



อนุสิทธิบัตร

อาศัยอำนาจตามความในพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ. 2522
แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542
อธิบดีกรมทรัพย์สินทางปัญญาออกอนุสิทธิบัตรฉบับนี้ให้แก่

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สำหรับการประดิษฐ์ตามรายละเอียดการประดิษฐ์ ข้อถือสิทธิ และรูปเขียน (ถ้ามี)
ที่ปรากฏในอนุสิทธิบัตรนี้

เลขที่คำขอ 1603000972

วันขอรับอนุสิทธิบัตร 7 มิถุนายน 2559

ผู้ประดิษฐ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุภกร บุญยืน

แสดงถึงการประดิษฐ์ กรรมวิธีการสังเคราะห์ โครงสร้างผลึก และสมบัติสเปกโตรสโคปี
ของเตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน เพื่อพัฒนาใช้เป็น
สีย้อมไวแสง

ให้ผู้ทรงอธิปไตยสิทธิและหน้าที่ตามกฎหมายว่าด้วยสิทธิบัตรทุกประการ

ออกให้ ณ วันที่ 21 เดือน กันยายน พ.ศ. 2560

หมดอายุ ณ วันที่ 6 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2565



(ลงชื่อ).....

(นายดิเรก บุญแท้)

รองอธิบดีกรมทรัพย์สินทางปัญญา ปฏิบัติราชการแทน

อธิบดีกรมทรัพย์สินทางปัญญา

ผู้ออกอนุสิทธิบัตร

Handwritten signature

พนักงานเจ้าหน้าที่

หมายเหตุ

1. ผู้ทรงอนุสิทธิบัตรต้องชำระค่าธรรมเนียมรายปีเริ่มตั้งแต่ปีที่ 5 ของอายุสิทธิบัตร มิฉะนั้น อนุสิทธิบัตรจะสิ้นอายุ
2. ผู้ทรงอนุสิทธิบัตรจะขอชำระค่าธรรมเนียมรายปีล่วงหน้าโดยชำระทั้งหมดในคราวเดียวกันก็ได้
3. ภายใน 90 วันก่อนวันสิ้นอายุอนุสิทธิบัตร ผู้ทรงอนุสิทธิบัตรมีสิทธิขอต่ออายุอนุสิทธิบัตรได้ 2 ครั้ง มีกำหนดคราวละ 2 ปี โดยยื่นคำขอต่ออายุ ต่อพนักงานเจ้าหน้าที่
4. การอนุญาตให้ใช้สิทธิตามอนุสิทธิบัตรและการโอนอนุสิทธิบัตรต้องทำเป็นหนังสือและจดทะเบียนต่อพนักงานเจ้าหน้าที่

รายละเอียดของการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์ /

กรรมวิธีการสังเคราะห์ โครงสร้างผลึก และสมบัติสเปกโตรสโคปี ของเตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน เพื่อพัฒนาใช้เป็นสีย้อมไวแสง

5 ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์ /

การประดิษฐ์ที่เสนอนี้เป็นกระบวนการสังเคราะห์เตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน หรือ
ที่โอบีพีพี TOBPP (tetrakis (4-butyloxyphenyl) porphyrin) โดยสารบิวทิลออกซีเบนซัลดีไฮด์
(butyloxybenzaldehyde) ที่เตรียมได้ใหม่ สามารถเกิดปฏิกิริยากับไพโรล (pyrrole) ในกรดโพรไพโอนิก
(propionic acid) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ของสารเตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน มีผลผลิตเท่ากับ
10 ร้อยละ 5 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี (เอ็นเอ็มอาร์, อินฟราเรด, ยูวี-วิสิเบิล,
แมส และการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ) โครงสร้างผลึกของผลึกที่เหมาะสมสำหรับการนำไปทำ เอ็กซ์เรย์
คริสทอลโลกราฟี X-ray Crystallography ของสารนี้ได้จากการตกผลึกด้วยสารละลายผสม ของไดคลอโร
มีเทน (dichloromethane) ผสมกับเฮกเซน (hexane) ในอัตราส่วน 1:1 สำหรับโครงสร้างของ ที่โอบีพีพี
TOBPP ที่ถูกตรวจสอบด้วยเครื่องมือรังสีเอกซ์เดี่ยว ที่อุณหภูมิ 296 องศาเคลวิน โดยผลที่ได้จากการศึกษา
15 ทางด้านผลึกเดี่ยวนั้นพบว่า ที่โอบีพีพี TOBPP มีสูตรโครงสร้างดังนี้ $C_{60}H_{62}N_4O_4$ แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 1
ผลึกที่ได้จำแนกอยู่ในกลุ่ม triclinic P-1 และประกอบด้วย 2 อะซิมเมตริกยูนิต ความหนาแน่นเท่ากับ 1.110
กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อทำการวิเคราะห์ โครงสร้างด้วยเครื่องรังสีเอกซ์เดี่ยว พบว่า โครงสร้างของวงที่
โอบีพีพี TOBPP มีความเป็นระนาบที่สูง แต่มีการบิดเบี้ยวของอะตอมที่อยู่ปลายสายโซ่คาร์บอน ทำให้มุม
ของวงไพโรลภายในวงทำมุมกันคือ (C(4)-N(1)-C(1) กับ C(6)-N(2)-C(9)) 5.50 องศา การเชื่อมต่
20 กันของโมเลกุลภายในวงที่โอบีพีพี TOBPP มีความแข็งแรงมากของโครงสร้างนี้ โดยจะสร้างพันธะ
ไฮโดรเจนของ (N(2)-H(2)...N(1)) มีค่า 2.36 องศา นอกจากนี้สามารถพบอันตรกิริยาระหว่างวง
TOBPP แบบ C-H... π ที่อยู่บนระนาบ bc โดยไฮโดรเจนอะตอมของสายโซ่อัลเคน จะสร้างแรงยึดเหนี่ยว
พันธะกับวงไพโรลใน ระนาบ b ดังนี้ C(25)-H(25)...Cg(2) มีค่า 2.80 องศา C(28)-H(28B)...Cg(1) มี
ค่า 2.87 องศา และ C(16A)-H(16A)...Cg(1) มีค่า 2.82 องศา ส่วนไฮโดรเจนอะตอมของสาย
25 โซ่อัลเคน จะสร้างแรงยึดเหนี่ยวพันธะกับ วงฟีนิลในระนาบ c ดังนี้ C(16A)-H(16A)...Cg(4) มีค่า 2.97
องศา ดังนั้นการเกิด โครงสร้างทางซูปราโมเลคิวลาร์ในสารที่โอบีพีพี TOBPP จะเกิดอันตรกิริยาทั้ง
ภายในและระหว่างโมเลกุล แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของ ที่โอบีพีพี TOBPP มีความเสถียรมาก

สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์ /

เคมีอินทรีย์

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง ✓

พอร์ไฟรินเป็นสารอินทรีย์มหโมเลกุลที่พบในธรรมชาติ ซึ่งมีบทบาทสำคัญมากของสิ่งมีชีวิตและเป็นองค์ประกอบสำคัญต่างๆ เช่น ฮีม พบในฮีโมโกลบินของสัตว์ กลอโรฟิลล์พบในพืช และวิตามินบี12 เป็นต้น คุณสมบัติที่น่าสนใจของพอร์ไฟรินและอนุพันธ์มีความพิเศษตรงที่มีพันธะเดี่ยวสลับพันธะคู่เชื่อมต่อกันครบวงพอร์ไฟริน และเนื่องจากอันตรกิริยาเป็นแบบ π - π ระหว่างโมเลกุล จึงทำให้สามารถจัดเรียงตัวในลักษณะ stack มีผลทำให้เกิดการกระโดดของอิเล็กตรอนข้ามไปมาได้ จึงทำให้สามารถเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าในโมเลกุลได้ พอร์ไฟรินได้ถูกนำมาใช้ในเรื่องการศึกษาต่างๆ และพบการประยุกต์ใช้ เช่น photosensitizers ในการรักษาด้วยแสงจำเพาะ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกนำไปเป็นเซ็นเซอร์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โมเลกุล เป็นต้น

ในรูปแบบที่ดีของสารประกอบพอร์ไฟริน โดยมีรูปแบบเฉพาะของหมู่แทนที่ ส่วนใหญ่การศึกษาอย่างกว้างขวางในกลุ่มของพอร์ไฟรินที่ถูกครอบคลุมสังเคราะห์แบบสมมาตร 5,10,15,20-tetraarylporphyrins เหมือนกับทีพีพี 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP) (A_4 -type porphyrin) เนื่องจากการใช้งานของทั้งสองมีศักยภาพในการเป็นวัสดุทางเคมีได้เหมือนกัน ซึ่งสารประกอบเตตระฟีนิลพอร์ไฟริน (TPP) สามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายวิธี ได้แก่ พอร์ไฟรินที่ถูกสังเคราะห์ครั้งแรกโดยการรวมตัวของเบนซัลดีไฮด์ (benzaldehyde) กับไพโรล (pyrrole) ใน pyridine ที่อุณหภูมิสูงโดยวิธีของ โรเทอร์มันด์ Rothmund ต่อมา แอดเลอร์ Adler ได้พัฒนาวิธีการนี้โดยใช้กรดโพรพิโอนิก (propionic acid) หรือกรดอะซิติก (acetic acid) เป็นตัวทำละลาย และได้พัฒนาวิธีการใหม่อีกโดย Lindsey ที่ใช้ BF_3 etherate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ porphyrinogen และถูกออกซิไดซ์เป็นพอร์ไฟริน ด้วยสารดีดีคว DDQ แม้ว่าการปรับปรุงบางส่วนได้รับการรายงานในการสังเคราะห์ของ มีโซ เตตระเอริลพอร์ไฟริน meso-tetraarylporphyrins แต่อัตราผลตอบแทนที่ได้ต่ำและยังคงความบริสุทธิ์บางส่วนที่มีปัญหา ดังนั้นในสิ่งประดิษฐ์นี้ได้ทำการสังเคราะห์เตตระกิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน หรือทีโอบีพีพี TOBPP (tetrakis (4-butyloxyphenyl) porphyrin) ซึ่งเป็นสารประกอบใหม่ โดยการปรับปรุงการสังเคราะห์พอร์ไฟรินด้วยวิธีของแอดเลอร์ Longo ศึกษาโครงสร้างของสารด้วยเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance, 1H ^{13}C NMR) เทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (Infrared spectroscopy, IR) แมสสเปกโตรเมตรี (MS) การวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนด้วยเทคนิค CHN Analysis และศึกษาเสถียรภาพทางอุณหภูมิของสาร ด้วยเทคนิคเทอร์มอลกราวิเมตริก อนุบาลิซิส ที่จีเอ Thermogravimetric analysis (TGA) และศึกษาโครงสร้างของสารด้วยเทคนิคซิงเกิล คริสทอล เอ็กซ์เรย์ คริสทอล โลกราฟี Single crystal X-ray crystallography

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์/

การประดิษฐ์นี้มุ่งเน้นถึงวิธีการสังเคราะห์เตตระคีส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน หรือ ทีโอบีพีพี TOBPP (tetrakis (4-butyloxyphenyl) porphyrin) ซึ่งเป็นพอร์ไฟรินประเภทสายยาว และตรวจสอบและศึกษาคุณสมบัติของสาร เพื่อนำมาประยุกต์ใช้พัฒนางานทางด้านสีย้อมเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่ง

5 จะต้องมีการบวนการเคลือบบนผิวของกระจกนำไฟฟ้า

โดยแบ่งการทดลองเป็น 2 ขั้นตอน ประกอบด้วยขั้นตอนแรก เป็นกระบวนการสังเคราะห์เตตระคีส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน หรือ ทีโอบีพีพี TOBPP ขั้นตอนที่สองทำการตรวจสอบโครงสร้างของสาร พอร์ไฟริน ศึกษาสมบัติของสาร ด้วยเทคนิคทางเคมีต่างๆ ศึกษาโครงสร้างผลึก การจัดเรียงโครงสร้างของ ทีโอบีพีพี TOBPP

