption Wavelength (λ_{\max}) of the PDA Sols Derived from Unsymmetrical Diacetylene Monomers

Monomers (U _y)	Linker (y)	Color	λ_{\max} (nm)
U0	0		582, 634, 695
U1	1		586, 635, 685
U4	4		589, 638, 691
U8	8		589, 638, 696
U12	12		583, 633
U16	16		581, 632

observed in all cases along with typical absorbance peak at ca. 630 nm, confirming the formation of ene-yne conjugated backbone of PDA. For this unsymmetrical PDA series, the long wavelength absorption near 700 nm was the strongest peak in poly(U0) but appeared as a shoulder in PDAs of U1, U4, and U8. Again this peak is unique for some PDAs with diamide groups.

The study of thermochemical reversibility of PDAs derived from unsymmetrical diacetylene monomers (U_y) showed an interesting trend. When the temperature was raised from 25 to 85 °C, the absorption maxima of the blue PDA vesicle sols underwent a gradual shift to shorter wavelengths corresponding to the blue to red or orange color transition (Figure 4). Upon cooling back to 25 °C, the UV-vis spectra of poly(U0) did not return to the original position and the color remained red. As the number of methylene units in the alkyl tail increased, the recovery ability of the blue color and original absorption spectra of the unsymmetrical PDAs derived from U1, U4, U8, U12, and U16 became better. The results clearly displayed the relationship between the color recovery ability and the number of methylene units (y) in the alkyl tail that were also confirmed by %DR as shown in Figure 4b. The greater the y value, the higher the %DR was obtained that poly(U16) displayed remarkable colorimetric reversibility with %DR of 90% for the 10 cycles of heating/cooling experiment.

Unlike the symmetrical series (S_x), the thermochemical reversibility of the PDAs from the unsymmetrical monomers (U_y) increases with the number of methylene units without any observable odd-even effect. This straightforward trend demonstrated for the first time that variation of the hydrophobic interaction between the alkyl chains is a capable tool for tuning thermochemical reversibility. Moreover, the results indicate that only one diacetylene unit is necessary for full thermochemical reversibility of the PDAs containing

diamide given that the other amide group is substituted with alkyl chain of satisfactory length. In this case, at least 16 methylene units were required for complete reversibility. This long alkyl chain provides associative hydrophobic interaction in combination with the hydrogen bonding of the amide groups resulting in tight packing of the PDA side chains as proposed in Figure 5.

The difference in packing ability of the unsymmetrical diacetylene lipids should lead to the difference in their self-assembling morphology. Therefore, the PDA particles in the sols were investigated by dynamic light scattering (DLS) measurement and atomic force microscopy (AFM) as depicted in Figure 6. The DLS size distribution revealed that average hydrodynamic diameters of the PDA particles obtained from U0, U4, U8, and U16 were in the range 181–345 nm (Figure 6). The sols from poly(U0) showed the largest average diameter around 345 nm while those of poly(U4), poly(U8), and poly(U16) were found in the range 181–196 nm. The AFM results revealed that PDAs sols derived from poly(U0) formed long rods with a diameter around 100 nm and length above 1500 nm while poly(U4) and poly(U8) contained mixtures of mainly rod-like structures with shorter lengths around 800 and 400 nm, respectively. In case of the poly(U16), the particles appeared as aggregated spherical structures. These results are in good agreement with the DLS data which showed a decrease in particle sizes with the increasing length of hydrophobic alkyl chain. For self-assembly of lipid molecules with tail volume *v*, tail length *l*, and cross-sectional area of the headgroup *a*, the packing parameter (*P*) is determined by $P = v/al$.¹² According to the structural guideline, the rod structure of poly(U0) indicated that $0.33 < P < 0.50$ while the spherical vesicle structure of poly(U16) indicated that $0.50 < P < 1.0$. Since the *a* and *l* values of this lipid series are essentially the same, the changes of this packing parameter thus result from the increase of *v* value along with the number of methylene units in the alkyl chain (Figure 6c).

CONCLUSION

New PDAs from two series of symmetrical (S_x) and unsymmetrical (U_y) diacetylene monomers containing diamide groups with different methylene units were investigated. The number of methylene unit (*x*) in the S_x series showed a clear odd-even effect on thermochemical reversibility of the PDAs. Full blue-red color transition reversibility is observed only for the even *x* numbers (2, 4, and 6) but not for the odd *x* numbers (3 and 5).

On the other hand, the degree of thermochemical reversibility of the PDAs derived from U_y ascended along with the number of methylene unit (*y*) in their hydrophobic. This novel finding indicates that the number of methylene units (*x* and *y*) plays important roles in controlling the thermochemical reversibility of the diamide PDAs via their hydrophobic packing ability which should be seriously taken into consideration in the development of PDAs as universal thermal indicators.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. General Procedure for Synthesis of Symmetrical Diyndiamides (S_x). *N*-(3-(Dimethylamino)propyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDCI) (101.6 g, 0.53 mmol) in dichloromethane (3 mL) was added dropwise into a solution of 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) (0.200 g, 0.53 mmol) in dichloromethane (3 mL). The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and warmed up to room temperature. Then 1,2-ethylenediamine (14.2 μL, 0.21 mmol) was

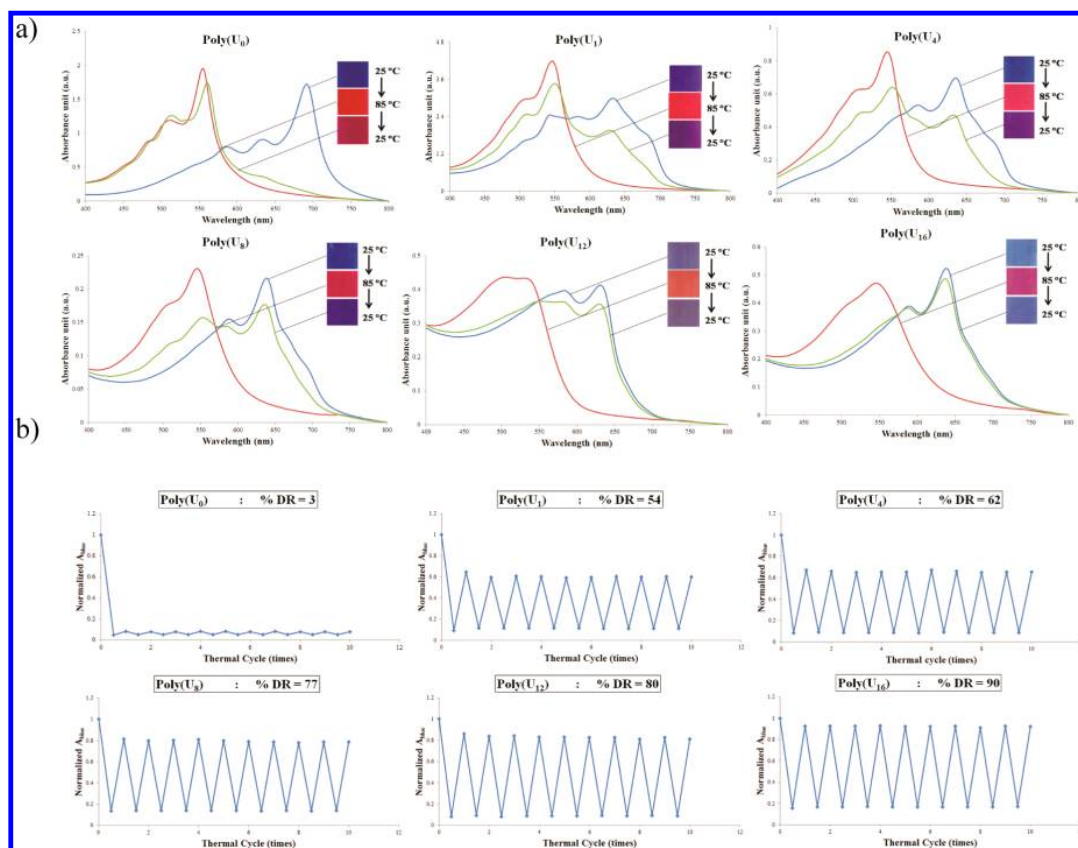


Figure 4. (a) Photographs and visible spectrum and (b) normalized absorbance at the initial λ_{\max} at 25 and 85 °C in the heating–cooling cycles of unsymmetrical diacetylene sols (**S_x**).

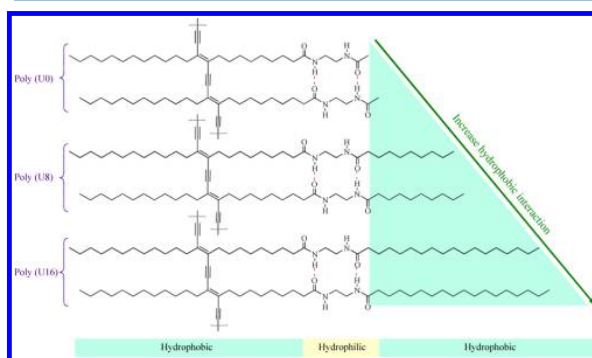


Figure 5. Purposed orientation of PDAs derived from unsymmetrical diacetylene monomers (**U_y**).

added dropwise into the mixture and kept stirred for 12 h at room temperature. After that solvent was evaporated and purified by recrystallization in methanol to afford *N,N'*-ethylenebispentacos-10,12-diindiamide (**S2**) as white solid (0.117 g, 72% yield); mp = 125–127 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.38–1.25 (m, 64H; $-\text{CH}_2-$), 2.17 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H; C=OCH₂), 2.24 (t, *J* = 7.0 Hz, 8H; C≡CCH₂), 3.88 (t, *J* = 2.4 Hz, 4H; NH–CH₂), 6.16 (brs, 2H; NHC=O).^{7a}

N,N'-Propylenebispentacos-10,12-diindiamide (**S3**). Synthesized according to above general procedure from 1,3-diaminopropane (17.6 μL , 0.21 mmol), EDCI (101.6 g, 0.53 mmol), and PCDA (0.200 g, 0.53 mmol). Purified by recrystallization in methanol to afford **S3** as white solid (0.129 g, 78% yield); mp = 115–117 °C. ¹H NMR (400

MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.52–1.25 (m, 64H; $-\text{CH}_2-$), 2.25–2.17 (m, 14H; C=OCH₂, C≡CCH₂), 3.30–3.25 (q, 4H; $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 6.18 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H; NH=CO). HMRS calcd for C₅₃H₉₀N₂O₂Na [M + Na]⁺: 809.6900. Found: 809.8360.

N,N'-Butylenebispentacos-10,12-diindiamide (**S4**).^{7a} Synthesized according to above general procedure from 1,4-diaminobutane (21.0 μL , 0.21 mmol), EDCI (101.6 g, 0.53 mmol), and PCDA (0.200 g, 0.53 mmol). Purified by recrystallization in methanol to afford **S4** as white solid (0.128 g, 76% yield); mp = 135–136 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.54–1.26 (m, 68H; $-\text{CH}_2-$), 2.17 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H; C=OCH₂), 2.24 (t, *J* = 7.0 Hz, 8H; C≡CCH₂), 3.28 (t, *J* = 5.6 Hz, 4H; NH–CH₂), 5.77 (brs, 2H; NHC=O).

N,N'-Pentylenebispentacos-10,12-diindiamide (**S5**). Synthesized according to above general procedure from cadaverine (1,5-diaminopentane) (24.7 μL , 0.21 mmol), EDCI (101.6 g, 0.53 mmol), and PCDA (0.200 g, 0.53 mmol). Purified by recrystallization in methanol to afford **S5** as white solid (0.128 g, 75% yield); mp = 121–123 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.54–1.25 (m, 70H; $-\text{CH}_2-$), 2.16 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H; C=OCH₂), 2.24 (t, *J* = 7.0 Hz, 8H; C≡CCH₂), 3.27–3.22 (q, 4H; NH–CH₂), 5.61 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H; NHC=O). HMRS calcd for C₅₅H₉₅N₂O₂ [M + H]⁺: 815.7315. Found: 815.1518.

N,N'-Hexamethylenebispentacos-10,12-diindiamide (**S6**).^{7a} Synthesized according to above general procedure from hexamethylenediamine (24.4 mg, 0.21 mmol), EDCI (101.6 g, 0.53 mmol), and PCDA (0.200 g, 0.53 mmol). Purified by recrystallization in methanol to afford **S6** as white solid (0.138 g, 79% yield); mp = 135–137 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.52–1.26 (m, 72H; $-\text{CH}_2-$), 2.16 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H; C=OCH₂), 2.24 (t, *J*

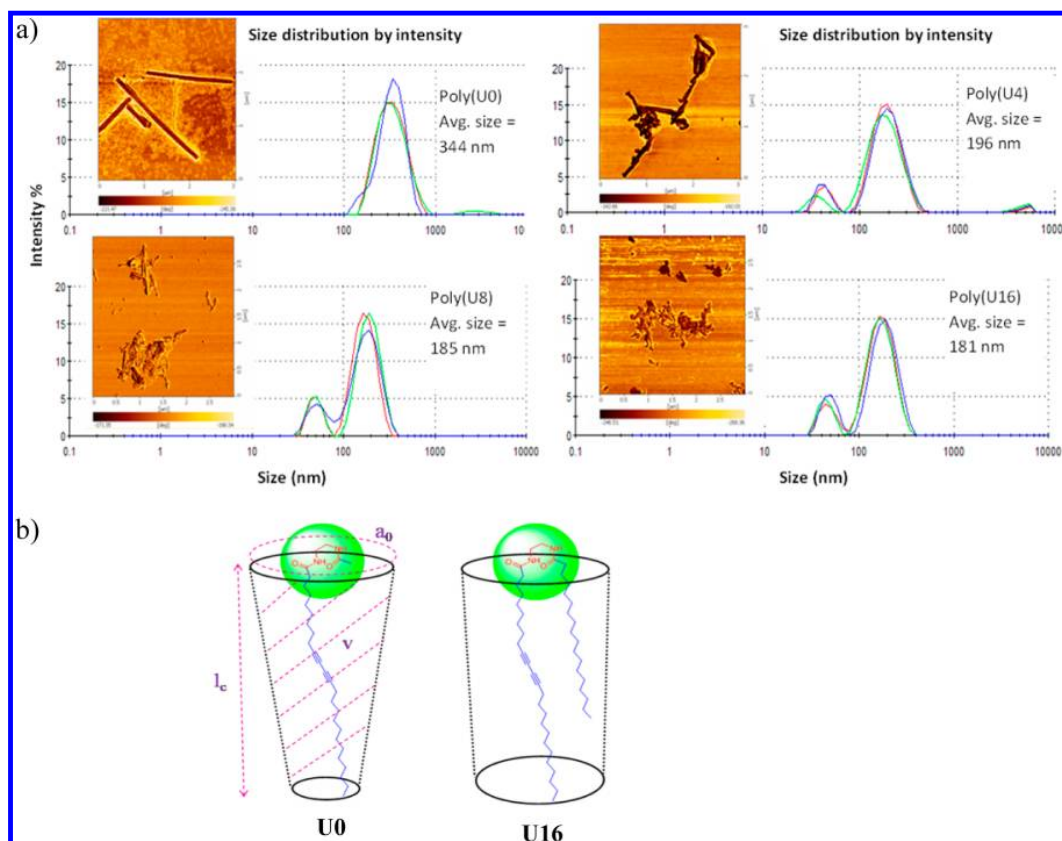


Figure 6. (a) DLS particle size distribution of PDA of **U0**, **U4**, **U8**, and **U16** sols and their AFM images (inset) from dry samples on mica substrate. (b) Proposed structures of **U0** and **U16** and their packing variables (a , v , and l) critical in lipid self-assembly morphology.

= 7.0 Hz, 8H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.27–3.22 (q, 4H; $\text{NH}-\text{CH}_2$), 5.57 (t, J = 4.6 Hz, 2H; $\text{NHC}=\text{O}$).

N-(2-Aminoethyl)pentacosano-10,12-diyndiamide (AEPEDA).^{7a} *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDCI) (132.3 g, 0.69 mmol) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS) (73.7 g, 0.64 mmol) in dichloromethane (3 mL) were added dropwise into a solution of 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) (0.200 g, 0.53 mmol) in dichloromethane (3 mL). The mixture was stirred for 12 h at 0 °C and warmed up to room temperature. After that, the reaction mixture was poured into dichloromethane (20 mL) and extracted with distilled water (4×10 mL). The organic extract was then dried over anhydrous Na_2SO_4 , the solvent was removed by rotary evaporator to yield white solid. Subsequently, the solution of the crude product (0.264 g, 0.56 mmol) in dichloromethane (5 mL) was added dropwise into a solution of ethylenediamine (0.19 mL, 2.80 mmol) in dichloromethane (1 mL). The mixture was stirred for 4 h at room temperature, and then the reaction mixture was poured into dichloromethane (20 mL) and was extracted with saturated sodium carbonate solution (20 mL) followed by distilled water (4×10 mL). The organic extract was then dried over anhydrous Na_2SO_4 and purified by column chromatography with ethyl acetate:methanol (70:30 v/v) as an eluent to afford AEPEDA as white solid (0.388 g, 93% yield); mp = 111–114 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H; $-\text{CH}_3$), 1.42 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 2.18 (t, J = 7.6 Hz, 2H; $\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.23 (t, J = 6.8 Hz, 4H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2.84 (t, J = 5.7 Hz, 2H; $\text{NH}-\text{CH}_2-$), 3.31 (q, J = 5.7 Hz, 2H; $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 5.95 (brs, $\text{C}=\text{ONH}$, 1H).

