

การสังเคราะห์และการคำนวณทางเคมีควอนตัมของเซนเซอร์เคมี  
แบบฟลูออเรสเซนต์สำหรับตรวจไอออนโลหะโดยใช้อนุพันธ์ในกลุ่มของ

DITHIENO[3,2-b;2'3'-d]PYRROLE (DTP)

SYNTHESIS AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF  
FLUORESCENT CHEMOSENSOR FOR METAL ION DETECTION  
USING DITHIENO[3,2-b;2'3'-d]PYRROLE (DTP) DERIVATIVE



๓๑๗  
ป ๔๑๒ ก  
๒๕๕๗

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 132335  
วัน,เดือน,ปี 17 ก.ค. 2557

b. 12617520  
i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF  
FLUORESCENT CHEMOSENSOR FOR METAL ION DETECTION  
USING DITHIENO[3,2-b;2'3'-d]PYRROLE (DTP) DERIVATIVE



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2014

KMITL-2014-NT-M-001-005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2014**

**COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และการคำนวณทางเคมีควอนตัมของเซนเซอร์เคมีแบบฟลูออเรสเซนต์สำหรับตรวจไอออนโลหะโดยใช้อนุพันธ์ในกลุ่มของ Dithieno [3,2-b;2'3'-d]pyrrole (DTP)  
Thesis Title Synthesis and Quantum Chemical Calculation of Fluorescent Chemosensor for Metals Ion Detection using Dithieno[3,2-b;2'3'-d]pyrrole (DTP) Derivative  
นักศึกษา นางสาวปวรวรรณ ธนากิจ  
รหัสประจำตัว 54670257  
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต  
สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.ดารินี พรหมโยธิน  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.สิริพัฒน์ ประโทนเทพ  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2014-NT-M-001-005

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.ทุติยาภรณ์ ทิววงศ์	ทิววงศ์	
ดร.ดารินี พรหมโยธิน	พรหมโยธิน	
ดร.สิริพัฒน์ ประโทนเทพ	ประโทนเทพ	
ดร.ปิติพร ถนอมงาม	ถนอมงาม	
ดร.ทรงวุฒิ สุรมิตร	สุรมิตร	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันศุกร์ที่ 23 พฤษภาคม พ.ศ. 2557 เวลา 09:00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารวิจัยนาโนเทคโนโลยีสิรินธร ชั้น 1 ห้องประชุมนาโน

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว

  
(ศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว)

คณบดี

วันที่...27.....เดือน...พฤษภาคม.....พ.ศ. 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์และการคำนวณทางเคมีควอนตัมของ  
เซนเซอร์เคมีแบบฟลูออเรสเซนซ์สำหรับตรวจไอออน  
โลหะโดยใช้อนุพันธ์ในกลุ่มของ Dithieno[3,2-b;2',3'-d]  
pyrrole (DTP)

นักศึกษา

ปวรวรรณ ชนากิจ

รหัสนักศึกษา

54670257

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2014

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.ดารินี พรหมโยธิน

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาและออกแบบโครงสร้างฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออน  
ของโลหะ โดยใช้อนุพันธ์ของ Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) เป็นส่วนฟลูออโรฟอร์และ  
ไซยาโนอะซิติกแอซิกเป็นส่วนไอโอโนฟอร์ มีการเชื่อมด้วยวงอะโรมาติกเพื่อให้เป็นส่วนถ่ายเท  
อิเล็กตรอนภายในโครงสร้าง การสังเคราะห์เซนเซอร์โมเลกุลด้วยปฏิกิริยา Buchwald-Hatwig,  
bromination, Suzuki coupling และ Knoevenagel และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างด้วย  
เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโทรสโกปีและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย  
เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จากนั้นทำการศึกษาผลการทดสอบการตอบสนองทางการดูดกลืน  
แสงและฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ (แมงกานีส, เหล็ก, โคบอลต์, นิกเกิล, ทองแดง,  
สังกะสี, แคดเมียม, พรอทและตะกั่ว) การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์แสดงผล  
ตอบสนองที่ดีต่อไอออนของสังกะสีและไอออนตะกั่ว แต่ให้ความจำเพาะต่อไอออนของสังกะสีที่สุด  
โดยปริมาณความเข้มข้นน้อยที่สุดในการตรวจวัดได้คือ 77.80 ไมโครกรัมต่อลิตร และในสภาวะที่มี  
ไอออนร่วม โมเลกุลเซนเซอร์สามารถตรวจวัดการมีอยู่ของไอออนสังกะสี การศึกษาโครงสร้าง  
ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์โดยคำนวณทางเคมีควอนตัมแบบ TD-DFT นำมาใช้ศึกษาตำแหน่งการเข้า  
จับของไอออนโลหะในส่วนไอโอโนฟอร์และยืนยันผลความจำเพาะต่อไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่ว