10 ขั้นตอนที่หนึ่ง การสังเคราะห์เตตระคีส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน หรือ ทีโอบีพีพี TOBPP ซึ่งจะประยุกต์ใช้วิธีการสังเคราะห์ตามวิธีของ แอดเลอร์ ลองโก Adler Longo โดยทำการรีฟลักซ์กับกรด โพรพิโอนิก (propionic acid) จำนวน 40 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร เติมไพโรล (pyrrole) จำนวน 1 มิลลิลิตร (14.3 มิลลิโมลาร์) ลงไป โดยมีแมกเนติกบาร์ช่วยให้สารผสมกันดี ให้ความร้อนที่ อุณหภูมิ 383 เคลวิน เป็นเวลา 15 นาทีแล้ว จากนั้นค่อยๆเติมบิวทิลออกซีเบนซัลดีไฮด์ (butyloxybenzaldehyde) 14.3 มิลลิโมลาร์ โดยใช้หลอดหยด ทำการรีฟลักซ์ในชุดรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ให้ความร้อนโดยใช้น้ำมันพาราฟิน จำนวน 400 มิลลิลิตร แสดงการสังเคราะห์ตามปฏิกิริยา

15 คังรูปที่ 2 จากนั้นเมื่อทำการรีฟลักซ์ครบตามเวลาปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ให้นำที่เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเติมเอทานอล จำนวน 40 มิลลิลิตร ลงไป แล้วนำไปแช่ในตู้เย็นเป็นเวลา 1 คืน จากนั้นทำการกรองผลึก พอร์ไฟรินด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โคร มาโทกราฟี (column chromatography) ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน และไดคลอโรมีเทน (hexane: dichloromethane) ในแบบปรับขั้วของสารละลาย ระเหยตัวทำละลายออกในระบบสุญญากาศ จะได้ ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงของพอร์ไฟริน และทำการตรวจสอบโครงสร้างของสารพอร์ไฟรินและอนุพันธ์ที่

20 สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance, ^1H ^{13}C NMR) โดยใช้คลอโรฟอร์ม- d_3 เป็นตัวทำละลาย เทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (Infrared spectroscopy, IR) เทคนิควิเคราะห์หาปริมาณอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน และ ไนโตรเจน (The elemental analysis) และ เทคนิคแมส สเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry, MS) และ การศึกษาเสถียรภาพทางอุณหภูมิของสาร ด้วย เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก อานาไลซิส ที่ชื่อ Thermogravimetric analysis (TGA) โดยจะทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 298 ถึง 900 เคลวิน ภายใต้บรรยากาศ

25 ในโตรเจน

ขั้นตอนที่สาม การวิเคราะห์ด้วย เทคนิคซิงเกิล คริสทอล เอ็กซ์เรย์ คริสทอล โลกราฟี Single crystal X-ray crystallography สารประกอบที่โอบีพีพี TOBPP ที่สังเคราะห์ได้นั้น นอกจากจะพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ ที่กล่าวมาแล้ว ผู้วิจัยพยายามเตรียมผลึกเดี่ยว (single crystals) เพื่อศึกษาหาโครงสร้างที่ถูกต้องด้วย เทคนิคซิงเกิล คริสทอล เอ็กซ์เรย์ คริสทอล โลกราฟี single crystal X-ray crystallography ซึ่งจะต้องหา

5 สภาพที่เหมาะสมในการเลี้ยงผลึกเดี่ยวคือ ตกผลึกในสารละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนกับเฮกเซน ที่อุณหภูมิห้อง และได้ผลึกเดี่ยวที่เหมาะสมในการนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าว

กรรมวิธีการประดิษฐ์ดังกล่าวข้างต้นมีข้อดี คือสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการได้โดยไม่เกิดผลิตภัณฑ์อื่นๆ ขั้นตอนการสังเคราะห์ไม่ซับซ้อน ซึ่งสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นคือ ปริมาณสารละลายที่ใช้ค่อนข้างน้อย และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่นาน เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและอุณหภูมิที่ใช้ 383 เคลวิน

10 สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย ไม่รุนแรง สามารถตกผลึกในสารละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) กับเฮกเซน (hexane) ให้ผลึกเดี่ยวที่ดีได้

ตามที่กล่าวไว้อย่างละเอียดในการเปิดเผยกรรมวิธี โดยสมบูรณ์ สามารถสังเคราะห์เตตระคิส (4-บิวทิลออกซีพีนิล) พอร์ไฟริน หรือ ทีโอบีพีพี TOBPP เป็นดังนี้

เตตระคิส (4-บิวทิลออกซีพีนิล) พอร์ไฟริน หรือทีโอบีพีพี TOBPP มีลักษณะเป็นผลึกสีม่วง และมีผลผลิตเท่ากับร้อยละ 5 (0.11 กรัม) ผลจากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของสารได้ดังนี้ เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (¹H-NMR) (400 MHz, CDCl₃): พีคที่บ่งชี้ถึงโครงสร้างปรากฏที่ 8.86 (8H, Pyrrole, β-H), 8.10 (8H, Phenyl, o-H), 7.29 (8H, Phenyl, m-H), 4.24 (-OCH₂), 1.98 (-OCH₂CH₂), 1.29 (-CH₂CH₂), 0.92 (-CH₃) เทคนิคคาร์บอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (¹³C-NMR) (100 MHz, CDCl₃): พีคที่บ่งชี้ถึงโครงสร้างปรากฏที่ 159.12, 135.50, 134.64, 130.89, 128.75, 119.77, 112.87, 68.17, 31.60, 19.37, 13.78 ppm เทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (IR) (KBr): พีคที่บ่งชี้ถึงโครงสร้างปรากฏที่ 3318, 2929, 2868, 1605, 1507, 1244, 1173, 965, 800 cm⁻¹ เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ Elemental analysis; ค่าที่ได้จากคำนวณ (%) C₆₀H₆₂N₄O₄ (มวลโมเลกุล 903.16): C 79.79, H 6.92, N 6.20; ค่าที่ได้จากการทดลอง C 79.44, H 6.55, N 5.83 เทคนิคแมส สเปกโตรเมตรี Mass m/z (ESI): ค่าที่ได้จากการทดลอง 904.16 [M+H]⁺ การศึกษาคุณสมบัติด้วย เทคนิคเทอร์โมลกราวิเมตริก อนุาไลซิส ที่