General Procedure for Synthesis of Unsymmetrical Diyndiamide Monomers (Uy). To a stirred solution of AEPEDA (0.100 g, 0.24 mmol) in dichloromethane (5 mL), TEA (100.4 μL , 0.72 mmol), DMAP (2–3 crystals), and acetic anhydride (113.4 μL , 1.20 mmol)

were added and stirred for 4 h. Then the reaction mixtures were extracted with dichloromethane (20 mL) followed by addition of distilled water (4×10 mL). The organic extract was dried over anhydrous Na_2SO_4 and purified by column chromatography with ethyl acetate:methanol (95:5 v/v) as an eluent to afford *N*-(2-acetamidoethyl)pentacosano-10,12-diyndiamide (**U0**) as white solid (0.081 g, 74% yield); mp = 115–116 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H; $-\text{CH}_3$), 1.60–1.24 (m, 32H; $-\text{CH}_2-$), 1.98 (s, 3H; $\text{C}=\text{OCH}_3$), 2.17 (t, J = 7.6 Hz, 2H; $\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.24 (t, J = 7.0 Hz, 4H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.38 (s, 4H; $\text{NH}-\text{CH}_2$), 6.17 (brs, 1H; $\text{C}=\text{ONH}$), 6.28 (brs, 1H; $\text{C}=\text{ONH}$). HMRS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$M + \text{Na}$]⁺: 481.3770. Found: 481.3789.

N-(2-Propionamidoethyl)pentacosano-10,12-diyndiamide (**U1**). Synthesized according to the above general procedure from propionic anhydride (254.1 μL , 1.20 mmol), AEPEDA (0.100 g, 0.24 mmol), TEA (100.4 μL , 0.72 mmol), and DMAP (2–3 crystals) in dichloromethane (5 mL) for 4 h, purified by column chromatography with ethyl acetate (100% v/v) as an eluent to afford **U1** as white solid (0.074 g, 66% yield); mp = 116–117 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.52–1.25 (m, 32H; $-\text{CH}_2-$), 2.22–2.15 (m, 4H; $\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.24 (t, J = 5.8 Hz, 4H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.40 (t, J = 2.2 Hz, 4H; $\text{NH}-\text{CH}_2$), 6.19–6.14 (d, 2H; $\text{C}=\text{ONH}$). HMRS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$M + \text{Na}$]⁺: 495.3926. Found: 495.3923.

N-(2-Hexanamidoethyl)pentacosano-10,12-diyndiamide (**U4**). Synthesized according to above general procedure from hexanoic anhydride (277.1 μL , 1.20 mmol), AEPEDA (0.100 g, 0.24 mmol), TEA (100.4 μL , 0.72 mmol), and DMAP (2–3 crystals) in dichloromethane (5 mL) for 4 h, purified by column chromatography with ethyl acetate (100% v/v) as an eluent to afford **U4** as white solid (0.098 g, 80% yield); mp = 118–120 °C. ¹H NMR (400 MHz,

CDCl_3 , δ (ppm): 0.89 (t, $J = 5.8$ Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.63–1.24 (m, 38H; $-\text{CH}_2-$), 2.16 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H; $\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.23 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.38 (s, 4H; $\text{NH}-\text{CH}_2$), 6.28 (brs, 2H; $\text{C}=\text{ONH}$). HMRS calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 537.4396. Found: 537.4399.

***N*-(2-Decanamidoethyl)pentacosano-10,12-diyndiamide (U8)**. Synthesized according to above general procedure from decanoic anhydride (442.2 μL , 1.20 mmol), AEPCDA (0.100 g, 0.24 mmol), TEA (100.4 μL , 0.72 mmol), and DMAP (2–3 crystals) in dichloromethane (5 mL) for 4 h, purified by column chromatography with ethyl acetate (100% v/v) as an eluent to afford U8 as white solid (0.079 g, 58% yield); mp = 122–124 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm): 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.63–1.25 (m, 46H; $-\text{CH}_2-$), 2.16 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H; $\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.23 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.38 (s, 4H; $\text{NH}-\text{CH}_2$), 6.38 (brs, 2H; $\text{C}=\text{ONH}$). HMRS calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 593.5017. Found: 593.4970.

***N*-(2-Myristamidoethyl)pentacosano-10,12-diyndiamide (U12)**. Synthesized according to above general procedure from myristoyl chloride (488.1 μL , 1.20 mmol), AEPCDA (0.100 g, 0.24 mmol), TEA (100.4 μL , 0.72 mmol), and DMAP (2–3 crystals) in dichloromethane (5 mL) for 4 h, purified by column chromatography with ethyl acetate (100% v/v) as an eluent to afford U12 (mp = 124–125 $^\circ\text{C}$) as white solid (0.064 g, 60% yield); mp = 124–125 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm): 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.50–1.25 (m, 54H; $-\text{CH}_2-$), 2.16 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H; $\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.23 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.38 (s, 4H; $\text{NH}-\text{CH}_2$), 6.18 (brs, 2H; $\text{C}=\text{ONH}$). HMRS calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 649.5648. Found: 649.5646.

***N*-(2-Stearamidoethyl)pentacosano-10,12-diyndiamide (U16)**. Synthesized according to above general procedure from stearoyl chloride (403.9 μL , 1.20 mmol), AEPCDA (0.100 g, 0.24 mmol), and TEA (100.4 μL , 0.72 mmol) in dichloromethane (5 mL) for 4 h, purified by recrystallization with methanol to afford U16 as white solid (0.121 g, 74% yield); mp = 124–126 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm): 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H; $-\text{CH}_3$), 1.61–1.24 (m, 62H; $-\text{CH}_2-$), 2.17 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H; $\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.23 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H; $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.38 (s, 4H; $\text{NH}-\text{CH}_2$), 6.19 (brs, 2H; $\text{C}=\text{ONH}$).

Typical Method for Preparation of Polydiacetylene Vesicles. A diacetylene monomer was dissolved in chloroform (0.5 mL) in a test tube, and the solvent was removed under reduced pressure. A volume of Milli-Q water was added to provide the lipid concentration of 0.25 mM. The suspension was heated to 75–85 $^\circ\text{C}$ and sonicated in an ultrasonating bath until a translucent vesicle sol was obtained, typically required 30–40 min. The vesicle sol was kept at 4 $^\circ\text{C}$ overnight and was then irradiated with a UV lamp (254 nm, 500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) for 5 min at room temperature, unless specified otherwise, and filtered through a filter paper (No. 1) to give a clear intense blue vesicle sol.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, and mass spectra of all monomers. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Sumrit.W@chula.ac.th.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This study is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF-RSA54) and Nanotechnology Center (NANO-TEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. This

work is part of the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture supported by the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555, SP2) and the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (AM1006A-55) and Integrated Innovation Academic Center: IAC Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (CUS6-AM02). The student scholarship was received from 90th Anniversary of Chulalongkorn University fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund). We would like to thank Jade-tapong Klahan for the graphical abstract.

■ REFERENCES

- (1) (a) Miyano, K.; Hasegawa, T. *Thin Solid Films* **1991**, *205*, 117–123. (b) Yarimaga, O.; Yoon, B.; Ham, D. Y.; Lee, J.; Hara, M.; Choi, Y. K.; Kim, J. M. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18605–18612.
- (2) (a) Eaidkong, T.; Mungkarndee, R.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasitt, M.; Wacharasindhu, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5970–5977. (b) Jiang, H.; Wang, Y.; Ye, Q.; Zou, G.; Su, W.; Zhang, Q. *Sens. Actuators, B* **2010**, *143*, 789–794. (c) Lee, J.; Yarimaga, O.; Lee, C. H.; Choi, Y. K.; Kim, J. M. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1032–1039. (d) Pires, A. C. S.; Soares, N. D. F. F.; Da Silva, L. H. M.; Da Silva, M. C. H.; Mageste, A. B.; Soares, R. F.; Teixeira, A. V. N. C.; Andrade, N. J. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13365–13371. (e) Potisatityuenyong, A.; Tumcharern, G.; Dubas, S. T.; Sukwattanasitt, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 45–51. (f) Wu, S.; Shi, F.; Zhang, Q.; Bubeck, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4110–4117. (g) Wu, S.; Zhang, Q.; Bubeck, C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6142–6151. (h) Yoon, J.; Jung, Y. S.; Kim, J. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 209–214.
- (3) (a) Yarimaga, O.; Lee, S.; Ham, D. Y.; Choi, J. M.; Kwon, S. G.; Im, M.; Kim, S.; Kim, J. M.; Choi, Y. K. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1211–1220. (b) Gou, M.; Guo, G.; Zhang, J.; Men, K.; Song, J.; Luo, F.; Zhao, X.; Qian, Z.; Wei, Y. *Sens. Actuators, B* **2010**, *150*, 406–411. (c) Ryu, S.; Yoo, L.; Song, S.; Yoon, B.; Kim, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3800–3801. (d) Gu, Y.; Cao, W.; Zhu, L.; Chen, D.; Jiang, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2299–2303. (e) Dautel, O. J.; Robitzner, M.; Lère-Porte, J. P.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J. J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16213–16223. (f) Peng, H.; Tang, J.; Pang, J.; Chen, D.; Yang, L.; Ashbaugh, H. S.; Brinker, C. J.; Yang, Z.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12782–12783. (g) Ahn, D. J.; Chae, E. H.; Lee, G. S.; Shim, H. Y.; Chang, T. E.; Ahn, K. D.; Kim, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8976–8977. (h) Lee, D. C.; Sahoo, S. K.; Chollis, A. L.; Sandman, D. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4347–4355. (i) Kuriyama, K.; Kikuchi, H.; Kajiyama, T. *Langmuir* **1998**, *14*, 1130–1138.
- (4) (a) Yin, S.; Wang, C.; Song, B.; Chen, S.; Wang, Z. *Langmuir* **2009**, *25*, 8968–8973. (b) Yuan, Z.; Hanks, T. W. *Polymer* **2008**, *49*, 5023–5026. (c) Kew, S. J.; Hall, E. A. H. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2231–2238. (d) Cheng, Q.; Yamamoto, M.; Stevens, R. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 5333–5342. (e) Jonas, U.; Shah, K.; Norvez, S.; Charych, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4580–4588.
- (5) (a) Jaworski, J.; Yokoyama, K.; Zueger, C.; Chung, W. J.; Lee, S. W.; Majumdar, A. *Langmuir* **2011**, *27*, 3180–3187. (b) Jung, Y. K.; Kim, T. W.; Park, H. G.; Soh, H. T. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3092–3097. (c) Kim, K. M.; Oh, D. J.; Ahn, K. H. *Chem.—Asian J.* **2011**, *6*, 122–127. (d) Kolusheva, S.; Shahal, T.; Jelinek, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 776–780. (e) Leal, M. P.; Assali, M.; Fernández, L.; Khiar, N. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 1828–1836. (f) Lee, J.; Jeong, Jeong, E.; Kim, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 358–360. (g) Lee, J.; Jun, H.; Kim, J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3674–3677+ 3618. (h) Lee, J.; Seo, S.; Kim, J. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1632–1638. (i) Narkwiboonwong, P.; Tumcharern, G.; Potisatityuenyong, A.; Wacharasindhu, S.; Sukwattanasitt, M. *Talanta* **2011**, *83*, 872–878. (j) Thongmalai, W.; Eaidkong, T.; Ampornpun, S.; Mungkarndee, R.; Tumcharern, G.; Sukwattanasitt, M.; Wacharasindhu, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16391–16397. (k) Wang, C.; Ma, Z. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*,

1708–1710. (l) Wu, J.; Zawistowski, A.; Ehrmann, M.; Yi, T.; Schmuck, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9720–9723.

(6) (a) Sun, X.; Chen, T.; Huang, S.; Li, L.; Peng, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4244–4257. (b) Reppy, M. A.; Pindzola, B. A. *Chem. Commun.* **2007**, 4317–4338. (c) Reppy, M. A.; Pindzola, B. A. *Chem. Commun.* **2007**, 4317–4338. (d) Kim, J. M.; Ji, E. K.; Woo, S. M.; Lee, H.; Ahn, D. J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1118–1121.

(7) (a) Wacharasindhu, S.; Montha, S.; Boonyiseng, J.; Potisatityuenyong, A.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 716–724. (b) Phollookin, C.; Wacharasindhu, S.; Ajavakom, A.; Tumcharern, G.; Ampornpun, S.; Eaidkong, T.; Sukwattanasinitt, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7540–7548.

(8) (a) Chen, X.; Yoon, J. *Dyes Pigm.* **2011**, *89*, 194–198. (b) Wu, S.; Niu, L.; Shen, J.; Zhang, Q.; Bubeck, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 362–367. (c) Yu, X.; Luo, Y.; Wu, W.; Yan, Q.; Zou, G.; Zhang, Q. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3015–3021. (d) Ye, Q.; Zou, G.; You, X.; Yu, X.; Zhang, Q. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4025–4027. (e) Yuan, Z.; Lee, C. W.; Lee, S. H. *Polymer* **2006**, *47*, 2970–2975. (f) Kim, J. M.; Lee, J. S.; Choi, H.; Sohn, D.; Ahn, D. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9366–9376.

(9) (a) Luo, L.; Wilhelm, C.; Sun, A.; Grey, C. P.; Lauher, J. W.; Goroff, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7702–7709. (b) Fujita, N.; Sakamoto, Y.; Shirakawa, M.; Ojima, M.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4134–4135. (c) Aoki, K.; Kudo, M.; Tamaoki, N. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4009–4012. (d) Tachibana, H.; Kumai, R.; Hosaka, N.; Tokura, Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 155–158.

(10) Charoenthai, N.; Pattanatornchai, T.; Wacharasindhu, S.; Sukwattanasinitt, M.; Traiphol, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 565–573.

(11) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenber, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.

(12) (a) Fuhrhop, J. H.; Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565–1582. (b) Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525–1568. (c) Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, *470*, 185–201.

Polydiacetylene paper-based colorimetric sensor array for vapor phase detection and identification of volatile organic compounds†

Thichamporn Eaidkong,^a Radeemada Mungkarndee,^b Chaiwat Phollookin,^c Gamonwarn Tumcharern,^d Mongkol Sukwattanasitt^c and Sumrit Wacharasindhu^{*c}

Received 30th November 2011, Accepted 10th January 2012

DOI: 10.1039/c2jm16273c

Detection and identification of VOCs in their vapor phase is essential for safety and quality assessment. In this work, a novel platform of a paper-based polydiacetylene (PDA) colorimetric sensor array is prepared from eight diacetylene monomers, six of which are amphiphilic and the other two are bolaamphiphilic. To fabricate the sensors, monomers are coated onto a filter paper surface using the drop-casting technique and converted to PDAs by UV irradiation. The PDA sensors show solvent induced irreversible color transition upon exposure to VOC vapors. When combined into a sensing array, the color change pattern as measured by RGB values and statistically analyzed by principal component analysis (PCA) is capable of distinguishing 18 distinct VOCs in the vapor phase. The PCA score and loading plots also allow the reduction of the sensing elements in the array from eight to three PDAs that are capable of classifying 18 VOCs. Utilizing an array containing only two PDAs, various types of automotive fuels including gasoline, gasohol and diesel are successfully classified.

Introduction

During the last decade, monitoring of volatile organic compounds (VOCs) has gained enormous interest due to environmental and public safety concerns posed by exposure to these substances. Therefore, many researchers have been focusing on the development of VOC sensors.^{1–4} Changes of electrochemical properties,^{5–9} fluorescence^{10–15} and color^{16–20} of those sensing materials after exposure to VOCs provide signals for the detection and identification of the analytes. Among output signals, the colorimetric mode is considered as the most convenient sensing platform for developing a simple naked-eye VOC detector because it minimizes the need for extensive signal transduction hardware. Such an advantage will lead to practical on-site analysis that can be delivered to non-technicians or end-users. Reported colorimetric sensing materials for VOC sensors include small organic compounds,^{21–24} metal complexes^{25–30} and conjugated polymers.^{31–36} Among these sensing materials, polydiacetylenes (PDAs) are one of the most promising due to their

unique chromism properties. PDAs are a class of conjugated polymers which can undergo distinct color changes from blue to red under various external stimuli such as heat (thermochromism),^{37–42} mechanical stress (mechanochromism),^{43,44} ligand–receptor interactions (affinochromism)^{45–51} and solvents (solvatochromism)^{33,52–54} that make them invaluable transducers for many optical sensing systems.^{55–59} The latter property has recently drawn attention for the development of PDAs in sensors for VOCs. Those reports share the same strategy in the preparation of a PDA library embedded in a polymer matrix in various forms such as polyethyleneoxide or polystyrene electrospun fibers as well as polydimethylsiloxane or poly(4-vinylpyridine) spin-coating films.^{31–36} Moreover, PDAs have also been incorporated into arrays generating color change patterns to each VOC analyte leading to the detection and qualitative recognition of VOCs. The sensing systems reported so far have been tested successfully only with the liquid form of VOCs but not their vapor phase. Some of these fabrication techniques are rather time-consuming and require complicated instrument set up. Furthermore, all the VOC discrimination was based only on the visual observation of the color change without any statistical analysis. Therefore, there remains a great challenge to improve the fabrication and analysis method of these PDA sensing systems. More diacetylene monomers should also be investigated for an optimal array, which can efficiently detect and identify the vapor of VOCs.