15

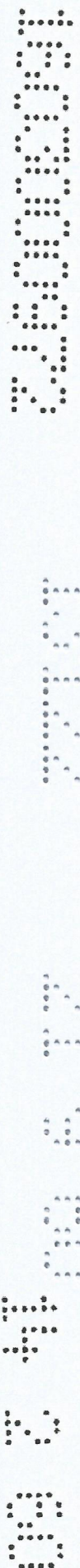
20

25

จีเอ Thermal gravimetric analysis (TGA) พบว่าค่าการสลายตัวของทีโอบีพีพี TOBPP เท่ากับ 688 องศาเซลวิน ให้ค่าการสลายตัวที่สูงทำให้สารประกอบทีโอบีพีพี TOBPP มีความเสถียรมาก

จากการวิเคราะห์ด้วย เทคนิคซิงเกิล คริสทอล เอ็กซ์เรย์ คริสทอล โลกราฟี Single crystal X-ray crystallography สารประกอบทีโอบีพีพี TOBPP ที่สังเคราะห์ได้นั้น โดยการตกผลึกด้วยสารละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) กับเฮกเซน (hexane) ในอัตราส่วน 1:1 สำหรับโครงสร้างของทีโอบีพีพี TOBPP ที่ถูกตรวจสอบด้วยเครื่องมืออิงผลึกเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 296 องศาเซลวิน โดยผลที่ได้จากการศึกษาทางด้านผลึกเดียวนั้นพบว่าทีโอบีพีพี TOBPP มีสูตรโครงสร้างแสดงโครงสร้างดังรูปที่ 1

30



จากโครงสร้างสามารถสรุปความยาวพันธะและมุมพันธะที่สำคัญในตารางที่ 1 และสามารถบอกอันตรกิริยา
แรงยึดเหนี่ยวของ ทีโอบีพีที TOBPP ในตารางที่ 2 และแสดงข้อมูลการวิเคราะห์ผลึกตารางที่ 3 จากข้อมูล
การวิเคราะห์หาโครงสร้างพบว่า ทีโอบีพีที TOBPP ผลึกที่ได้จำแนกอยู่ในกลุ่ม ไตรคลินิก-พี-1
5 เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องยิงผลึกเดี่ยว พบว่า โครงสร้างของวงทีโอบีพีที TOBPP มีความเป็น
ระนาบที่สูง แต่มีการบิดเบี้ยวของอะตอมที่อยู่ปลายสายโซ่คาร์บอน ทำให้มุมของวงไพโรลภายในวงทำมุม
กันคือ C(4)-N(1)-C(1) กับ C(6)-N(2)-C(9)) 5.50 องศา การเชื่อมต่อกันของโมเลกุลภายในวงทีโอบี
พีที TOBPP มีความแข็งแรงมากของโครงสร้างนี้ โดยจะสร้างพันธะไฮโดรเจนของ N(2)-H(2)...N(1)) มีค่า
2.36 องศา นอกจากนี้สามารถพบอันตรกิริยาระหว่างวง TOBPP แบบ C-H... π ที่อยู่บนระนาบ bc โดย
10 ไฮโดรเจนอะตอมของสายโซ่อัลเคน จะสร้างแรงยึดเหนี่ยวพันธะกับวงไพโรลในระนาบ b ดังนี้
C(25)-H(25)...Cg(2) มีค่า 2.80 องศา C(28)-H(28B)...Cg(1) มีค่า 2.87 องศา และ C(16A)-
H(16A)...Cg(1) มีค่า 2.82 องศา ส่วนไฮโดรเจนอะตอมของสายโซ่อัลเคน จะสร้างแรงยึดเหนี่ยวพันธะ
กับวงฟีนิลในระนาบ c ดังนี้ C(16A)-H(16A)...Cg(4) มีค่า 2.97 องศา แสดงได้ดังรูปที่ 3 และยังสามารถพบอันตรกิริยาแบบ π ... π ในระนาบ ac เนื่องจากมีการบงบังของสายโซ่อัลเคน เมื่อลบสาย
15 โซ่อัลเคนของพอร์ไฟริน จะแสดงให้เห็นว่าอาจมี π ... π interaction เกิดขึ้น แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4 ดังนั้น
การเกิดโครงสร้างทางซูปราโมเลคิวลาร์ในสาร TOBPP จะเกิดอันตรกิริยาทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล
แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของ TOBPP มีความเสถียรมาก

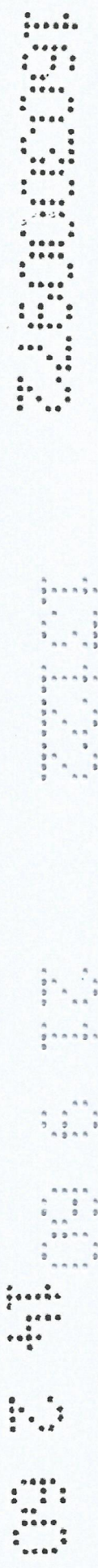
ตารางที่ 1 ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (°) สำหรับสารเตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน

ความยาวพันธะ (Å)			
N(1)–C(1)	1.373(2)	N(2)–C(6)	1.373(2)
N(1)–C(4)	1.373(2)	N(2)–C(9)	1.368(2)
มุมพันธะ (°)			
C(4)–N(1)–C(1)	106.10(14)	C(6)–N(2)–H(2)	125.04
C(6)–N(2)–C(9)	109.90(14)	C(9)–N(2)–H(2)	125.06

ตารางที่ 2 อันตรกิริยาของภายใน โมเลกุลและระหว่างโมเลกุลของสารเตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน (Å, °)

ผู้ให้ – ผู้รับ (Donor–H...Acceptor)	D–H (Å)			
	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
N(2)–H(2)...N(1)	0.86	2.36	2.904(2)	121
N(2)–H(2)...N(1) ⁱ	0.86	2.39	2.925(2)	121
อันตรกิริยา (CH... π interaction)		H...Cg (Å)	X...Cg (Å)	X–H...Cg (°)
C(25)–H(25)...Cg(2)		2.80	3.635(2)	150
C(28)–H(28B)...Cg(1)		2.87	3.672(3)	141
C(16A)–H(16A)...Cg(4)		2.97	3.93(2)	176
C(16A)–H(16A)...Cg(1)		2.82	3.68(2)	147