As a continuation of our previous works on PDA sensors,^{60–62} we would like to report herein the preparation of a VOC sensor array from eight PDAs coated on filter paper. Filter paper is selected as a sensing platform due to its many advantageous

^aGraduate Program for Petrochemical and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

^bProgram in Biotechnology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

^cCenter for Petroleum Petrochemicals, Advanced Materials, Department of Chemistry, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand. E-mail: sumrit.w@chula.ac.th; Fax: +66-2-2187634; Tel: +662-218-7598

^dNational Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani, 12120, Thailand

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: characterization data of compounds 3–8; PCA loading plot; PCA score plot; color change profile. See DOI: 10.1039/c2jm16273c

features *i.e.* (i) it is widely available, easy to use, store and transport; (ii) it is thin and lightweight; (iii) it is biodegradable and biocompatible; (iv) its white surface provides strong contrast with colored substrates, making it a good medium for colorimetric tests. The fabrication technique is fast and scalable giving a stable and sensitive paper based sensor array, which can be used for the detection and identification of 18 different VOC vapors using a statistical pattern recognition method. Numerical data of colorimetric responses to VOCs were conveniently obtained from a flatbed scanner and an image processing program. Principal component analysis (PCA) was used for the multivariate statistical analysis. This paper based PDA sensor array and the analysis method can also be applied successfully to distinguish vapors of various automotive fuels such as gasoline, gasohol and diesel.

Results and discussion

Synthesis of diacetylene monomers 1–8

In this work, eight diacetylene monomers (DA) such as amphiphilic (1–6) and bolaamphiphilic (7–8) compounds were utilized as precursors for preparation of PDA sensing elements in the paper based array sensor for VOCs (Fig. 1). The monomers 1 (PCDA) and 2 (TCDA) are well known and commercially available while the others were prepared according to reported procedures. Briefly, diacetylene lipid 3 was synthesized through the Cadiot–Chodkiewicz coupling reaction between the corresponding alkyne with terminal alkyne in the presence of copper iodide.³⁸ Diacetylene monomers 4 and 5 were prepared from the condensation reaction between PCDA (1) with appropriate diamines.⁶³ The addition of HBr to secondary amine 5 gave ammonium salt 6 in reasonable yield.⁶³ Finally, bolaamphiphilic monomers 7 and 8 were synthesized from a copper catalyzed Glaser homocoupling reaction between the corresponding terminal alkyne acids.^{64,65} Detail synthetic procedures and characterization data of compounds 3–8 are available in the ESI.†

Preparation of PDA coated paper

With the panel of diacetylene monomers (DA) in hand, we next focused on their fabrication onto filter paper sheets. The

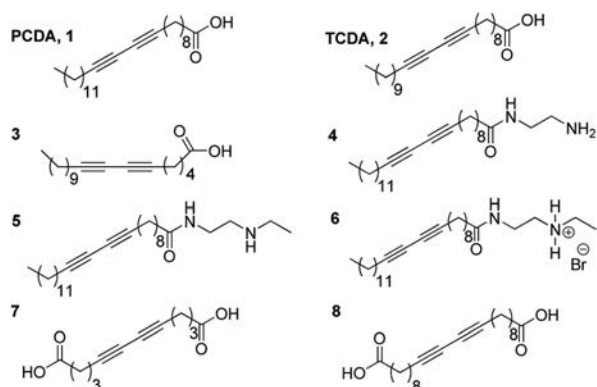


Fig. 1 Structures of diacetylene monomers (1–8).

fabrication was started by dropping a solution of the DA monomer in an appropriate solvent on filter paper (Fig. 2a) and allowing it to dry in the dark at room temperature. The size of the DA dot can be easily controlled by the solution volume using an auto pipette and the desired numbers of DA dots are created simply by repeating the drop casting process at different locations on the filter paper. The resulting filter paper coated with multiple dots of the DA monomer was irradiated with UV light (254 nm, 500 $\mu\text{W cm}^{-2}$) for 1 min to produce the replicated PDA sensing dots (Fig. 2a). All DA monomers except 7 gave the typical blue color of ene-yne π -conjugated PDAs indicating good packing of the DA molecules. The color of PDA derived from 7 appeared as red, which is perhaps due to its unusual packing in the molecular self-assembly.⁶⁶ Pleasingly, the PDA prepared by this method was very stable in that their color did not change upon storage in a refrigerator over several months. It is thus important to emphasize that this preparation technique is very convenient and economical to construct a robust solid-state PDA sensor array as shown in Fig. 2b. The microscopic images obtained from an optical microscope also revealed that most of the PDA pigments are deposited on the surface of the cellulose fibers with little or no fiber penetration (Fig. 2c). This surface coating behavior is desirable for colorimetric detection because it requires less sensing material and provides better sensitivity.

Colorimetric detection of VOC vapors

Although the solvent dependent color transition of PDAs has been well-investigated in many literature works,^{31–36} the sensing application of PDAs for VOCs in the vapor phase have never been reported. Therefore, the PDA coated filter papers were tested for this application by attaching them on the inner surface of a lid of a chamber saturated with a wide range of VOC vapors *i.e.* pentane, hexane, cyclohexane, toluene, *o*-xylene, benzene, diethyl ether, dichloromethane (DCM), 2-propanol,

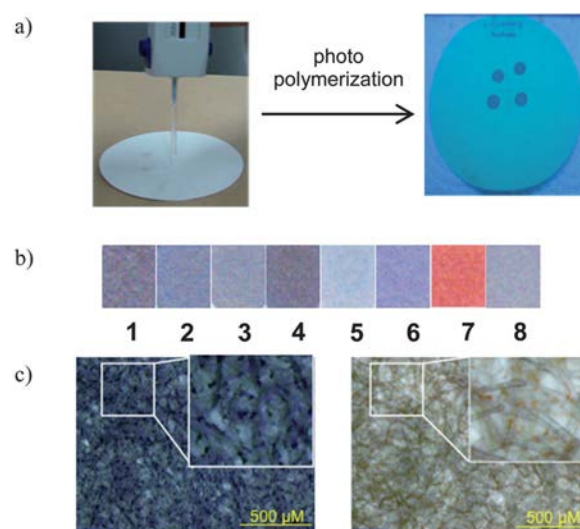


Fig. 2 (a) Preparation of paper-based PDA sensor and (b) scanned images of sensor array constructed from 1–8 exposed with UV light (1 min, 500 $\mu\text{W cm}^{-2}$). (c) Microscopic images of a paper based PDA sensor from 8 before (left) and after exposure to THF vapor (right).

tetrahydrofuran (THF), chloroform (CHCl_3), ethanol (EtOH), ethyl acetate (EtOAc), acetone, methanol (MeOH), acetonitrile (MeCN), dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO). To monitor the color changes of the PDA sensor array, a flatbed scanner was chosen as the optical recorder as the images are always in focus and not affected by lighting conditions.^{67,68} Upon exposure to vapors for 1 h, the PDA dots displayed various degrees of color transition as shown in Fig. 3. Due to its high solvent sensitivity, poly(PCDA) was used for mixing with less sensitive PDAs to generate solvent sensor arrays with a wide range of solvent responses.⁶⁹ However, in this work, poly(PCDA) coated paper was colorimetrically insensitive toward most VOC vapors except THF (Fig. 3, row 1). The results strongly suggested that PDAs with higher sensitivity are required for construction of an effective vapor-sensing array. Among the diacetylene monomers tested in this work, **3** gave blue PDA coated paper with the highest sensitivity, as it turned red upon the exposure to vapors of most VOCs (Fig. 3, row 3). We believe that the high sensitivity of this PDA is derived from weaker hydrophobic interaction between its shorter side chains.^{38,54,60} The PDAs obtained from other monomers gave lower but variable sensitivities toward various VOC vapors that provided an array of different color patterns. These variable sensitivities of PDAs are governed by the interactions among PDA side chains. The combination of different alkyl chain lengths with various functional groups *i.e.* carboxylic, dicarboxylic, amido, amino and ammonium groups was proven to be effective for tuning the VOC sensitivity. Notably, the color transition of this PDA array is irreversible so that the color record by a flatbed scanner can be conveniently conducted after the removal of the VOCs.

Evaluation of colorimetric response patterns

To evaluate 144 colorimetric responses of 8 PDA sensors against 18 VOC vapors, we converted the scanned images (TIF format) into the RGB values (R = red, G = green and B = blue) using

a conventional image-processing program. A three-dimensional vector (ΔR , ΔG , ΔB) of each PDA sensor was determined from the RGB values before and after exposure to the VOC vapors. The histogram plot of these vectors against the VOC vapors generated a color change profile of the array (Fig. 4), which illustrated distinguishable color change patterns of the VOC vapors. To highlight the discrimination efficiency of our PDA array, the responses of VOCs with similar structures and polarity are mentioned here. For example, hydrocarbon VOCs (pentane, hexane, cyclohexane, toluene, *o*-xylene and benzene) induced different response patterns on PDAs **2** and **3**. PDA **2** is also effective for discriminating between two chlorinated VOCs such as chloroform and dichloromethane. Due to their significant difference in solvating power nature, the ethereal solvents such as ether and THF are readily distinguished by several PDAs including **1**, **5**, **6** and **8**. For solvents containing carbonyl groups such as ethyl acetate, acetone and DMF, PDA **8** seemed to be the most efficient sensing element for differentiating these VOCs. For vapors of alcohols such as 2-propanol, ethanol and methanol, PDAs **2** and **6** gave diverse responses. Notably, the quantitative color change profile (Fig. 4) is in good agreement with the photographic images (Fig. 3). Importantly, the standard deviation as depicted by the error bars in Fig. 4, calculated from 12 measurements (4 dots of PDA \times 3 scans), was very small which demonstrates the high precision of this method of measurement. We attribute the high reproducibility of this method to the fact that the PDA sensing spots are not in direct contact with the liquid solvents, which can cause PDA detachment from the paper surface.

Since the colorimetric response patterns were based on 24 dimensions (8 polymers \times 3 values of RGB), effective pattern recognition and comparison require a statistical multivariate analysis. In this work, we utilize principal component analysis (PCA), a non-supervised method, to generate coordinates (PC scores) recognizable within the lowest dimension represented by the principal component (PCs) from the set of 5184 colorimetric

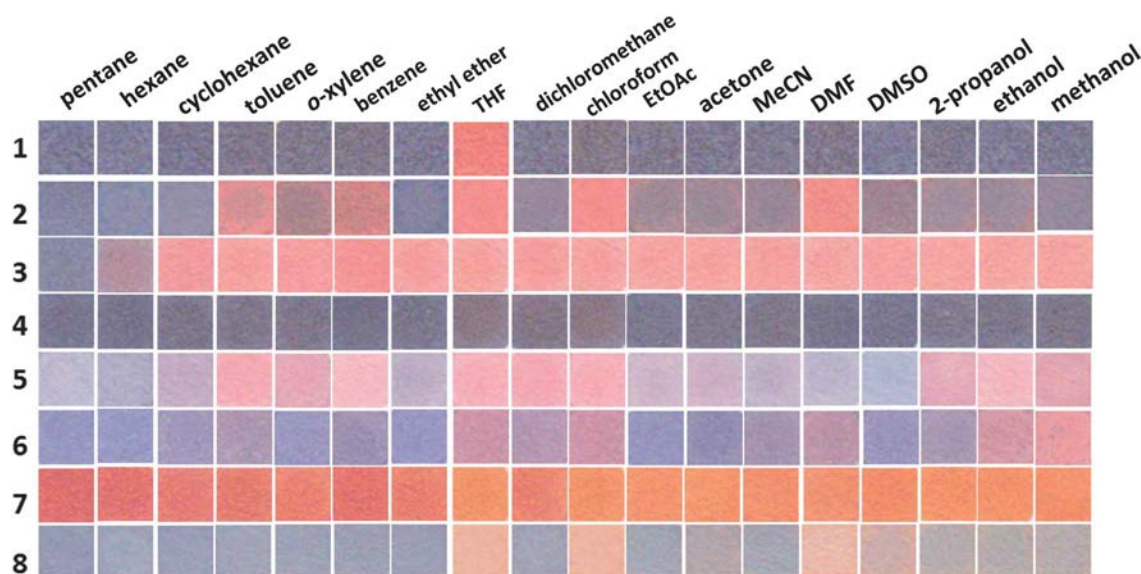


Fig. 3 Scanned images of the paper-based PDA sensor array prepared from **1–8** exposed to various saturated vapors of volatile organic solvents.

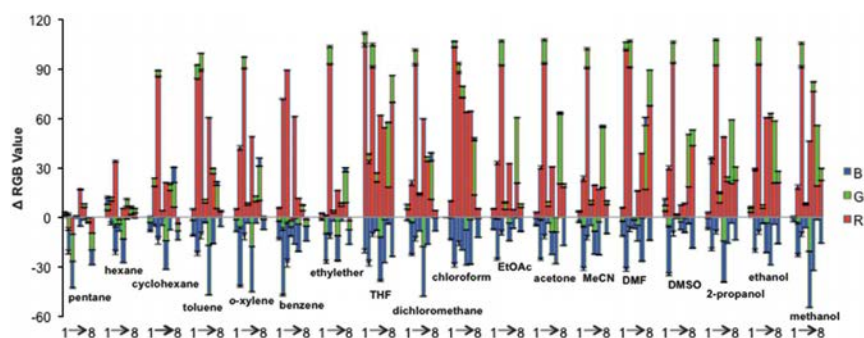


Fig. 4 RGB color change profile of a paper-based PDA sensor array prepared from 1–8 after exposure to saturated vapors of VOCs.

data set (18 VOCs \times 12 repeats \times 8 polymers \times 3 values of RGB). The PC score plot showed that the first and second components (PC1 and PC2) accounted for 47.33% and 14.62% of the data variance, respectively (Fig. 5). Within this 2D plot, 18 discrete clusters corresponding to all VOCs tested were clearly observed. The results indicated high discriminating ability of this paper based PDA sensor array. To evaluate the classification accuracy, factorial discriminant analysis (FDA), a supervised method, was applied on the PC scores to cross validate the discriminating ability using a leave-one-out technique.⁷⁰ The FDA cross validation gave 100% classification accuracy confirming the high efficiency of this sensor array.

For a sensor array, if the numbers of sensing elements can be reduced without deterioration of the discriminating performance, its application will be more user friendly. In order to reduce the redundant and negative sensing elements in the studied array, the plots of loading factors associated with PC1 and PC2 for each individual PDA sensor were evaluated (see ESI† Fig. S19). The plots showed that sensors 2, 3 and 8 had

higher influence in the PC scores than sensors 1, 4, 5, 6 and 7 of which the loading factors appear close to the origin point. Therefore, three PC score plots of the data from each pair of sensing elements selected from sensors 2, 3 and 8 were generated. Again, FDA was used to cross validate the classification accuracy of the PCA score plots. Interestingly, both 2/8 and 3/8 sensor pairs provided the classification accuracy of 100% while the 2/3 sensor pair gave a lower accuracy of 88% (see ESI† Fig. S20–22). These outcomes imply that the combination of the sensors from amphiphilic (2 or 3) and bolaamphiphilic monomers (8) provides greater sensitivity variance toward the VOCs compared with the sensor pair from only amphiphilic monomers (2/3 pair). The high sensitivity variance in turn benefits the discriminating efficiency of the sensor array.

Application in classification of automotive fuels

Due to the current price hike of petroleum fuels, several bio-fuels such as ethanol and fatty acid esters have been added to create

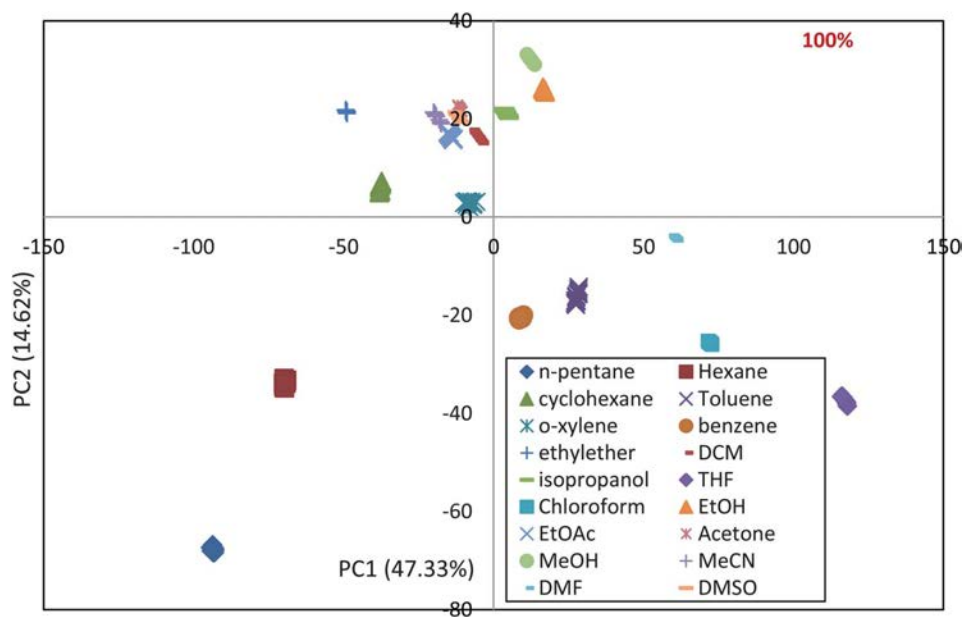


Fig. 5 PCA score plot of RGB color changes obtained from the paper-based PDA sensor array upon exposure to 18 VOC vapors (8 PDAs \times 4 replicates \times 18 VOCs \times 3 measurements).

a variety of alternative fuels. In Thailand, for example, many types of automotive fuel have been commercialized such as gasoline octane 91 (G91), 10% ethanol blended gasoline widely known as gasohol octane 91 and 95 (H91 and 95), 20% ethanol blended gasoline (E20), diesel (D) and biodiesel (B5). Authentication and identification of these fuels are of commercial and legal importance. Presently, the authentication and identification of different types of gasoline are performed by direct observation of the color generated by different additives (see their appearance in ESI† Fig. S23). However, this easy and simple method does not prevent misuse and intentionally fake gasoline because the color of the additive does not reflect the chemical component within the fuel. Therefore, there remains a need for an inexpensive on-site method for automotive fuel testing. Along this line, we extended the scope of our paper based PDA sensor array to identify these commercial automotive fuels.