รหัสระบบ (Symmetry code): (i) -x, -y+1, -z+2



ตารางที่ 3 ข้อมูลของผลึก (crystal data) และรายละเอียดของ structure refinement สำหรับสารเตตระทริส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน

ข้อมูลของผลึก

	สารประกอบ (Compound)	เตตระทริส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน Tetrakis(4-butyloxyphenyl)porphyrin
5	รหัสที่แสดง (Identification code)	TOBPP
	สี (Color)	ม่วง (Purple)
	สูตรอย่างง่าย (Empirical formula)	$C_{60}H_{62}N_4O_4$
	น้ำหนักโมเลกุล (Formula weight)	903.16
10	อุณหภูมิ (Temperature/K)	296(2)
	ระบบผลึก (Crystal system)	ไตรคลินิก (triclinic)
	สเปซกรุ๊ป (Space group)	P $\bar{1}$ (P-1)
	a/Å	10.8525(4)
	b/Å	11.5883(5)
15	c/Å	11.8793(5)
	α /°	103.2870(13)

คำอธิบายรูปเขียนโดยย่อ

รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของ TOBPP

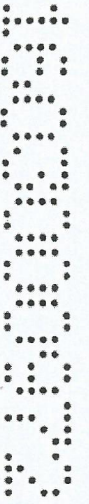
รูปที่ 2 แสดงการสังเคราะห์ TOBPP

รูปที่ 3 แสดง C-H... π interactions ของ TOBPP 5 ในระนาบ *bc*

5 รูปที่ 4 การจัดเรียงตัวของ TOBPP 5 ในระนาบ *ac* แสดงการเกิดอันตรกิริยา π ... π interactions เมื่อลบสายโซ่อัลเคน

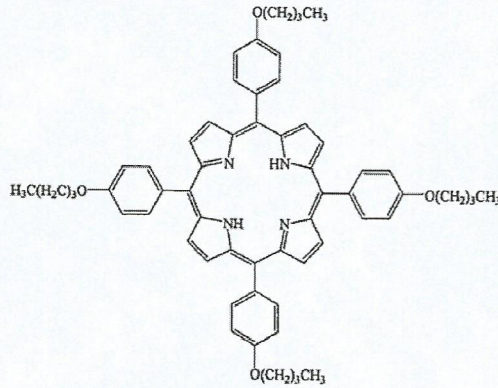
วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

ดังได้กล่าวไว้แล้วโดยละเอียดในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

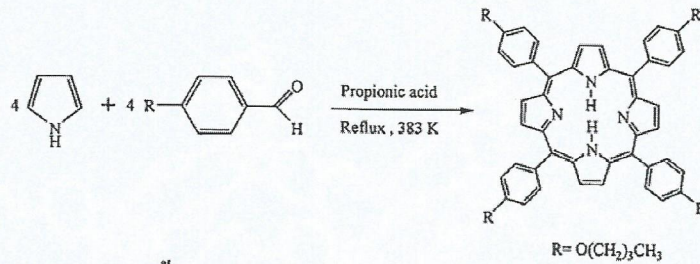


ข้อถ้อยสิทธิ

1. สารเตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน หรือทีโอบีพีพี TOBPP (tetrakis(4-butyloxyphenyl) porphyrin) ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น การเชื่อมต่อด้วยพันธะเคมีระหว่างวงไพโรลและกลุ่มอัลดีไฮด์ชนิด บิวทิลออกซีฟีนิล ดังแสดง

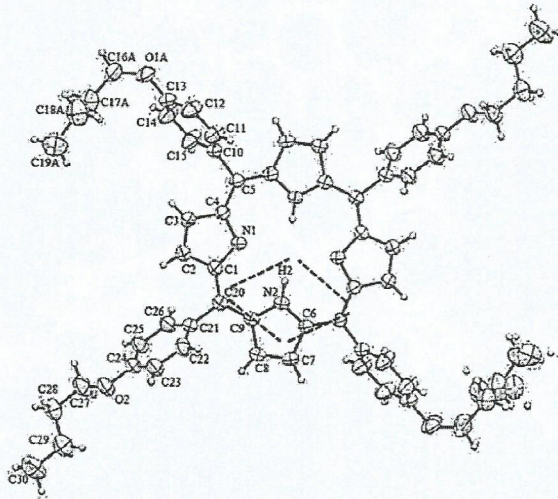


- 5 2. กรรมวิธีการสังเคราะห์สารเตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน ตามการประดิษฐ์ เพื่อประยุกต์ใช้พัฒนางานทางด้านสีซ่อมเซลล์แสงอาทิตย์ มีขั้นตอนดังนี้
- ก. ทำการรีฟลักซ์กับกรดโพรพิก (propionic acid) จำนวน 40 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร
- ข. เติมไพโรล (pyrrole) จำนวน 1 มิลลิลิตร (14.3 มิลลิโมลาร์) ลงไป โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 383 เคลวิน เป็นเวลา 15 นาทีแล้ว
- 10 ค. จากนั้นค่อยๆเติมสารประกอบอัลดีไฮด์ (aldehyde) จำนวน 14.3 มิลลิโมลาร์ เติม 4-บิวทิลออกซีเบนซาลดีไฮด์ (4-butyloxybenzaldehyde) ทำการให้ความร้อนด้วยการรีฟลักซ์ เป็นเวลา 2 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์