Having identified that PDAs **2**, **3** and **8** are the most informative sensing elements for the identification of VOC vapors, ten automotive fuel samples (G91, H91, H95, E20, D and B5) from two leading oil companies in Thailand (A and B) were tested with selected PDA sensors by the same procedure as those performed with the solvent vapors described above. Clearly, the PDA from **2** showed blue to red color transition upon the exposure to vapors of fuels containing ethanol (H95(A), H95(B), H91(A), H91(B) and E20) and the PDA from **3** gave the response to both gasohol and gasoline while the PDA from **8** was insensitive to all type of fuels (Fig. 6(top)). None of these PDAs showed any colorimetric response to diesel (D) and biodiesel (B5). The fuel dependent color transitions described above are the results of the difference in solvating power and vapor pressure of the fuels.

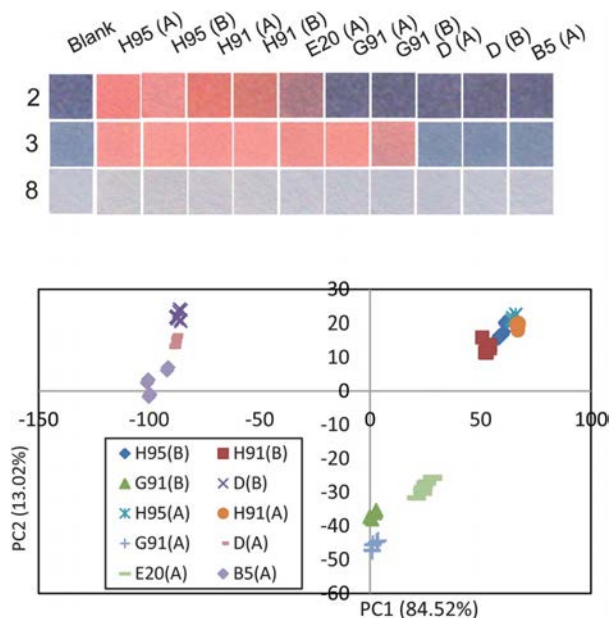


Fig. 6 (Top) Scanned images of the paper-based PDA sensor array prepared from **2**, **3** and **8** before (blank) and after exposure to 10 automotive fuel vapors. (Bottom) PCA score plot of RGB color changes obtained from the paper-based PDA sensor array derived from **2** and **3** upon exposure to automotive fuels (2 PDAs \times 3 replicates \times 10 automotive fuels \times 3 measurements of each RGB).

From Fig. 6(top), the classification of fuels into gasohol (including E20), gasoline and diesel (including biodiesel) is possible by the color pattern of sensors **2** and **3**. To ensure the robustness of this sensor array, the reproducibility and discriminating ability were evaluated using the PCA technique. The RGB color-change values (see ESI† Fig. S24) were again converted into a PCA score plot (Fig. 6(bottom)). From the plot, a total variance of 97.54% can be obtained from the first two PCs in which PC1 and PC2 contributed 84.52% and 13.02%, respectively. The plot also showed well-separated clusters of diesel (D), biodiesel (B5), E20, gasohol (H), gasoline (G) confirming the high fuel discrimination ability of sensors **2** and **3**.

It is also important to note that all the data points in each cluster are very tight indicating a high reproducibility of this sensing platform. In fact, the data points were so reproducible that even the same type of fuels obtained from different companies could be differentiated. These dissimilarities may be attributed to different additives used by the oil companies.

Conclusions

Paper-based PDA sensors were prepared by drop casting of diacetylene monomers followed by UV photopolymerization, a very simple and economical method. An array constructed from 8 different diacetylene monomers was capable of distinguishing 18 VOCs in the vapor phase when utilized in combination with principle component analysis. In its optimal form, an array containing 3 chosen PDAs was capable of classifying 18 VOCs with high reproducibility and discriminating ability. In addition, a sensor array containing two PDAs was effective at distinguishing various types of automotive fuels. Thus, this is the first platform truly proven to be effective for detection and identification of a large numbers of VOCs in their vapor phase.

Experimental section

General information

10,12-Pentacosadiynoic acid (PCDA) and 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA) were purchased from GFS Chemical and other reagents were obtained from Sigma-Aldrich and Fluka. All organic solvents for monomer synthesis and purification were purchased from TSL chemicals (Thailand) and were used without further purification. For VOCs tested, all solvents are high purity grade (HPLC grade). ^1H and ^{13}C spectra were collected on a 400 MHz NMR spectrometer (Mercury 400, Varian). Photographic images were recorded using a CanoScanner LiDE 200.

Preparation of diacetylene monomers (3–8)

6,8-Nonadecadiynoic acid (3). To a stirred solution of 6-heptynoic acid (3.0 mmol) and 1-iodo-1-dodecyne (3.6 mmol) in pyrrolidine (15.0 mmol) was added copper(I) iodide (0.05 mmol). Then the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. The reaction mixture was then added to an saturated aqueous solution of ammonium chloride (50 mL) and extracted with diethyl ether (3×50 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na_2SO_4 and filtered, and the solvent was removed by a rotary evaporator. The crude product was purified by column

chromatography with hexane and ethyl acetate (90:10) as an eluent to give 6,8-nonadecadiynoic acid (**3**) (650.00 mg, 75% yield) as a white powder: mp 57–59 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.31 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.22 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.17 (t, *J* = 7.1), 1.68 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.43 (m, 2H), 1.30–1.28 (m, 14H), 0.81 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H); ESIMS *m/z* = 289.26 [M – H][–] (calcd for C₁₉H₃₀O₂, 290.44). Anal. Found: C, 78.71; H, 10.53 (calcd for C₁₉H₃₀O₂: C, 78.57; H, 10.41).

***N*-(2-Aminoethyl)pentacos-10,12-diynamide (4)**. A solution of 1-ethyl-3-(3'-dimethylamino) carbodiimide HCl salt (EDC) (246.14 mg, 1.28 mmol) in methylene chloride (2 mL) was added dropwise into a solution of 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) (400.00 mg, 1.07 mmol) in methylene chloride (5 mL). The mixture was stirred for 1 h at room temperature and was then added dropwise into a solution of *N*-hydroxysuccinimide (NHS) (147.77 mg, 1.28 mmol) in methylene chloride (2 mL) at room temperature. After the reaction mixture was stirred at room temperature overnight, water (20 mL) was added and extracted with methylene chloride (25 × 3 mL). The organic phase was dried with sodium sulfate and rotary evaporated to yield the crude product as a white powder. Then the crude product was dissolved in methylene chloride (10 mL) and added dropwise into a solution of ethylenediamine in methylene chloride (2 mL). The mixture was then kept stirring for 4 h at room temperature. The mixture was extracted with methylene chloride (25 × 3 mL) and the organic phase was dried with sodium sulfate and rotary evaporated to yield the crude product as a white powder. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluted with a mixture of ethyl acetate and methanol (70:30) to give *N*-(2-aminoethyl)pentacos-10,12-diynamide (**4**, 325.00 mg, 92% yield) as a white powder: mp 111–114 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.42 (m, 32H), 2.18 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.23 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2.84 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.31 (q, *J* = 5.8 Hz, 2H), 5.94 (brs, 1H); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 173.6, 77.6, 77.5, 65.3, 65.3, 41.6, 41.6, 41.3, 36.8, 31.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 28.9, 28.9, 28.7, 28.3, 25.7, 22.7, 19.2, 19.2, 14.1; ESIMS *m/z* = 416.50 [M]⁺, 438.47 [M – H + Na]⁺ and 439.34 [M + Na]⁺.

***N*-(2-(Ethylamino)ethyl)pentacos-10,12-diynamide (5)**. *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (264.18 mg, 1.28 mmol) in methylene chloride (4 mL) was added dropwise into a solution of 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) (400.00 mg, 1.07 mmol) in methylene chloride (7 mL). The mixture was stirred at 0 °C for 1 h. *N*-Ethylethylenediamine (146 μL, 1.38 mmol) was added dropwise into the reaction mixture at room temperature. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was extracted with methylene chloride (25 × 3 mL). The organic phase was dried with sodium sulfate and evaporated to yield the crude product as a white powder. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluted with a mixture of ethyl acetate and methanol (70:30) to give *N*-(2-(ethylamino)ethyl)pentacos-10,12-diynamide (**5**, 417.00 mg, 88% yield) as a white powder: mp 64–66 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H; CH₃), 1.09 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H; CH₃), 1.33 (m, 16H, 32H; CH₂), 2.15 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H; CH₂), 2.21 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H; CH₂), 2.64 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H; CH₂), 2.74 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H; CH₂), 3.33 (q, *J* = 5.7 Hz, 2H;

CH₂), 4.75 (brs, 1H, NH), 6.11, (brs, 1H; NH); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 173.5, 77.6, 77.5, 65.3, 65.2, 48.4, 43.7, 38.7, 31.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.3, 29.1, 29.2, 29.1, 28.9, 28.9, 28.8, 28.4, 28.3, 25.7, 22.7, 19.2. ESIMS *m/z* = 444.58 [M]⁺ and 445.48 [M + H]⁺.

***N*-Ethyl-2-pentacos-10,12-diynamidoethanaminium bromide (6)**. *N*-(2-(Ethylamino)ethyl)pentacos-10,12-diynamide (400.00 mg, 0.90 mmol) was dissolved in chloroform and hydrobromic acid (HBr) (97.00 μL, 1.80 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 1 h. Water (20 mL) was added and the mixture was extracted with chloroform. The organic phase was dried with sodium sulfate and rotary evaporated to yield the crude product as a white powder. The crude product was recrystallized by chloroform to give *N*-ethyl-2-pentacos-10,12-diynamidoethanaminium bromide (**6**, 307.00 mg, 65% yield) as a white powder: mp 115–118 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H; CH₃), 1.40 (m, 32H; CH₂), 1.62 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H; CH₃), 2.25 (m, H3; CH₂), 3.12 (m, 4H; CH₂), 3.68 (q, *J* = 4.4 Hz, 2H; CH₂), 7.65 (brs, 1H; NHC=O); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 175.5, 77.7, 77.4, 65.3, 65.2, 47.9, 43.5, 36.5, 36.3, 31.9, 29.7, 29.6, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 29.2, 29.1, 28.9, 28.9, 28.9, 28.3, 28.4, 25.6, 22.7, 19.2, 19.2, 14.1, 11.3. ESIMS *m/z* = 444.62 [M]⁺ and 445.50 [M + H]⁺.

5,7-Dodecadiynedioic acid (7). A solution of 5-hexynoic acid (400 μL, 3.60 mmol) in DI water (15 mL) in a three-neck round bottom flask was bubbled with oxygen gas at room temperature. Then copper(I) chloride (1790 mg, 18.10 mmol) and ammonium chloride (1930 mg, 36.00 mmol) were successfully added. After the reaction mixture was vigorously stirred for overnight, 10 mL of 1 M hydrochloric acid cold solution was poured into the mixture and the precipitate was collected and dried under vacuum oven at room temperature to give 5,7-dodecadiynedioic acid (**7**, 393.00 mg, 98% yield) as a white powder: mp 137–139 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.79 (m, 4H; CH₂), 2.32 (t, *J* = 2.33 Hz, 4H; CH₂), 2.43 (t, *J* = 2.43 Hz, 4H; CH₂); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 19.4, 25.0, 33.8, 51.7, 51.9, 67.1, 77.4, 175.5. ESIMS *m/z* = 220.46 [M][–].

10,12-Docosadiynedioic acid (8). A solution of 10-undecynoic acid (200 mg, 1.1 mmol) in tetrahydrofuran (15 mL) in a three-neck round bottom flask was bubbled with oxygen gas at room temperature. Then copper(I) chloride (545 mg, 5.50 mmol) and ammonium chloride (590 mg, 11.00 mmol) were successfully added. After the reaction mixture was vigorously stirred overnight, 10 mL of 1 M hydrochloric acid cold solution was poured into the mixture and the precipitate was collected and dried under vacuum oven at room temperature to give 10,12-docosadiynedioic acid (**8**, 179.00 mg, 90% yield) as a white powder: mp 100–103 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.51 (m, 12H; CH₂), 2.42 (t, *J* = 2.24 Hz, 4H; CH₂), 2.28 (m, *J* = 2.28 Hz, 4H; CH₂). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 19.5, 25.8, 29.3, 29.6, 29.8, 29.9, 30.0, 34.6, 66.2, 77.7, 175.9. ESIMS *m/z* = 360.51 [M][–].

Fabrication of PDA coated paper

A diacetylene solution (2 μL) in 2-propanol or THF (1% w/v) was dropped on a piece of filter paper (Whatman No.1

chromatography paper). The paper was allowed to dry in the air at room temperature for 60 min. A hand-held UV lamp has $500 \mu\text{W cm}^{-2}$ at 254 nm, hung 10 cm above the dotted white filter paper, and was used for UV-polymerization for 1 min to provide PDA coated papers.

Detection of VOCs and colorimetric measurements

The organic solvents (10 mL) were poured into chambers and kept for 60 minutes before placing the dotted blue filter paper within the chamber. The chambers were then placed in a fume hood. Filter papers containing the blue PDA dots were attached on the inside surface of a cover of a chamber containing the VOC being tested. The cover was then used to close the chamber tightly for 60 min at room temperature. The cover was removed from the chamber and the photographic images of the PDA dots were recorded using a scanner. Each image of PDA dots was saved in TIF format and cropped into $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ areas. The RGB values of the cropped images were obtained from Adobe Photoshop®. The ΔR , ΔG and ΔB values were determined from the RGB values before and after exposure to VOC saturated vapors and were used for the histogram plot.

Data analysis for vapors of VOC discrimination

The set data of 5184 RGB numerical data (3 RGB values \times 18 solvents \times 8 PDAs \times 4 pieces of paper \times 3 scans) were then tabulated and analyzed by principal component analysis (PCA; Unscrambler 9.7 software version) to generate clusters of data in the PCA score plot.

Acknowledgements

This study is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF-RSA54) and National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA (NN-B-22-FN9-10-52-06), Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University. This work is part of the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture supported by the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555, SP2) and also the National Research University Project of CHE (AM 1006A). The student scholarship was received from 90th Anniversary of Chulalongkorn University fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund). We would like to thank Jade-tapong Klahan for the graphical abstract.

Notes and references

- 1 S. M. Scott, D. James and Z. Ali, *Microchim. Acta*, 2006, **156**, 183–207.
- 2 M. H. Keefe, K. D. Benkstein and J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 201–228.
- 3 C. K. Ho, A. Robinson, D. R. Miller and M. J. Davis, *Sensors*, 2005, **5**, 4–37.
- 4 J. W. Grate, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 726–745.
- 5 T. Sato, V. V. Plashnitsa, M. Utiyama and N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, J175–J178.
- 6 G. G. Salgado, T. D. Becerril, H. J. Santiesteban and E. R. Andress, *Opt. Mater.*, 2006, **29**, 51–55.
- 7 M. L. Rodriguez-Mendoza, C. Apetrei, M. Nieto, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, F. Effenberger and J. A. de Saja, *Sens. Actuators, B*, 2009, **141**, 625–633.
- 8 E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J. E. Sueiras and X. Correig, *Sens. Actuators, B*, 1997, **41**, 13–21.
- 9 T. Kida, N. Morinaga, S. Kishi, K. M. An, K. W. Sim, B. Y. Chae, J. K. Kim, B. K. Ryu and K. Shimanoe, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7484–7490.
- 10 N. H. Yusoff, M. M. Salleh and M. Yahaya, *Adv. Mater. Res.*, 2008, **55–57**, 269–272.
- 11 F. Samain, S. Ghosh, Y. N. Teo and E. T. Kool, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 7025–7029.
- 12 F. Samain, N. Dai and E. T. Kool, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 174–183.
- 13 A. B. Descalzo, M. Dolores Marcos, C. Monte, R. Martínez-Máñez and K. Rurack, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4716–4723.
- 14 S. Bencic-Nagale, T. Sternfeld and D. R. Walt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5041–5048.
- 15 M. Becuwe, D. Landy, F. Delattre, F. Cazier and S. Fourmentin, *Sensors*, 2008, **8**, 3689–3705.
- 16 C. Zhang and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11548–11549.
- 17 K. S. Suslick, N. A. Rakow and A. Sen, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 11133–11138.
- 18 M. L. Muro, C. A. Daws and F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, 2008, 6134–6136.
- 19 K. Kawamura, K. Kerman, M. Fujihara, N. Nagatani, T. Hashiba and E. Tamiya, *Sens. Actuators, B*, 2005, **105**, 495–501.
- 20 M. C. Janzen, J. B. Ponder, D. P. Bailey, C. K. Ingison and K. S. Suslick, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 3591–3600.
- 21 X. Zhang and Y. Chen, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **650**, 254–257.
- 22 K. Tian, D. Hu, R. Hu, S. Wang, S. Li, Y. Li and G. Yang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10052–10054.
- 23 S. Kang, S. Kim, Y. K. Yang, S. Bae and J. Tae, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 2010–2012.
- 24 J. H. Hines, E. Wanigasekara, D. M. Rudkevich and R. D. Rogers, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4050–4055.
- 25 K. J. Wallace, S. R. Cordero, C. P. Tan, V. M. Lynch and E. V. Anslyn, *Sens. Actuators, B*, 2007, **120**, 362–367.
- 26 N. A. Rakow, M. S. Wendland, J. E. Trend, R. J. Poirier, D. M. Paoluccia, S. P. Maki, C. S. Lyons and M. J. Swierczek, *Langmuir*, 2010, **26**, 3767–3770.
- 27 A. C. Paske, L. D. Earl and J. L. O'Donnell, *Sens. Actuators, B*, 2011, **155**, 687–691.
- 28 H. Lin and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15519–15521.
- 29 N. Gerasimchuk, A. N. Esaulenko, K. N. Dalley and C. Moore, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 749–764.
- 30 A. D. F. Dunbar, S. Brittle, T. H. Richardson, J. Hutchinson and C. A. Hunter, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 11697–11702.
- 31 J. Yoon and J. M. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, **209**, 2194–2203.
- 32 J. Yoon, Y. S. Jung and J. M. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 209–214.
- 33 J. Yoon, S. K. Chae and J. M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3038–3039.
- 34 S. Wu, F. Shi, Q. Zhang and C. Bubeck, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4110–4117.
- 35 J. Lee, S. Balakrishnan, J. Cho, S. H. Jeon and J. M. Kim, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 2648–2655.
- 36 H. Jiang, Y. Wang, Q. Ye, G. Zou, W. Su and Q. Zhang, *Sens. Actuators, B*, 2010, **143**, 789–794.
- 37 A. Potisatituyenyong, R. Rojanathanes, G. Tumcharern and M. Sukwattanasinitt, *Langmuir*, 2008, **24**, 4461–4463.
- 38 C. Phollookin, S. Wacharasindhu, A. Ajavakom, G. Tumcharern, S. Ampornpun, T. Eaidkong and M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7540–7548.
- 39 D. C. Lee, S. K. Sahoo, A. L. Cholli and D. J. Sandman, *Macromolecules*, 2002, **35**, 4347–4355.
- 40 J. M. Kim, J. S. Lee, H. Choi, D. Sohn and D. J. Ahn, *Macromolecules*, 2005, **38**, 9366–9376.
- 41 R. R. Chance, *Macromolecules*, 1980, **13**, 396–398.
- 42 R. W. Carpick, T. M. Mayer, D. Y. Sasaki and A. R. Burns, *Langmuir*, 2000, **16**, 4639–4647.
- 43 R. A. Koevoets, S. Karthikeyan, P. C. M. M. Magusin, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma, *Macromolecules*, 2009, **42**, 2609–2617.
- 44 A. R. Burns, R. W. Carpick, D. Y. Sasaki, J. A. Shelnutt and R. Haddad, *Tribol. Lett.*, 2001, **10**, 89–96.
- 45 J. Wu, A. Zawistowski, M. Ehrmann, T. Yi and C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9720–9723.

-
- 46 A. Reichert, J. O. Nagy, W. Spevak and D. Charych, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 829–830.
- 47 K. M. Kim, D. J. Oh and K. H. Ahn, *Chem.–Asian J.*, 2011, **6**, 122–127.
- 48 Y. K. Jung, T. W. Kim, H. G. Park and H. T. Soh, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3092–3097.
- 49 Q. Cheng and R. C. Stevens, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 481–483.
- 50 X. Chen, S. Kang, M. J. Kim, J. Kim, Y. S. Kim, H. Kim, B. Chi, S. J. Kim, J. Y. Lee and J. Yoon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 1422–1425.
- 51 D. H. Charych, J. O. Nagy, W. Spevak and M. D. Bednarski, *Science*, 1993, **261**, 585–588.
- 52 A. C. S. Pires, N. D. F. F. Soares, L. H. M. Da Silva, M. C. H. Da Silva, A. B. Mageste, R. F. Soares, A. V. N. C. Teixeira and N. J. Andrade, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 13365–13371.
- 53 O. J. Dautel, M. Robitzer, J. P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau and J. J. E. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16213–16223.
- 54 N. Charoenthai, T. Pattanatornchai, S. Wacharasindhu, M. Sukwattanasinitt and R. Traiphol, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **360**, 565–573.
- 55 X. Sun, T. Chen, S. Huang, L. Li and H. Peng, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4244–4257.
- 56 A. Sarkar, S. Okada, H. Matsuzawa, H. Matsuda and H. Nakanishi, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 819–828.
- 57 M. A. Reppy and B. A. Pindzola, *Chem. Commun.*, 2007, 4317–4338.
- 58 H. N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon and H. Tian, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 79–93.
- 59 J. A. Dong and J. M. Kim, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 805–816.
- 60 S. Wacharasindhu, S. Montha, J. Boonyiseng, A. Potisatityueng, C. Phollookin, G. Tumcharern and M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules*, 2010, **43**, 716–724.
- 61 W. Thongmalai, T. Eaidkong, S. Ampornpun, R. Mungkarndee, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt and S. Wacharasindhu, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 16391–16397.
- 62 P. Narkwiboonwong, G. Tumcharern, A. Potisatityueng, S. Wacharasindhu and M. Sukwattanasinitt, *Talanta*, 2011, **83**, 872–878.
- 63 S. B. Lee, R. Koepsel, D. B. Stolz, H. E. Warriner and A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13400–13405.
- 64 S. J. Kew and E. A. H. Hall, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2039–2047.
- 65 S. Karthikeyan and R. P. Sijbesma, *Macromolecules*, 2009, **42**, 5175–5178.
- 66 K. Aoki, M. Kudo and N. Tamaoki, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4009–4012.
- 67 A. W. Martinez, S. T. Phillips, G. M. Whitesides and E. Carrilho, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 3–10.
- 68 E. Carrilho, S. T. Phillips, S. J. Vella, A. W. Martinez and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 5990–5998.
- 69 S. Puntang, W. Siripornnoppakhun, M. Sukwattanasinitt and A. Ajavakom, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **364**, 366–372.
- 70 N. Y. Edwards, T. W. Sager, J. T. McDevitt and E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 13575–13583.

Polydiacetylenes carrying amino groups for colorimetric detection and identification of anionic surfactants†

Wanwisa Thongmalai,^a Thichamporn Eaidkong,^b Sasikarn Ampornpun,^b Radeemada Mungkarndee,^c Gamolwan Tumcharern,^d Mongkol Sukwattanasinitt^a and Sumrit Wacharasindhu^{*a}

Received 17th June 2011, Accepted 11th August 2011

DOI: 10.1039/c1jm12795k

A series of diacetylene lipids carrying primary amine, secondary amine or ammonium head groups are prepared and converted to blue polydiacetylene (PDA) sols by UV irradiation. The blue to pink colorimetric transition of polymerized diacetylenes in the presence of anionic surfactants such as sodium dodecanoate (SDC), sodium dodecyl sulphate (SDS), and sodium dodecyl benzene sulphate (SDBS) are observed by the naked eye at the micromolar concentration level while there is no change with cationic surfactants and little response with nonionic surfactants. An identification of common anionic surfactants can be accomplished based on a combination of the colorimetric pattern of structurally diverse PDAs using the principal component analysis technique. Moreover, PDA was successfully fabricated on filter paper and the colorimetric response of PDA embedded on the paper was investigated which allowed the direct colorimetric detection of anionic surfactants.

Introduction

Anionic surfactants are extensively used in many household products and industrial applications such as cleaning agents and emulsifiers in cosmetics, pharmaceutical products and chemical reaction processes. Detection and monitoring of these compounds in environmental aquatic systems is necessary because they are classified as water pollutants by EU-EPA. Contamination causes disturbance and damage to fresh water living organisms.¹ Furthermore, the ability to quickly identify the type of surfactants should prevent the industry from the use of incorrect or ingenuine emulsifying agents. Reported chemical and biological detection platforms for anionic surfactant monitoring include two phase volumetric titration,² potentiometry,³ capillary electrophoresis,⁴ fiber optic biosensors and optode membranes.⁵ These multi-step assays are difficult to apply and require expensive instruments. Consequently, there exists a need

for a fast and inexpensive method with a simple mode of detection such as by the naked eye.

Polydiacetylenes (PDAs) are conjugated polymers that spur immense interests in the field of chemical and biological sensors.⁶ They can be conveniently prepared from polymerization of self-assembled diacetylene monomers by UV-irradiation to generate ene-yne conjugated polymers. Various forms of monomeric assemblies such as bulk crystals, self-assembled films and nanostructures such as vesicles, tubes and ribbons have been used for preparation of PDAs.⁷ The most interesting features of PDAs are their unique chromic properties displaying dramatic blue to red color changes with various external stimuli such as light (photochromism),⁸ heat (thermochromism),⁹ mechanical stress (mechanochromism),¹⁰ solvents (solvatochromism)¹¹ and binding of specific chemical or biological agents (affinochromism/biochromism).¹² The diacetylene lipid is one of the most useful monomers for preparation of PDA sensors because it can efficiently form nano vesicles homogeneously dispersed in aqueous media suitable for biological and environmental sensing applications.

The application of PDAs for sensing surfactants was first reported by Kim and coworkers.¹³ They demonstrated that PDA vesicles prepared from a diacetylene lipid containing *m*-hydroxybenzaldehyde head group exhibited a blue-red colorimetric response selectively to cationic ammonium surfactants. The color transition was presumably initiated by the interaction between the hydroxybenzaldehyde head group with the cationic ammonium group of the surfactants. Yoon and co-workers have also recently reported a highly sensitive colorimetric and fluorescence detection of anionic surfactants using a PDA containing imidazolium group.¹⁴ The color transition of this PDA was also

^aCenter for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 10330. E-mail: sumrit.w@chula.ac.th; Fax: +66-2-218-7634; Tel: +662-218-7598

^bGraduate Program for Petrochemical and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

^cProgram in Biotechnology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

^dNational Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani, 12120, Thailand

† Electronic supplementary information (ESI) available: NMR and MS spectra of three monomers **1**, **2** and **3**; DLS and AFM of PDA derived from **2** before and after addition of SDBS; UV-Visible spectrum of PDA derived from **1**, **2**, and **3**/PCDA with cationic and nonionic surfactants (50 μM). See DOI: 10.1039/c1jm12795k

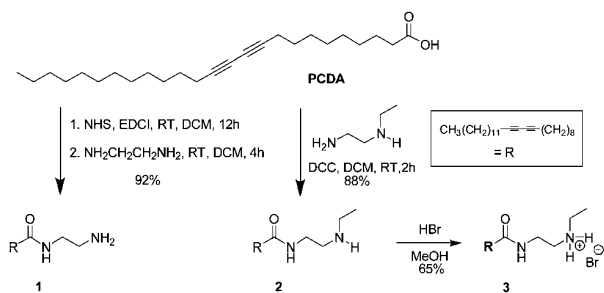
attributed to a similar interface interaction between the imidazolium group at the PDA surface and the anionic head group of the surfactants. According to these pioneering works, we envisage that the PDAs containing cationic side chains are potentially useful as colorimetric transducers in a sensor array for identification of anionic surfactants.

As a continuation of our previous works on amido PDAs, we report herein a utilization of our amido PDA series for specific naked eye detection of anionic surfactants.^{9h,i} Analysis of the colorimetric response pattern of the PDA sensing array, prepared from three amido diacetylene monomers, with PCA (principal component analysis) allows identification of three common anionic surfactants. The monomer was also used for the fabrication of a paper based PDA sensor with good sensitivity and selectivity toward anionic surfactants. Our findings should further expand the scope of PDA materials in surfactant sensing applications.

Results and discussion

Three amido diacetylene lipids **1**–**3** carrying an amino or ammonium terminus (Scheme 1) were prepared from commercially available diacetylene lipid PCDA (10,12-pentacosadiynoic acid) according to reported procedures.^{9h,12g,15} Diacetylene monomers were designed to carry primary amine, secondary amine and ammonium head groups which can form positively charged groups, with diverse electronic and steric properties, in acidic solution that interact variably with different types of anionic surfactants resulting in a pattern of colorimetric responses. Monomer **1** was prepared from a two step synthesis sequence. PCDA was first activated with NHS (*N*-hydroxysuccinimide) to give the PCDA-NHS derivative followed by treatment with ethylene diamine affording the desired diacetylene monomer **1** in good yield. Similarly, a coupling reaction between *N*-ethyl ethylene diamine in the presence of *N,N'*-dicylohexylcarbodiimide (DCC) gave rise to the formation of diacetylene monomer **2** as a solid in 88% yield. Finally, quaternarization of **2** with HBr generated ammonium amine **3** in 65% yield.

Subsequently, all diacetylene monomers including PCDA (0.10 mM) were transformed into aqueous sols by sonication followed by UV-irradiation to afford PDA vesicle sols. Monomer **1**, **2** and PCDA gave the desired blue sols indicating the formation of a long ene-yne π -conjugated PDA backbone (Fig. 1, blank).⁹ⁱ On the other hand, **3** gave poor dispersion after



Scheme 1 Synthesis of the investigated amphiphilic diacetylene monomers.

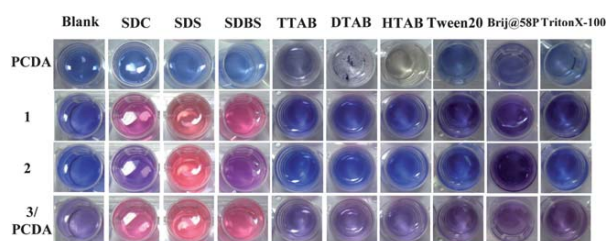


Fig. 1 Appearance of PDA sols (0.1 mM) in the absence (Blank) and presence of SDC, SDS, SDBS, TTAB, DTAB, HTAB, Tween20, Brij@58P and Triton X-100 (50 μ M).

the sonication and formed an unstable pale purple sol upon irradiation suggesting poor polymerization as a result of the coulombic repulsion among the ammonium head groups disallowing the formation of a tightly packed bilayer vesicular structure. To reduce this charge repulsion, **3** was mixed with the uncharged PCDA at 4 : 1 mole ratio prior to the hydration and polymerization processes. To our delight, stable homogeneous purple sols could be obtained from these mixed lipids (Fig. 1, blank).

With four PDA sols derived from PCDA, **1**, **2** and **3** in hand, the colorimetric response of the sols (0.1 mM) upon treatment with a panel of surfactants (50 μ M) *i.e.* SDC (sodium dodecanoate), SDS (sodium dodecyl sulfate), SDBS (sodium dodecyl benzenesulfonate), TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide), DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide), HTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide), Tween20, Brij@58P and TritonX-100 were investigated and the results are presented in Fig. 2. The blue PDA sol prepared from PCDA did not exhibit any color change upon mixing with anionic (SDC, SDS and SDBS) and nonionic (Tween20, Brij@58P and TritonX-100) surfactants. For the cationic surfactants, DTAB and HTAB caused the sol to form a blue precipitation whereas HTAB induced an unusual color change from blue to yellowish green without any precipitation. This observation is somewhat different from the blue to red colorimetric response to cationic surfactants reported by Su for poly-PCDA embedded in silica gel but it suggests that PDA of unmodified PCDA is potentially useful for the detection of cationic surfactants.¹⁶

At this stage, we however focused on the PDA sols obtained from **1**, **2** and **3**/PCDA mixtures which exhibited the by design blue to red color transition selectively to the anionic surfactant. No color change was observed upon the addition of the cationic surfactant but it displayed a little colorimetric response with a nonionic surfactant, Brij@58P. As the sols were acidic with constant pH of *ca.* 5.0 throughout the experiment, the color transition observed here is likely to be initiated by the coulombic interaction between the ammonium head groups of **1**, **2** and **3** and the anionic head groups of the surfactant molecules. Despite the similar blue to red transition, it is important to note that the color shade of the sols in the presence of each anionic surfactant were different.