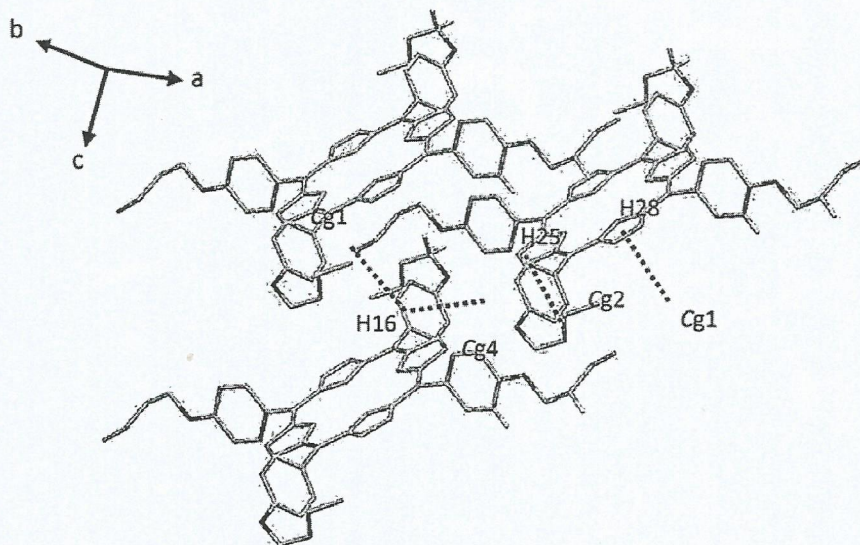


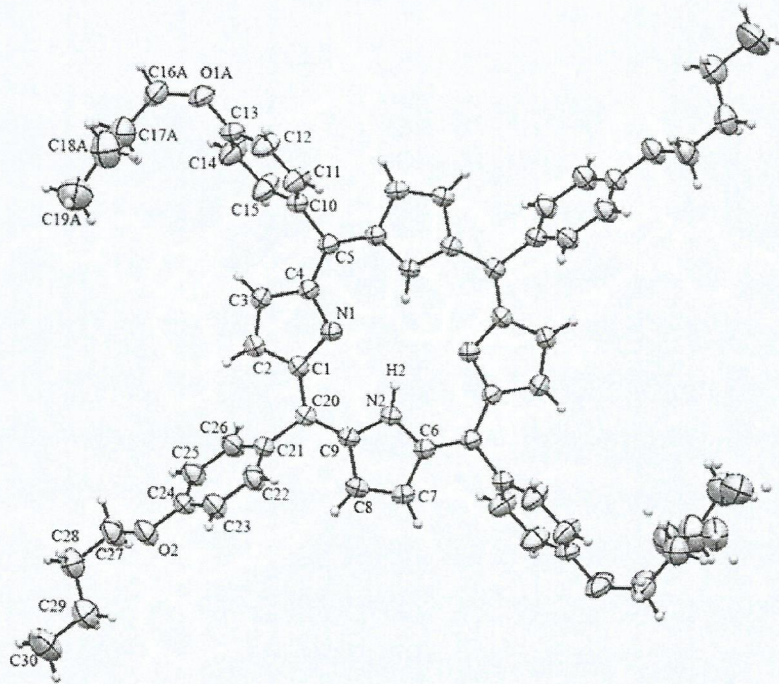
- 15 ง. ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเติมเมทานอล จำนวน 40 มิลลิลิตร ลงไป แล้วนำไปแช่ในตู้เย็นเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองผลึกพอร์ไฟรินด้วยระบบสุญญากาศ
- จ. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography) ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน และ ไดคลอโรมีเทน (hexane: dichloromethane) ในแบบปรับหัวของสารละลายระเหยตัวทำละลายออกในระบบสุญญากาศ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีม่วงของพอร์ไฟริน

3. สารสังเคราะห์เตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล)พอร์ไพร์ริน ตามข้อถ้อยสิทธิ 1 หรือ 2 ที่ซึ่ง โครงสร้างผลึก โมเลกุลของ TOBPP ที่ถูกตรวจสอบด้วยเครื่องมือรังสีเอกซ์เดี่ยว ที่อุณหภูมิ 296 องศาเซลวิน โดยผลที่ได้จากการศึกษาทางด้านผลึกเดี่ยวนั้นพบว่า TOBPP มีสูตร โครงสร้างดังนี้ $C_{60}H_{62}N_4O_4$ ผลึกที่ได้ จำแนกอยู่ในกลุ่ม triclinic P-1 มีโครงสร้างผลึกดังนี้

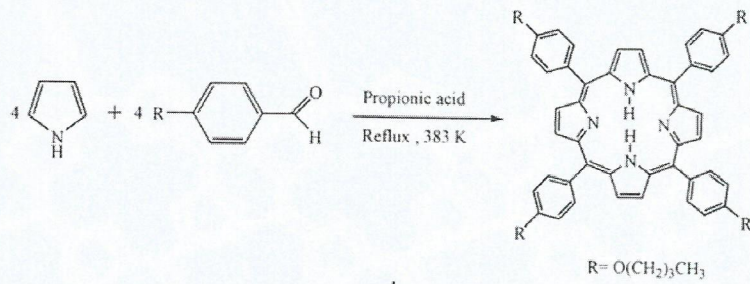


- 5 4. สารสังเคราะห์เตตระคิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล)พอร์ไพร์ริน ตามข้อถ้อยสิทธิ 1 หรือ 2 ที่ซึ่ง การ เชื่อมต่อกันของ โมเลกุลภายในวง TOBPP มีความแข็งแรงมากของ โครงสร้างนี้ โดยจะสร้างพันธะ ไฮโดรเจนของ $N(2)-H(2) \cdots N(1)$ มีค่า 2.36 อังสตรอม และสามารถพบอันตรกิริยาระหว่างวง TOBPP แบบ $C-H \cdots \pi$ ที่อยู่บนระนาบ bc โดยไฮโดรเจนอะตอมของสายโซ่อัลเคน จะสร้างแรงยึดเหนี่ยวพันธะกับ วงไพโรลในระนาบ b ดังนี้ $C(25)-H(25) \cdots Cg(2)$ มีค่า 2.80 อังสตรอม $C(28)-H(28B) \cdots Cg(1)$ มีค่า 2.87 อังสตรอม และ $C(16A)-H(16A) \cdots Cg(1)$ มีค่า 2.82 อังสตรอม ส่วนไฮโดรเจนอะตอมของสายโซ่อัลเคน จะ สร้างแรงยึดเหนี่ยวพันธะกับวงฟีนิลในระนาบ c ดังนี้ $C(16A)-H(16A) \cdots Cg(4)$ มีค่า 2.97 อังสตรอม