To obtain more quantitative data for the application of these PDA sols in the detection and identification of anionic surfactants, electronic absorption spectra of the sol in the presence of various concentrations of the anionic surfactants were acquired. Fig. 2 shows the UV-absorption spectra accompanied by

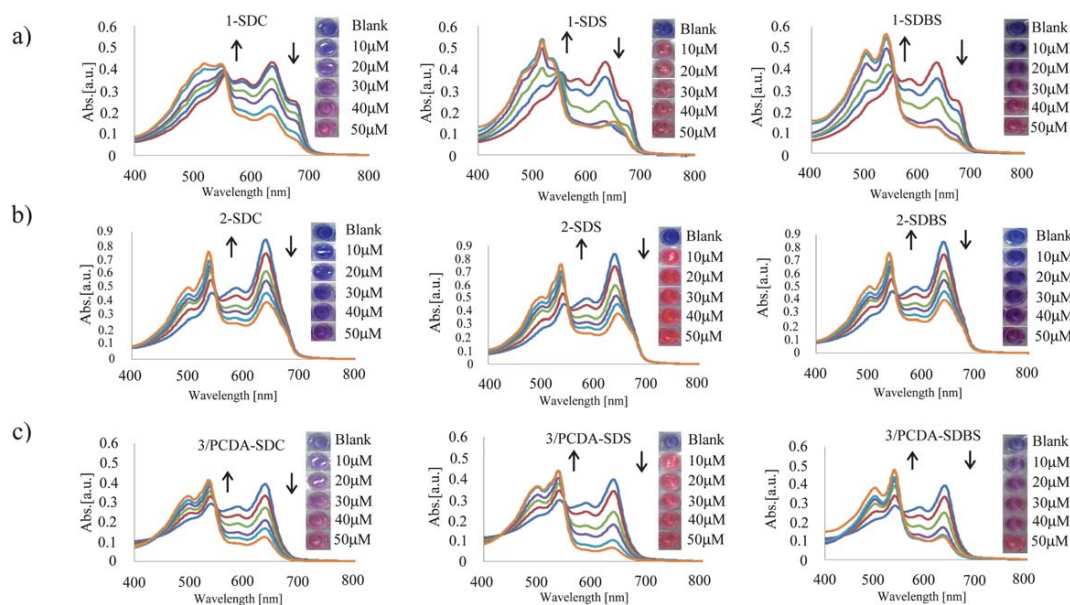


Fig. 2 UV/Vis spectra and photographs of PDA sols (0.1 mM) derived from a) **1**, b) **2** and c) **3/PCDA** mixtures in the presence of various amounts of SDC, SDS and SDBS at room temperature showing their diverse colorimetric transitions.

photographic images of the PDA sols (0.1 mM) derived from **1**, **2** and **3/PCDA** in the presence of three anionic surfactants ranging from 10–50 μM . The addition of anionic surfactants typically caused gradual decreases in the absorption bands of the blue phase PDA around 640 nm and increases in the absorption bands of the red phase near 530 nm. These spectral changes are in good agreement with the visual observation shown as inset photographic images in Fig. 2. All PDAs showed the highest sensitivity toward SDS of which the blue to red color transition was observed at a concentration lower than 10 μM . For SDBS and SDC, the color transition became observable only at a concentration higher than 20 μM . Since all PDA sols displayed clear blue to red color transition at 50 μM of all three types of the anionic surfactants, these PDAs can thus be used for naked eye detection of these surfactants at this concentration level.

The surfactant induced color transition of PDA vesicles was attributed to the insertion of the surfactant molecules into the vesicular bilayer surface causing the disturbance of the ene-eyne conjugation backbone and thus its energy band gap.^{13,14} According to this proposed mechanism, we hypothesized that the extent of the colorimetric response observed in our experiment is also governed by the molecular shapes and charge densities of the surfactant hydrophilic head groups. Accordingly, SDS which is a linear alkyl sulfonate surfactant has the highest penetrating ability because of its higher charge density than the carboxylate head group in SDC and lower steric hindrance compared with the benzene sulfonate group in SDBS. Since these PDA sols showed different colorimetric sensitivity toward different types of anionic surfactants this suggested that they should also be potentially useful for constructing a sensor array for the identification of anionic surfactants.

The size of the PDA colloidal particles measured by the dynamic light scattering (DLS) technique revealed that the average particle size of PDA of **1** was 53 nm and it was increased

to 63 and 81 nm upon the addition of 10 and 50 μM SDBS, respectively (Fig. 3). PDA of **2** also showed a similar trend of which the size increased from 64 to 70 and 100 nm (see ESI, Fig. S10[†]). These results are in good correspondence with the AFM results. PDA of **1** and **2** appeared as spherical-shaped particles before the addition of the surfactant confirming the vesicle formation shown in Fig. 3 and Fig. S10[†] (inset). Upon the addition of SDBS, significant aggregation along with particle size enlargement was observed. On the other hand, the particle sizes of PDA derived from **3/PCDA** mixed monomers obtained from DLS (78, 82 and 85 nm) did not significantly change upon the addition of the surfactant. The AFM images also did not show any aggregation but some broken particles. We therefore would like to propose that these mixed lipid vesicles are relatively weak that are readily broken upon the insertion of the surfactant molecules (Fig. 3, right). These DLS and AFM results have provided insightful evidences for the surfactant insertion induced color transition of the PDAs.

The difference in colorimetric sensitivity of the PDAs toward the anionic surfactants should allow us to discriminate these three types of surfactants *via* recognition of the colorimetric response patterns at specific concentration using multivariate statistical analyses.¹⁷ Moreover, the slight colorimetric response of prepared PDAs with some nonionic surfactants could give us the chance to identify them based on the described method. In order to generate the patterns, we first converted the visible absorption data of PDAs at the surfactant concentration of 50 μM to colorimetric response (%CR), the conversion percentage of the blue to red phase absorption and the histogram of the average %CR determined from nine replicates (3 samples \times 3 measurements) of the PDA/surfactant mixtures are presented in Fig. 4a. For example, the anionic surfactant (SDC, SDS and SDBS) induced color transition of PDAs of **1**, **2** and **3/PCDA** was higher than 50% CR indicating a strong color induction

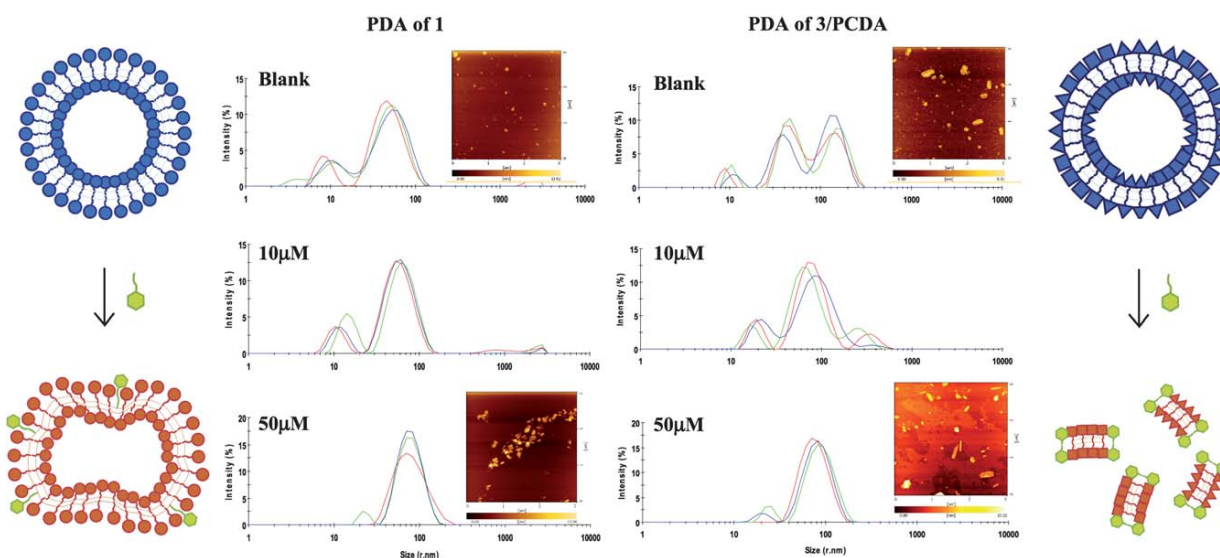



Fig. 3 Size distribution obtained from dynamic light scattering of PDA derived from **1**, and **3/PCDA** before and after addition of SDBS at 10 and 50 μM . The insets are AFM images of PDA of **1** and **3/PCDA** before and after addition of SDBS at 50 μM . The left and right drawings show the morphology changes and proposed interaction of SDBS molecules () with PDA vesicles from single lipid and mixed lipids.

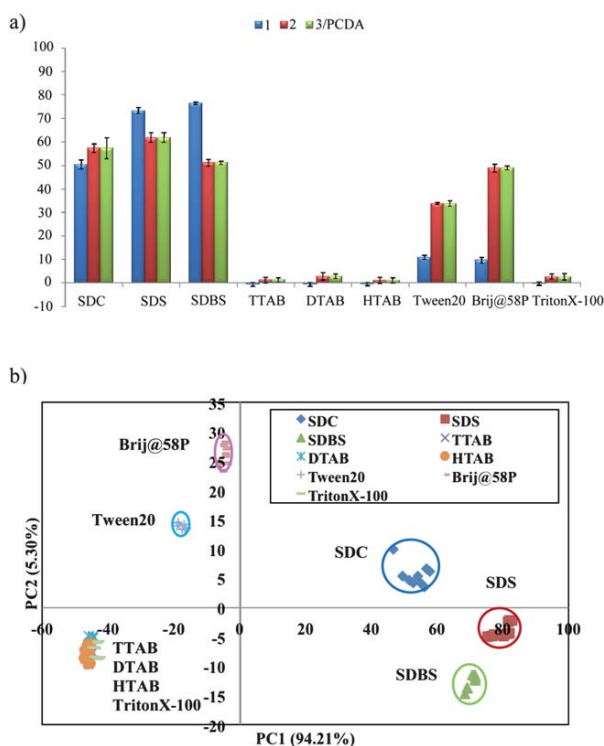


Fig. 4 a) Histogram and b) PCA score plot of %CR obtained from nine replicated measurements of nine mixtures of **1**, **2** and **3/PCDA** (0.10 mM) and SDC, SDS, SDBS, TTAB, DTAB, HTAB, Tween20, Brij@58P and Triton X-100 (50 μM).

ability which is supported by the results from the naked eye observation. Moreover, the %CR of the PDA/surfactant mixtures showed differentiable patterns of the responses for three

anionic surfactants suggesting a possibility of surfactant identification. On the other hand, PDAs gave low responses and similar patterns with the cationic species such as TTAB, DTAB and HTAB (%CR < 5, for UV-Vis spectrum see ESI: Fig. S11†). As previous discussed, a small color transition was observed when the PDAs were mixed with nonionic surfactants such as Tween20 and Brij@58P (Fig. 1). As shown in Fig. 4a, the %CR of PDAs in the presence of Tween20 and Brij@58P were found in the range between 10–50% while showing nearly zero percent CR with the TritonX-100 (for UV-Vis spectrum see ESI: Fig. S12†). With the %CR of the PDA/surfactant mixtures in hand, a multidimensional data set (3 PDAs \times 3 surfactants \times 9 replicates) was further statistically analyzed by principal component analysis (PCA) to transform the %CR values into PC scores in which PC1 and PC2 contributed 94.2 and 5.3%, respectively (Fig. 4b). The PCA score plot clearly showed five clusters of data points demonstrating complete discrimination of SDC, SDS, SDBS, Tween20 and Brij@58P. However, the plot of the results upon mixing cationic surfactants or TritonX-100 with PDA produced a poor separation. This observation is in good agreement with the low colorimetric response and similar colorimetric pattern of analytes with our PDAs array. The results up to this point already suggested that structurally diverse amino containing PDAs are useful for the detection and identification of the common anionic surfactants and some nonionic surfactants.

The fact that PCA are not able to separate the cationic surfactants indicates the specificity of our PDA array toward anionic surfactants but not to cationic surfactants. From the above results, the PDA derived from **1** was considered to be the highest potential sensor among the others. PDA of **1** not only produced the best response to all studied anionic surfactants, giving %CR above 50 with SDC, SDS and SDBS at 50 μM but it also demonstrated high selectivity among surfactant species giving CR lower than 10% with nonionic and cationic surfactants. Therefore, our next focus is to develop PDA of **1** into

a solid state sensor which should be more practical for onsite application.

Although the colloidal liquid sol of PDAs is very suitable for a spectroscopic study at the initial developing stage due to its homogeneity and essentially quantitative polymerization, this form of PDAs may not be particularly convenient for sensing applications, in which portability and long shelf life are also very important. In order to make the PDAs sensor affordable, user friendly, and equipment free, we decided to fabricate **1** on filter paper which is an inexpensive and environmentally friendly material. The white color of the filter paper would make it an excellent choice of substrate for fabricating a colorimetric sensing agent.¹⁸ Monomer **1** coated filter paper was prepared by dropping a dichloromethane solution of **1** onto a piece of filter paper followed by UV irradiation to afford blue colored paper indicating a successful polymerization of **1** into the corresponding PDA (Fig. 5a). The blue color of the PDA on the papers is stable indefinitely upon storage in a refrigerator and for several days at 25 °C. For the detection of surfactants, the blue PDA coated paper was immersed in a solution of surfactant for 20 min. The PDA paper of **1** underwent the color transition differently from blue to purple or red depending on the types of anionic surfactant (SDC, SDS and SDBS). The color transition was observed when the anionic surfactant concentration is 500 μM or higher. The detectable concentration level for this paper based sensor is about one order magnitude higher than the PDA sols described above. In terms of specificity, the cationic surfactants did not induce any color change even at the concentration of 5 mM and only minor color changes were observed for nonionic surfactants such as Tween20 and Brij@58P but not TritonX-100. This indicated that the PDA coated paper of **1** is specific toward anionic surfactants.

To investigate the distribution of PDA on filter paper in the micrometre scale, images of the PDA coated paper under an optical microscope were taken. The images revealed that the blue pigments of PDA adhere to the surface of all cellulose fibers without penetrating into the fibers (Fig. 5b). This surface coating phenomenon is considered to be desirable for colorimetric sensing applications as less sensing material is required and the sensing process occurring only at the surface is usually more rapid than within the bulk of fiber. The blue to red color

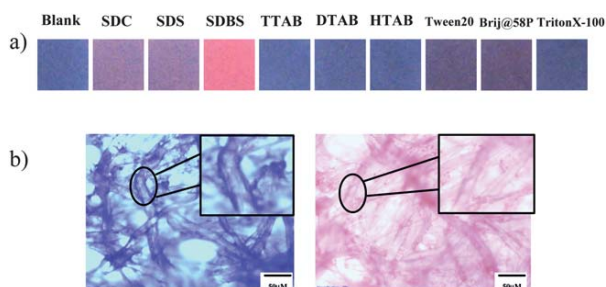


Fig. 5 (a) Photograph of PDA coated paper derived from **1** (1% w/v) after being dipped in a solution of SDC, SDS, SDBS, TTAB, DTAB, HTAB, Tween 20, Brij@58P and Triton X-100 (500 μM). Blank refers to PDA of **1** dipped in Milli-Q water. (b) Optical microscopic images of PDA paper of **1** dipped in Milli-Q water (left) and in the solution of SDS (right) at 500 μM for 20 min.

transition of the PDA pigments on the fibers was also clearly observed under the optical microscope. The technique for preparation of this paper based sensor is very convenient and offers a very economical platform for a solid state PDA sensor.

Conclusions

In conclusion, we have successfully prepared highly selective and sensitive colorimetric PDA-based sensors for common anionic surfactants from amphiphilic diacetylenes containing primary amino, secondary amino and ammonium polar groups. Naked eye detections of micromolar concentration level of SDC, SDS and SDBS are achievable by these sensors. These PDA sensors can be assembled into an array capable of discriminating common anionic surfactants using principal component analysis. Although this PCA plot may not be able to identify the types of surfactants without controlling the concentration of the surfactant samples, the PCA pattern can be useful for proof of the surfactant product authenticity. Moreover, the fabrication of PDA on filter paper was accomplished, providing the paper based sensor potential use for onsite detection of anionic surfactants. Therefore, the strategy presented here should be valuable for analytical tasks in the detection and identification of anionic surfactants.

Experimental section

General information

10,12-Pentacosadiynoic acid (PCDA) was purchased from GFS Chemical, other reagents and surfactants were purchased from Sigma-Aldrich and Fluka. Milli-Q water with a resistance of 18.1 M Ω was used in all experiments. Analytical grade solvents such as chloroform and methylene chloride were used without further purification. Column chromatography was carried out on silica gel 60 (230–400 mes). Thin layer chromatography (TLC) was carried out using Merck 60 F254 plates with a thickness of 0.25 mm. The diacetylene monomers were purified by filtration to remove the polymerized lipid before use. The ^1H spectra were collected on a 400 MHz NMR spectrometer (Mercury 400, Varian). The ^{13}C spectra were collected on a 400 MHz NMR spectrometer (Mercury 400, Bruker). The molecular weights were obtained from a low-resolution quadrupole mass analyzer (Quattro Micro API 2000, Micromass) using the electrospray ionization (ESI) technique. The electronic absorption spectra were recorded on a temperature variable UV-Vis spectrophotometer (Carry 100Bio, Varian). The particle size measurements were made by dynamic light scattering using a nanosizer (Malvern Instruments). The AFM images were obtained by Multi-mode SPA400 (Seiko, Japan) in semicontact mode (dynamic mode) using a SI-DF20 cantilever.

General procedure for synthesis of diacetylene monomer **1**

A solution of *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDCI) (246.14 mg, 1.28 mmol) in methylene chloride (2 mL) was added dropwise into a solution of 10,12-pentacosadiynoic acid (400.00 mg, 1.07 mmol) in methylene chloride (5 mL). The mixture was stirred for 1 h at room temperature and was then added dropwise into 1.2 equiv of

N-hydroxysuccinimide (NHS) (147.77 mg, 1.28 mmol) in methylene chloride (2 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After the reaction, the mixture was extracted with methylene chloride and water. The organic phase was dried with sodium sulfate and rotary evaporated to yield the crude product as a white powder. Then the crude extraction was dissolved in methylene chloride (10 mL) and added dropwise in to a solution of ethylenediamine in methylene chloride (2 mL). After that, the mixture was stirred for 4 h at room temperature. Then the reaction was extracted with methylene chloride and water. The organic phase was dried with sodium sulfate and rotary evaporated to yield the crude product as a white powder. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel eluted with a mixture of ethyl acetate and methanol (70 : 30) to give diacetylene monomer **1** (325 mg, 92%) as a white powder; mp 111–114 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 0.88 (t, CH₃, 3H, *J* = 6.8 Hz), 1.42(m, 16-CH₂-, 32H), (2.18, t, -CH₂-, 2H, *J* = 7.6 Hz), (2.23, t, -CH₂-, 4H, *J* = 6.8 Hz), (2.83, t, -CH₂-, 2H, *J* = 5.6 Hz), (3.31, q, -CH₂-, 2H, *J* = 5.7 Hz), (5.94, brs, NHC=O, 1H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) : 173.5, 77.6, 77.4, 65.3, 65.2, 41.6, 41.3, 36.8, 31.9, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7, 28.3, 25.7, 22.6, 19.2, 19.2, 14.1. MS (ESI+): [M⁺] found 416.54 (calcd. for C₂₇H₄₈N₂O 416.38).

General procedure for synthesis of diacetylene monomer **2**

A solution of *N,N'*-dicylohexylcarbodiimide (DCC) (264.18 mg, 1.28 mmol) in methylene chloride (4 mL) was added dropwise into a solution of 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) (400.00 mg, 1.07 mmol) in methylene chloride (7 mL). The mixture was stirred at 0 °C for 1 h. *N*-ethylethylenediamine (146 μL, 1.38 mmol) was added dropwise into the mixture at room temperature. After that, the mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was extracted with methylene chloride and water. The organic phase was dried with sodium sulfate and rotary evaporated to yield the crude product as a white powder. Purification was accomplished by column chromatography on silica gel eluted with a mixture of ethyl acetate and methanol (70 : 30) to give diacetylene monomer **2** (417 mg, 88%) as a white powder; mp 64–66 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 0.86 (t, CH₃, 3H, *J* = 6.8 Hz), (1.09, t, CH₃, 3H, *J* = 7.1 Hz), (1.33, m, 16-CH₂-, 32H), (2.15, t, -CH₂-, 2H, *J* = 7.62 Hz), (2.22, t, -CH₂-, 4H, *J* = 6.9 Hz), (2.64, q, -CH₂-, 2H, *J* = 7.2 Hz), (2.74, t, -CH₂-, 2H, *J* = 7.6 Hz), (3.32, q, -CH₂-, 2H, *J* = 5.7 Hz), (4.74, brs, -NH-, 1H), (6.11, brs, NHC=O, 1H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 173.5, 77.6, 77.5, 65.3, 65.2, 48.4, 43.7, 38.7, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7, 28.3, 28.3, 25.7, 22.7, 19.2. [M⁺] found 444.58 (calcd. for C₂₉H₅₂N₂O 444.41).

General procedure for synthesis of diacetylene monomer **3**

Diacetylene monomer **2** (400.00 mg, 0.90 mmol) was dissolved in chloroform and hydrobromic acid (HBr) (97.00 μL, 1.80 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. The mixture was extracted with chloroform and water. The organic phase was dried with sodium sulfate and rotary evaporated to yield the crude product as a white powder.

The solid was dissolved in small amount of chloroform (1 mL) followed by slow addition of cool hexane at 0 °C and drying in a vacuum oven at room temperature to give diacetylene monomer **3** (307 mg, 65%) as a white powder; mp 115–118 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 0.88 (t, CH₃, 3H, *J* = 6.7 Hz), (1.40, m, 16-CH₂-, 32H), (1.62, t, CH₃, 3H, *J* = 7.2 Hz), (2.25, m, 3-CH₂-, 6H), (3.12, m, -CH₂-, 4H), (3.68, q, -CH₂-, 2H, *J* = 4.4 Hz), (7.65, brs, NHC=O, 1H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 175.4, 77.6, 77.4, 65.3, 65.2, 47.9, 43.6, 36.4, 36.3, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 28.9, 28.9, 28.8, 28.3, 28.3, 25.5, 22.7, 19.2, 19.2, 14.1, 11.3. [M⁺] found 445.49 (calcd. for C₂₉H₅₃BrN₂O 445.41).

Preparation of polydiacetylene dispersed in water

Diacetylene monomer **1**, **2** and **3**/PCDA (4 : 1) were dissolved in chloroform and the solvent was evaporated by flowing nitrogen gas. Milli-Q water was added to provide a 0.5 mM aqueous lipid suspension. The suspension was sonicated with a sonicator bath at 75–80 °C for 40 min. The suspension was allowed to cool down to room temperature and then kept at 4 °C overnight. The vesicle suspension was irradiated by UV irradiation (256 nm, 15 Watt) for 5 min to generate the transparent deep blue solution.

Surfactants test

Solutions of surfactant (0, 10, 20, 30, 40 and 50 μM) were added into PDA solution (0.1 mM) in final concentration. The resulting solutions were stirred for 5 min before correcting the data.

Colorimetric response

The electronic absorption spectra were recorded by a UV-visible spectrophotometer. The quantitative evaluation of the colorimetric response (%CR) was determined as a percentage of the change of the blue color fraction (FB₀ – FB) against the initial blue color fraction (FB₀) according to the following equation

$$\%CR = 100 \times (FB_0 - FB)/FB_0$$

FB is the blue fraction calculated from $A_{blue} / (A_{blue} + A_{red})$ where A_{blue} and A_{red} are the absorbance at the λ_{max} of the blue and the red forms of polydiacetylenes respectively.

Preparation of PDA coated paper

A solution of diacetylene monomer **1** in chloroform (1% w/v) was dropped on the filter papers (Whatman No.1) by multipipette and drying in the air. These colourless papers were stored in the dark and kept at 4 °C for 1 h and irradiated by UV irradiation (256 nm, 15 Watt) for 1 min to produce a blue color spot on the paper. For detection of anionic surfactants, PDA test papers were soaked in solution surfactants in Milli-Q water (500 μM) for 20 min and the color transition was captured by a photograph.

Acknowledgements

This study is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF-RSA5480004) and National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA (NN-B-22-FN9-10-52-06). This work is part of the Project for Establishment of Comprehensive

Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture supported by the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555, SP2) and also the National Research University Project of CHE (AM 1006A). The student scholarship was received from 90th Anniversary of Chulalongkorn University fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund).

Notes and references

- 1 M. Swedmark, B. Braaten, E. Emanuels and A. Granmo, *Mar. Biol.*, 1971, **9**, 183.
- 2 (a) R. Schulz, P. Bruttel, H. Reger, G. Wulk, J. Thiede, R. Unthan, C. Gotz, *Titrimetric Determination of Surfactants and Pharmaceuticals*, Metrohm, Switzerland, 1999, p. 242.
- 3 (a) T. Tominaga, D. Hachisu and M. Kamado, *Langmuir*, 1994, **10**, 4676; (b) H. Fukui, A. Kaminaga, T. Maeda and K. Hayakawa, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **481**, 221; (c) M. Arvand-Barmchi, M. F. Mousavi, M. A. Zanjanchi and M. Shamsipur, *Microchem. J.*, 2003, **74**, 149.
- 4 K. Heinig and C. Vogt, *Electrophoresis*, 1999, **20**, 3311–3328.
- 5 Z. M. Shakhsher and W. R. Seitz, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 1758.
- 6 Recent reviews on polydiaacetylene based sensors: (a) A. Yoon, S. Lee and J. M. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1958–1968; (b) M. A. Reppy and B. A. Pindzola, *Chem. Commun.*, 2007, 4317–4338; (c) D. J. Ahn and J. M. Kim, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 1195.
- 7 (a) S. B. Lee, R. R. Koepsel and A. J. Russell, *Nano Lett.*, 2005, **11**, 2202–2206; (b) D. N. Batchelder, S. D. Evans, T. I. Freeman and L. Haussling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1050–1053; (c) A. Potisatityuengyong, G. Tumcharern, S. T. Dubas and M. Sukwattanasinitt, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **304**, 45–51; (d) Y. Lu., Y. Yang, M. Lu, J. Huang, H. Fan, R. Haddad, A. R. Burns, D. Y. Saaki, J. Shelnut, A. Sellinger, G. Lopez and J. Brinke, *Nature*, 2001, **410**, 913–917.
- 8 H. Choi, Y. M. Bae, G. S. Yu, K. M. Hoh, J. S. Choi and J. Nanosci, *Nanotechnol.*, 2008, **10**, 5104–5108.
- 9 (a) D. J. Ahn, E. H. Chae, G. S. Lee, H. Y. Shim, T. E. Chang, K. D. Ahn and J. M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8976–8977; (b) J. M. Kim, J. S. Lee, H. Choi, D. Sohn and D. J. Ahn, *Macromolecules*, 2005, **38**, 9366–9376; (c) H. Park, J. S. Lee, H. Choi, D. J. Ahn and J. M. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 3447–3455; (d) S. Dei and A. Matsumoto, *Macromolecules*, 2008, **41**, 2467–2473; (e) X. Wang and D. J. Sandman, *Macromolecules*, 2008, **41**, 773–778; (f) A. Potisatityuengyong, R. Rojanathanes, G. Tumcharern and M. Sukwattanasinitt, *Langmuir*, 2008, **24**, 4461–4463; (g) S. Dei, T. Shimogaki and A. Matsumoto, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6055–6065; (h) S. Wacharasindhu, S. Montha, S. Boonyiseng, A. Potisatityuengyong, C. Phollookin, G. Tumcharern and M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules*, 2010, **43**, 716–724; (i) C. Phollookin, S. Wacharasindhu, A. Ajavakom, G. Tumcharern, S. Ampornpun, T. Eaidkong and M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7540–7548.
- 10 R. R. Chance, *Macromolecules*, 1980, **13**, 396.
- 11 (a) R. A. Nallicheri and M. F. Rubner, *Macromolecules*, 1991, **24**, 517–525; (b) R. W. Carpick, D. Y. Sasaki and A. R. Burns, *Langmuir*, 2000, **16**, 1270–1278; (c) D. J. Ahn and J. M. Kim, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 805–816; (d) J. Yoon, S. K. Chae and J. M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3038–3039; (e) Q. Cheng and R. C. Stevens, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 481.
- 12 (a) D. H. Charych, J. O. Nagy, W. Spevak and M. D. Bednarski, *Science*, 1993, **261**, 585–588; (b) A. Reichert, J. O. Nagy, W. Spevak and D. Charych, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 829–830; (c) D. Charych, Q. Cheng, A. Reichert, G. Kuziemko, M. Stroh, J. O. Nagy, W. Spevak and R. C. Stevens, *Chem. Biol.*, 1996, **3**, 113–120; (d) J. J. Pan and D. Charych, *Langmuir*, 1997, **13**, 1365–1367; (e) S. Kolusheva, T. Shahal and R. Jelinek, *Biochemistry*, 2000, **39**, 15851–15859; (f) Y. L. Su, J. R. Li, L. Jiang and J. Cao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **284**, 114–119.
- 13 X. Chen, J. Lee, M. J. Jou, J. M. Kim and J. Yoon, *Chem. Commun.*, 2009, 3434–3436.
- 14 X. Chen, S. Kang, M. J. Kim, J. Kim, Y. S. Kim, H. Kim, B. Chi, S. J. Kim, J. Y. Lee and J. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1–6.
- 15 S. B. Lee, R. Koepsel, D. B. Stolz, H. E. Warriner and A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13400–13405.
- 16 Y. L. Su, *React. Funct. Polym.*, 2006, **66**, 967–973.
- 17 N. Niammonta, R. Mungkarndeab, I. Techakriengkraic, P. Rashatasakhona and M. Sukwattanasinitt, *Biosens. Bioelectron.*, 2010, **26**, 863–867.
- 18 (a) A. W. Martinez, S. T. Phillips and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 3–10; (b) A. K. Ellerbee, S. T. Phillips, A. C. Siegel, K. A. Mirica, A. W. Martinez, P. Striehl, N. Jain, M. Prentiss and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 8447–8452; (c) D. A. Jose, S. Stadlbauer and B. Konig, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 7404–7412.

Direct synthesis of poly(*p*-phenyleneethynylene)s from calcium carbide†

Cite this: *Polym. Chem.*, 2014, 5, 48

Nopparat Thavornsinn,^a Mongkol Sukwattanasinitt^b and Sumrit Wacharasindhu^{*b}

Received 10th June 2013
Accepted 9th August 2013

DOI: 10.1039/c3py01068f

www.rsc.org/polymers

An efficient method for the preparation of poly(*p*-phenyleneethynylene)s (PPEs) from direct coupling reactions between aryl diiodides and the inexpensive chemical feedstock calcium carbide is developed. A variety of PPEs can be prepared in high yields (71–93%) with the degree of polymerization between 36 and 128, offering fluorescence quantum efficiencies in the range of 0.34–0.71.

The Sonogashira reaction (Scheme 1) is among the most powerful tools for the construction of a C–C triple bond *via* Pd/Cu catalysed sp²–sp coupling reaction between aryl or alkenyl halides and terminal alkynes.¹ Such reactions are essential for preparing acetylenic compounds that are important building blocks of natural products, pharmaceuticals and molecular materials.² Due to environmental and economic pressures, over the past decade, development of this reaction has focused on new catalysts³ and new techniques such as microwave,⁴ ultrasonic irradiation⁵ or micro flow reactions.⁶ However, little investigation has been done on a more sustainable source of sp-carbon. Traditional synthetic methodology previously relied on the use of terminal alkynes such as substituted acetylenes, including expensive (trimethylsilyl)acetylene and acetylene gas,⁷ as sp-carbon providers. The former is a more favourable source due to its convenient handling but it is expensive and requires an extra deprotection step in some cases. The latter is appreciably more economical but its hazardous nature *i.e.* high flammability and explosiveness is prohibitive to broader adoption in routine laboratory experiments and industrial production. Therefore a better, safer and more economical source of acetylene is highly desirable for the Sonogashira reaction.

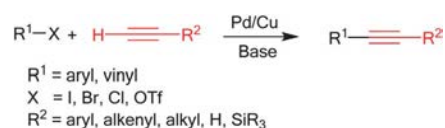
Acetylene gas is produced by treating calcium carbide with water. The commercial process for making the calcium carbide is electric arch furnace of coke and lime. Since the first launch of a calcium carbide plant in 1894, it has become an important primary chemical feedstock for a broad range of commodity and specialty chemicals. With a constant low price and significant safety advantages over acetylene gas, if acetylenic derivatives can be synthesized directly from calcium carbide, such a process would offer significant cost and environmental advantages over existing reactions. The first direct use of calcium carbide in the Sonogashira reaction was reported in 2006 by Zhang,⁸ whereby symmetrical diarylethyne were synthesized in the presence of non-commercially available amino phosphine ligands. Subsequently, we reported the use of calcium carbide as a provider of sp-C in the synthesis of diarylethyne in the presence of a commercial Pd/Cu catalyst system.⁹ Recently, propargylamine derivatives have been prepared directly from calcium carbide *via* a Sonogashira type reaction.¹⁰ These examples demonstrated that calcium carbide could effectively serve as a C₂ synthon in the synthesis of small molecular acetylenic derivatives,^{8–10} the transfer of this simple and economical source of acetylene into efficient synthesis of acetylenic containing polymer remains a challenge.

Poly(*p*-phenyleneethynylene)s (PPEs) are an attractive family of conjugated polymers in which aryl groups are fully π-conjugated by acetylene linkers. Such structural alignment extends electronic delocalization across the polymer backbone, providing properties such as charge mobility, electrical conductivity and photoluminescence.¹¹ PPEs have found a large number of applications especially in the area of sensor,¹² solar

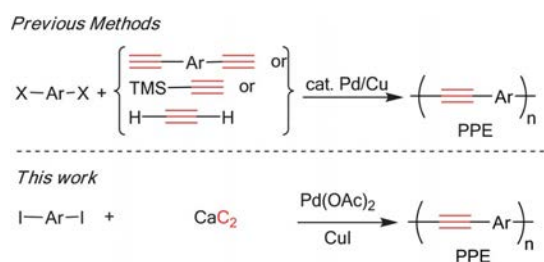
^aProgram of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand. E-mail: nopparat.t@student.chula.ac.th

^bNanotec-CU Center of Excellence on Food and Agriculture, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand. E-mail: sumrit.w@chula.ac.th; Fax: +662 2187598; Tel: +662 2187634

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures and spectroscopic data of **1a–f** and **PPE 2a–f**. See DOI: 10.1039/c3py01068f



Scheme 1 Typical Sonogashira coupling reaction.