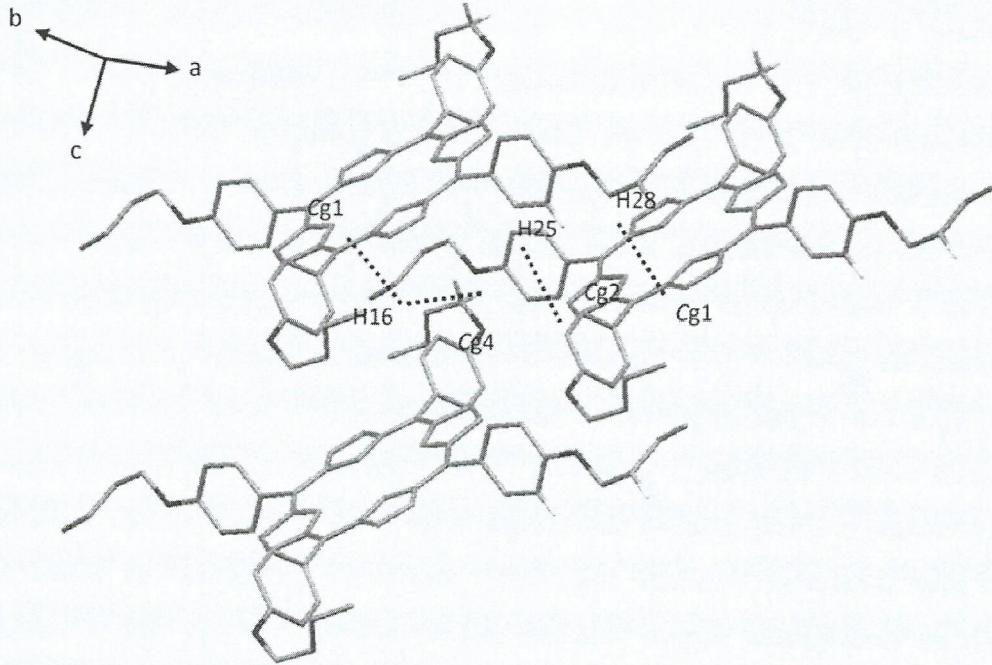




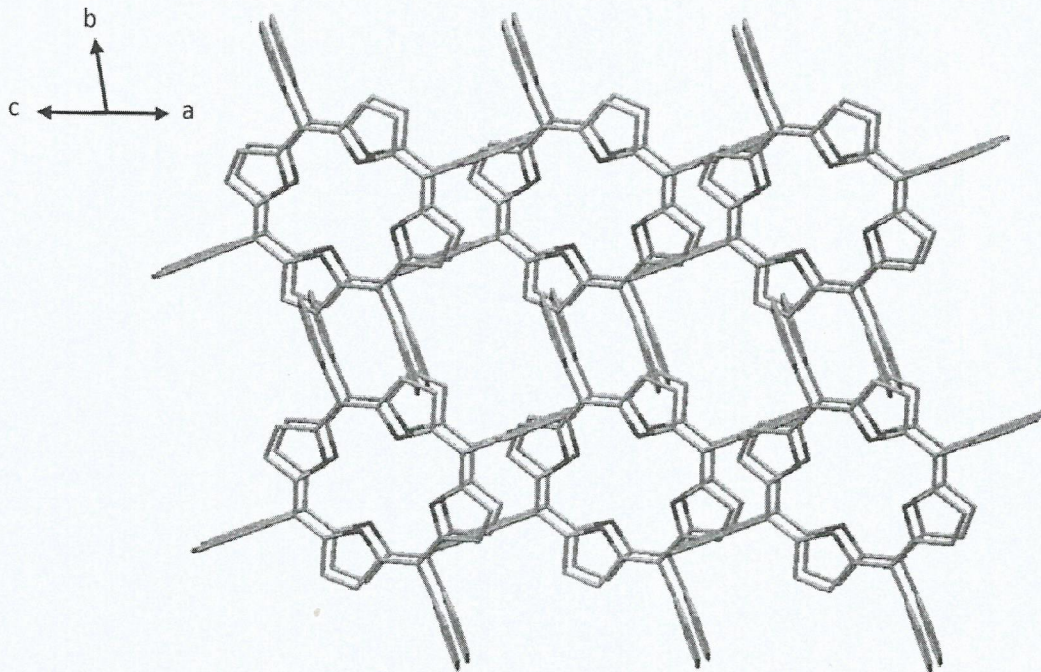
รูปที่ 1



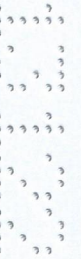
รูปที่ 2



รูปที่ 3



รูปที่ 4



บทสรุปการประดิษฐ์

กรรมวิธีการสังเคราะห์เตตระกิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน ให้ได้ผลผลิตที่ดี ประกอบด้วยปฏิกิริยาที่เกิดจาก สารบิวทิลออกซีเบนซัลดีไฮด์ (butyloxybenzaldehyde) ทำปฏิกิริยากับไพโรล (pyrrole) ในกรดโพรไพโอนิก (propionic acid) ในสถานะที่ให้ความร้อนด้วยการรีฟลักซ์ในตัวทำละลายกรดโพรพิโอนิก (propionic acid) ที่อุณหภูมิ 383 เคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และสามารถได้พิกซ์เจกต์กึ่งผลึกและศึกษาสมบัติของสาร โดยเทคนิค ทางเคมี และ เทคนิคเทอร์มอลกราฟิเมตริก อนุาไลซิส ทีจีเอ Thermogravimetric analysis (TGA) และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคซิงเกิล คริสตัล เอ็กซ์เรย์ คริสตัลโลยี Single crystal X-ray crystallography ของสารประกอบ ทีโอบีพีที TOBPP โดยการตกผลึกด้วยสารละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) กับเฮกเซน (hexane) ในอัตราส่วน 1:1 โดยผลที่ได้จากการศึกษาทางด้านผลึกเดียนั้นพบว่าทีโอบีพีที TOBPP ให้โครงสร้างสำเร็จตามที่คาดหวัง และสามารถบอกข้อมูลการวิเคราะห์ผลึกของโครงสร้าง ความยาวพันธะ มุมพันธะที่สำคัญ และสามารถบอกอันตรกิริยาแรงยึดเหนี่ยวของ ทีโอบีพีที TOBPP ได้ จากข้อมูลทั้งหมดจะได้ว่าสารเตตระกิส (4-บิวทิลออกซีฟีนิล) พอร์ไฟริน หรือ ทีโอบีพีที TOBPP มีความแข็งแรง และมีความเสถียรมาก เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยเฉพาะในกระบวนการเคลือบ ITO (เป็นสีย้อมเซลล์แสงอาทิตย์)