Scheme 2 Synthetic method for PPEs via Sonogashira coupling.

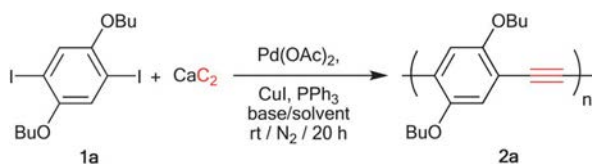
cell¹³ and display technologies.¹⁴ Typically, PPEs are prepared by polycondensation between aryl diiodide **1** and various acetylene sources through the Sonogashira coupling reaction as depicted in Scheme 2.

Diethynylarenes¹⁵ were first introduced as coupling partners and later on TMS-acetylene was used.^{2d,16} Later, the Bunz and Li groups reported the synthesis of PPEs directly from acetylene gas.¹⁷ This methodology gave high molecular weight hom-PPEs, considered to be economical due to the low price of acetylene gas. However, the success of this method relies heavily on close monitoring and regulating of stoichiometric acetylene gas, which require difficult equipment set up. We therefore investigated a direct synthesis of PPEs from calcium carbide which is less hazardous and provides a more economical carbon source than the acetylene gas. Herein, we would like to report that calcium carbide may be conveniently used in the condensation polymerization of diiodoarene to synthesize high molecular weight PPEs bearing various side chains (Scheme 2).

In our first model study, the polymerization was the coupling reaction between 1,4-dibutoxy-2,5-diiodobenzene **1a** and calcium carbide at room temperature in the presence of a Pd(OAc)₂, CuI and PPh₃ catalyst system. The resulting polymer

was precipitated in excess methanol. The degree of polymerization was determined from the polymer solution in THF by gel permeation chromatography using standard polystyrene for universal calibration (Table 1). In the first attempt (entry 1), 1% of Pd(OAc)₂ was used in a similar manner to the synthesis of the small molecules⁹ but the reaction gave only a low molecular weight oligomer, which was precipitated in methanol, along with the recovery of the starting diiodo compound. The polymerization was significantly improved by the increase of palladium amount to 5 mol%, which yielded 84% of an orange solid (entry 2) corresponding to the desired PPE ($M_w = 11.7$ kDa) without residual starting material **1a**. Next, a set of experiments were carried out to determine the best solvent and base system (entries 2–7). The mixture of THF–DBU in a ratio 2 : 1 was found to be the best condition to produce the highest degree of polymerization ($DP_n = 36$) and narrow polydispersity index (PDI) ($M_w/M_n = 2.3$) (entry 5). The slightly lower yield was mainly due to the loss of the high molecular weight portion, which was poorly soluble in CH₂Cl₂ solvent needed for the second precipitation.

The ¹H and ¹³C NMR spectra of the orange solid product showed clean signals corresponding to PPE without end groups and diyne signals, suggesting a high molecular weight and defect free polymer (Fig. 1a and S13†). For comparison, the polymerization reaction between TMS-acetylene (entry 8) and **1a** was tested using literature-reported conditions.^{16c} The PPE obtained from these conditions also showed no diyne signal in ¹³C NMR (Fig. S19†) but displayed small peaks in the aromatic region suggesting the end group (Fig. 1b). The results agreed well with the GPC data showing a lower degree of polymerization ($DP_n = 17$) comparing with the polymer obtained from our optimized calcium carbide method (entry 5). Both CaC₂ and TMS-acetylene polymerization (entries 5 and 8) gave higher molecular weight and lower PDI than those from the

Table 1 Synthesis of dibutoxy-PPEs **2a** from calcium carbide via the Sonogashira coupling reaction^a

Entry	Pd(OAc) ₂ (mol%)	Base/solvent	Yield ^b (%)	M_w^c ($\times 10^3$)	DP_n^c	M_w/M_n^c
1	1	TEA/THF	N.A.	—	—	—
2	5	TEA/THF	84	11.7	20	2.3
3	5	TEA/MeCN	90	6.8	13	2.1
4	5	TEA/DMF	N.A.	—	—	—
5	5	DBU/THF	71	20.2	36	2.3
6	5	K ₂ CO ₃ /THF	N.A.	—	—	—
7	5	CS ₂ CO ₃ /THF	N.A.	—	—	—
8 ^d	5	DBU/MeCN/ THF	100	9.6	17	2.3

^a Unless noted, CaC₂ (6 equiv.), Pd(OAc)₂, PPh₃ (10 mol%), CuI (10 mol%) for 20 h. ^b Precipitation in CH₃OH from CH₂Cl₂. ^c Determined with GPC using universal calibration with standard polystyrene. ^d TMS-acetylene were used instead of CaC₂.

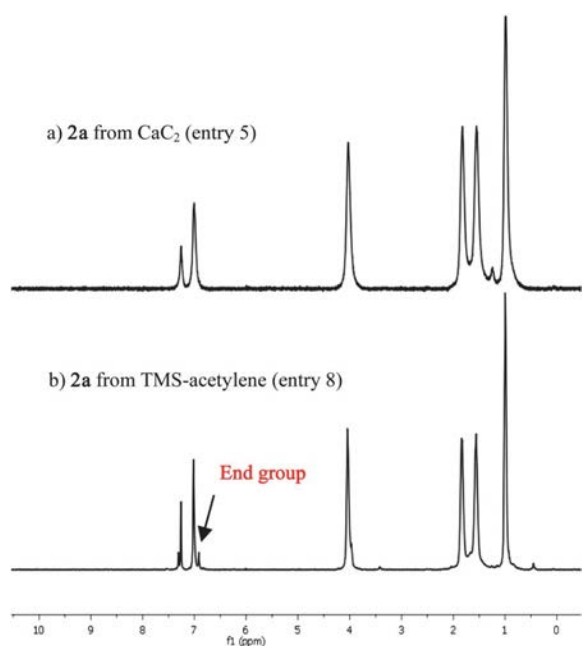


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of PPE **2a** derived from: (a) CaC_2 ; (b) TMS-acetylene.

conventional Pd-catalyzed coupling polymerization using the terminal alkynes.^{14g} The high molecular weight and narrow PDI of PPEs have been attributed to the slow formation of the alkyne terminated monomers and oligomers that reduces the chance of their homocoupling.^{17b} The homo-coupling side reaction causes the stoichiometric imbalance of the iodo and terminal alkyne groups that lead to low molecular weight and high PDI. The formation of the alkyne terminated monomers and oligomers in the CaC_2 polymerization is governed by either the slow release of acetylene gas or calcium acetylide from CaC_2 . The release of these active species is self-controlled by HI, a by-product generated from the alkyne/iodocondensation,⁹ which is quite different from the direct use of acetylene gas that required

very slow stirring.^{17b} With the optimized conditions in hand, we then tested compatibility of the reaction with diiodobenzene containing different side chains. A series of diiodobenzenes (**1b–f**), prepared according to published procedures, were subjected to the Sonogashira coupling reaction with CaC_2 under the optimized reaction conditions (Table 1, entry 5) and the results are summarized in Table 2. The dialkoxy-PPEs containing simple alkyl chains, such as **2b**, **2c** and **2d**, were synthesized efficiently in good to excellent yields (Table 2, entries 2–4). Polymerization of **1c**, bearing double ethylhexyloxy groups, gave the PPE with highest $\text{DP}_n = 128$ and $\text{PDI} = 2.0$ when the reaction was carried out at room temperature for 20 h. This high degree of polymerization is attributed to the excellent solubility of the corresponding polymer in the reaction medium. This result suggested that the lower degree of polymerization of the other monomers was thus limited by the polymer solubility rather than the reaction efficiency. Interestingly, the polymerization condition is also compatible with the monomers containing multiple oxygenous substituents such as **1e** and **1f** (Table 2, entries 5 and 6). PPE **2e** and **2f** were prepared in 87 and 93% yields, respectively, as shown by the absence of end groups in the aromatic region in ^1H NMR spectra (Fig. S17 and S18[†]), suggesting efficient polymerization of the monomers. The GPC measurement showed the degree of polymerization of **2e** *ca.* 51 while that of **2f** could not be determined due to its poor solubility in THF. All PPEs were obtained as deep orange solids which typically gave blue to green emission in chloroform solution, except **2f** which was soluble only in DMSO (Table S1[†]). The photophysical properties of the polymers including maximum absorption wavelength (λ_{abs}), maximum emission wavelength (λ_{em}), molar absorptivity (ϵ) and fluorescence quantum efficiency (Φ_f) were determined as presented in Table 2. Typically, each PPE exhibited a broad absorption band with the absorption maximum around 445 nm and showed the emission maximum around 475 nm, representing a rather small Stoke's shift (Fig. S20[†]). These PPEs also gave relatively high quantum efficiencies (0.34–0.71). These photophysical parameters are consistent with the defect free π -conjugated

Table 2 Synthesis and photophysical properties of PPEs

Entry	Substituents	Yield ^a (%)	M_w^b ($\times 10^3$)	DP_n^b	M_w/M_n^b	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\text{Log } \epsilon$	Φ_f^c
1	X: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$: 1a	71	20.2	36	2.3	447	476	4.32	0.65
2	X: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$: 1b	78	40.9	48	2.4	448	476	4.30	0.66
3	X: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$: 1c	83	91.3	12	2.0	48	479	4.41	0.71
4	X: $\text{R}_1 = \text{OMe}$, $\text{R}_2 = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$: 1d	93	26.9	47	2.2	450	478	4.02	0.67
5	X: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$: 1e	87	26.9	51	1.5	430	470	4.02	0.67
6	X: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$: 1f	93	N.A.	N.A.	N.A.	445	481	4.11	0.34 ^d

^a Isolated yield by reprecipitation from $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. ^b Determined by GPC using PS as reference. ^c Dissolved in CH_2Cl_2 and used quinine sulfate as reference standard. ^d Performed in DMSO.

PPEs reported with other polymerization methods,^{2d} especially the high quantum efficiency.

In conclusion, this work demonstrates a novel and efficient polymerization of diiodobenzene derivatives to the corresponding defect free PPEs, directly from a low cost feedstock, calcium carbide, at ambient temperature. The polymerization method is compatible with various alkyl, ethylene glycol and aliphatic alcohol substituents. The extension of this polymerization method for preparation of PPEs with more functional pendant groups is in progress.

The authors wish to thank Prof. Pierre Dixneuf for discussions. This study is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF-RSA5480004) and Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. This work is part of the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture supported by the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555, SP2), the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (AM1006A-56) and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530126-AM).

Notes and references

- (a) K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **16**, 4467–4470; for a review see: (b) R. Chinchilla and C. Nájera, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 874–922; (c) H. Doucet and J. C. Hierso, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 834–871; (d) R. Chinchilla and C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5084–5121.
- (a) M. Yamashita, H. Horiguchi and K. Hirano, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 7481–7488; (b) C. J. Li, W. T. Salaven, IV, V. T. John and S. Banerjee, *Chem. Commun.*, 1997, 1569–1570; (c) M. Iyoda, A. Vorasingha and Y. Kuwatani, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 4701–4704; (d) U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 772–805.
- (a) M. B. Thathagar, J. Beckers and G. Rothenberg, *Green Chem.*, 2004, **6**, 215–218; (b) C. G. Frost and L. Mutton, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1687–1703; (c) R. Thorwirth, A. Stolle and B. Ondruschka, *Green Chem.*, 2010, **12**, 985–991; (d) H. Doucet and J. C. Hierso, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 834–871; (e) S. Liu and J. Xiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **270**, 1–43; (f) C. A. Fleckenstein and H. Plenio, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**, 2701–2716; (g) L. Yang, L. Zhao and C. J. Li, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4184–4186; (h) R. Luque and D. J. MacQuarrie, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 1627–1632.
- (a) P. Appukkuttan, W. Dehaen and E. V. D. Eycken, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 4713–4716; (b) H. Huang, H. Liu, H. Jiang and K. Chen, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 6037–6040; (c) K. M. Dawood, W. Solodenko and A. Kirschning, *ARKIVOC*, 2007, **5**, 104–124.
- (a) A. R. Gholap, K. Venkatesan, R. Pasricha, T. Daniel, R. J. Lahoti and K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 4869–4872; (b) S. S. Palimkar, P. H. Kumar, R. J. Lahoti and K. V. Srinivasan, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 5109–5115.
- (a) L. M. Tan, Z. Y. Sem, W. Y. Chong, X. Liu, Hendra, W. L. Kwan and C. L. Lee, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 65–67; (b) R. Javaid, H. Kawanami, M. Chatterjee, T. Ishizaka, A. Suzuki and T. M. Suzuki, *Chem. Eng. J.*, 2011, **167**, 431–435; (c) B. K. Singh, N. Kaval, S. Tomar, E. V. D. Eycken and V. S. Parmar, *Org. Process Res. Dev.*, 2008, **12**, 468–474; (d) C. G. Frost and L. Mutton, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1687–1703.
- (a) C. J. Li, D. Li and C. Costello, *Org. Process Res. Dev.*, 1997, **1**, 325–327; (b) M. Pal and N. G. Kundu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, 449–451; (c) J. Moon, M. Jeong, H. Nam, J. Ju, J. H. Moon, H. M. Jung and S. Lee, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 945–948.
- W. Zhang, H. Wu, Z. Liu, P. Zhong, L. Zhang, X. Huang and J. Cheng, *Chem. Commun.*, 2006, 4826–4828.
- P. Chuentragool, K. Vongnam, P. Rashatasakhon, M. Sukwattanasinitt and S. Wacharasindhu, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 8177–8182.
- Z. Lin, D. Yu, Y. N. Sum and Y. Zhang, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 625–628.
- (a) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1605–1644; (b) U. H. F. Bunz, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **177**, 1–52; (c) J. Zheng and T. M. Swager, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **177**, 151–179; (d) G. Voskerician and C. Weder, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **177**, 209.
- (a) T. S. Corbitt, L. Ding, E. Ji, L. K. Ista, K. Ogawa, G. P. Lopez, K. S. Schanze and D. G. Whitten, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, **8**, 998–1005; (b) E. L. Dane, S. B. King and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7758–7768; (c) G. He, N. Yan, J. Yang, H. Wang, L. Ding, S. Yin and Y. Fang, *Macromolecules*, 2011, **44**, 4759–4766; (d) I. B. Kim, B. Erdogan, J. N. Wilson and U. H. F. Bunz, *Chem.–Eur. J.*, 2004, **10**, 6247–6254; (e) R. L. Phillips, O. R. Miranda, D. E. Mortenson, C. Subramani, V. M. Rotello and U. H. F. Bunz, *Soft Matter*, 2009, **5**, 607–612; (f) R. L. Phillips, O. R. Miranda, C. C. You, V. M. Rotello and U. H. F. Bunz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2590–2594; (g) S. W. Thomas, III, G. D. Joly and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1339–1386; (h) J. H. Wosnick, C. M. Mello and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3400–3405; (i) X. Zhao, Y. Liu and K. S. Schanze, *Chem. Commun.*, 2007, 2914–2916.
- (a) H. Hoppe, D. A. M. Egbe, D. Mühlbacher and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3462–3467; (b) J. K. Mwaura, X. Zhao, H. Jiang, K. S. Schanze and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 6109–6111; (c) F. Silvestri and A. Marrocchi, *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, **11**, 1471–1508.
- (a) C. A. Breen, S. Rifai, V. Bulović and T. M. Swager, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1597–1601; (b) A. Montali, P. Smith and C. Weder, *Synth. Met.*, 1998, **97**, 123–126; (c) N. G. Pschirer, T. Miteva, U. Evans, R. S. Roberts, A. R. Marshall, D. Neher, M. L. Myrick and U. H. F. Bunz, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2691–2696; (d) C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, A. Montali, K. Feldman, P. Smith and C. Weder, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 41–46; (e) A. F. Thünemann and D. Ruppelt, *Langmuir*, 2001, **17**, 5098–5102; (f) Y. Xu, P. R. Berger, J. N. Wilson and

- U. H. F. Bunz, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 4219–4221; (g) J. Shinar, L. S. Swanson, F. Lu and Y. Ding, *US Pat.*, 5 334 539, 1994.
- 15 R. Giesa and R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, 1990, **191**, 857–867.
- 16 (a) M. Banno, T. Yamaguchi, K. Nagai, C. Kaiser, S. Hecht and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8718–8728; (b) A. Khan and S. Hecht, *Chem. Commun.*, 2004, 300–301; (c) A. Khan, S. Müller and S. Hecht, *Chem. Commun.*, 2005, 584–586.
- 17 (a) C. J. Li, W. T. Slaven, IV, Y. P. Chen, V. T. John and S. H. Rachakonda, *Chem. Commun.*, 1998, 1351–1352; (b) J. N. Wilson, S. M. Waybright, K. McAlpine and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3799–3800.