กรมทรัพย์สินทางปัญญา กระทรวงพาณิชย์

0. สังกัด...
ของ... 17109-025536

ศูนย์ทรัพย์สินทางปัญญา
เลขรับ... 00579
วันที่ 21 พ.ย. 2560
เวลา 16.00



ที่ พณ 0706.1/17109-025536

กองสิทธิบัตร กรมทรัพย์สินทางปัญญา
563 ถนนนนทบุรี
ต.บางกระสอ อ.เมืองนนทบุรี
จ.นนทบุรี 11000

14 พฤศจิกายน 2560

เรื่อง ส่งหนังสือสำคัญการจดทะเบียนอนุสิทธิบัตร

เรียน อธิการบดีมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

99 หมู่ที่ ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

- สิ่งที่ส่งมาด้วย
1. หนังสือสำคัญการจดทะเบียน 1 ฉบับ
 2. ตารางอัตราค่าธรรมเนียมรายปี 1 ฉบับ

โดยหนังสือนี้กองสิทธิบัตร ได้ส่งหนังสือสำคัญการจดทะเบียนสิทธิบัตร เลขที่ 13122 ตามสิ่งที่ส่งมาด้วย และขอเรียนให้ทราบว่า ท่านมีหน้าที่ตามกฎหมายที่จะต้องชำระค่าธรรมเนียมรายปีทุกปี เริ่มต้นปีที่ 5 ของอายุสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ซึ่งนับแต่วันยื่นคำขอเป็นต้นไปตามบัญชีอัตราค่าธรรมเนียมที่กำหนดโดยกฎกระทรวงด้านหลังหนังสือนี้

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

ขอแสดงความนับถือ

(นางอัจฉรา สนเทห์)

นักวิชาการพาณิชย์ชำนาญการ

กลุ่มหนังสือสำคัญและกำกับการจดทะเบียน

โทร. 0-2547-4639

โทรสาร. 0-2547-4639

หมายเหตุ : ขอให้ท่านตรวจสอบความถูกต้องของข้อมูลที่อยู่ในหนังสือสำคัญที่ส่งมานี้ หากพบว่ามีกรพิมพ์ผิดในส่วใด ขอได้โปรดติดต่อกลุ่มหนังสือสำคัญฯ โดยด่วน

1100 โทรสาร 0-2547-4639

รองศาสตราจารย์ ดร.เจียรนัย เล็กอุทัย
ผู้อำนวยการ
21 11 60

ข้อควรรู้ที่สำคัญสำหรับผู้ทรงสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร การชำระค่าธรรมเนียมรายปี

ผู้ทรงสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร มีหน้าที่ที่จะต้องดำเนินการเพื่อยื่นขอชำระสิทธิในสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร นั้น ตามกฎหมาย ซึ่งกำหนดให้มีการชำระค่าธรรมเนียมรายปี เริ่มตั้งแต่ปีที่ 5 ของอายุสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และต้องชำระภายใน 60 วันนับแต่วันเริ่มต้นระยะเวลาของ ปีที่ 5 และของทุก ๆ ปีต่อไป หากไม่ชำระภายใน กำหนดเวลาข้างต้น ต้องเสียค่าธรรมเนียมเพิ่มร้อยละ 30 โดยต้องชำระค่าธรรมเนียมรายปีพร้อมทั้งค่าธรรมเนียม เพิ่มภายในหนึ่งร้อยยี่สิบวัน นับแต่วันสิ้นกำหนดเวลาชำระ

เมื่อกำหนดเวลาอีก 120 วันแล้ว ถ้ายังไม่ชำระค่าธรรมเนียมรายปีและค่าธรรมเนียมเพิ่ม ถือว่า สิ้นอายุการคุ้มครอง และจะถูกเพิกถอนสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนั้น

ตัวอย่างการนับวันชำระค่าธรรมเนียมรายปี

การนับระยะเวลาชำระค่าธรรมเนียมรายปี ให้นับตั้งแต่วันที่ยื่นคำขอ เช่น ยื่นคำขอไว้เมื่อวันที่ 20 เมษายน 2550 จะต้องชำระค่าธรรมเนียมรายปีตั้งแต่วันที่เริ่มต้นของปีที่ 5 คือ เริ่มชำระวันที่ 20 เมษายน 2554 และของปีต่อ ๆ ไปจนครบกำหนดอายุการคุ้มครอง โดยวันสุดท้ายของการชำระภายใน 60 วันคือ 19 มิถุนายน 2554 หากไม่ชำระในช่วงแรก จะต้องเสียค่าธรรมเนียมเพิ่มร้อยละ 30 ของยอดที่ต้องชำระ และจะต้องชำระ ภายใน 120 วัน คือภายในวันที่ 17 กันยายน 2554

ตารางอัตราค่าธรรมเนียมรายปี

ปีที่	สิทธิบัตร (ประดิษฐ์)	สิทธิบัตร (ออกแบบ)	อนุสิทธิบัตร	ปีที่	สิทธิบัตร (ประดิษฐ์)	สิทธิบัตร (ออกแบบ)	อนุสิทธิบัตร
5	1000	500	750	13	8200		
6	1200	650	1500	14	10000		
7	1600	950	เมื่อครบ	15	12000		
8	2200	1400	อายุปีที่ 6	16	14200		
9	3000	2000	แล้ว	17	16600		
10	4000	2750	สามารถ	18	19200		
11	5200		ต่ออายุได้	19	22000		
12	6600		2 ครั้ง	20	25000		
ชำระคราว เดียว		7500	2000	ชำระคราว เดียว	140000		

การต่ออายุอนุสิทธิบัตร ครั้งที่ 1 (สำหรับ ปีที่ 7-8) 6000 บาท

การต่ออายุอนุสิทธิบัตร ครั้งที่ 2 (สำหรับ ปีที่ 9-10) 9000 บาท