คำสำคัญ : ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์, อนุพันธ์ไดไธโอไพโรล, ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน,

เอกสารไอออนสังกะสีที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	Synthesis and Quantum Chemical Calculation of Fluorescent Chemosensor for Metal Ion Detection using Dithieno[3,2-b;2'3'-d]pyrrole (DTP) Derivative
<b>Student</b>	Prawonwan Thanakit
<b>Student ID</b>	54670257
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Nanoscience and Nanotechnology
<b>Year</b>	2014
<b>Thesis Advisor</b>	Dr. Darinee Phromyothin
<b>Thesis Coadvisor</b>	Dr. Sirapat Pratontep

### Abstract

The molecular structure and the synthesis of a fluorescence sensor for detecting metal ions were studied. The fluorescence sensor consists of Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole(DTP) moiety as a fluorophore and cyanoacetic moiety as the ionophore with aromatic moiety as a linker. The fluorescence sensor was synthesized by the Buchwald-Hatwig reaction, bromination reaction, Suzuki coupling reaction and Knoevenagel reaction. The synthesized molecules were characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and Infrared spectroscopy. Responses of the molecular sensor to various metal ion such as Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II), were examined by UV-Visible spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The fluorescence of the complexes exhibits strong responses to Zn(II) and Pb(II), with a higher specificity to Zn ions to achieve a detection limit of 77.80  $\mu\text{g/L}$ . In a mixture of competitive metal ions, the complexes still show strong, preferential response to Zn(II) ion. The electronic properties and recognition sites of fluorescence sensor were investigated using the time-dependent density function theory (TD-DFT) to confirm the preferential respond of the fluorescence sensor to Zn(II) and Pb(II).

**Keywords:** fluorescence sensor, Dithieno pyrrole derivative, TD-DFT, Zn(II) ion

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ดร.คารินี พรหมโยธิน และ ดร.สิริพัฒน์ ประโทนเทพ อาจารย์ที่ปรึกษาและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะและแนวทางการแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ตลอดงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว ที่ให้โอกาสในการเข้าเรียนที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง รวมทั้งความรู้ซึ่งนำไปสู่การทำงานวิจัยและการศึกษาในระดับปริญญาโทนี้ด้วย

ขอขอบคุณ ดร.ทรงวุฒิ สุรมิตร ที่ให้คำแนะนำและการแก้ปัญหาในงานวิจัย รวมทั้งความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยในทุกๆด้าน

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ได้ให้ข้อเสนอแนะและการแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ขึ้น รวมทั้งอาจารย์ที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี พระจอมเกล้าลาดกระบังสำหรับความรู้ คำแนะนำ และการแก้ปัญหาต่างๆในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณรุ่งโรจน์ เมฆลานนท์ ที่ให้ความช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือในวิจัยนี้

ขอขอบคุณกำลังใจจากสมาชิกใน Lab ทุกคน ขอขอบคุณพี่พัดที่สั่งสอนและแนะนำ ขอขอบคุณพี่หญิงที่คอยรับฟัง ขอขอบคุณพี่มีที่คอยช่วยเหลือตลอดมา ขอขอบคุณพี่ปาล์มที่คอยเป็นที่สาวใจดี คอยบอกกล่าวและตักเตือน ขอขอบคุณเพื่อนแบงค์ที่ทำให้ได้มีโอกาสมาเรียนที่นี่ คอยรับฟังช่วยเหลือ และเป็นเพื่อนที่ดีตลอดมา ขอขอบคุณแหม่มที่คอยช่วยเหลืองานวิจัยและเป็นเพื่อนที่น่ารัก รวมทั้งพี่น้องและเพื่อนคนอื่นๆในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีแห่งนี้ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และทำให้เกิดความทรงจำที่มีทั้งสุขและทุกข์ในช่วงหนึ่งของชีวิตขอบคุณจากใจจริง

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณมารดาและครอบครัวสำหรับความรัก ความห่วงใยและความอดทนต่อข้าพเจ้า และได้ให้โอกาสในการศึกษาอย่างเต็มที่ จนทำให้ข้าพเจ้ามีกำลังใจในการศึกษา ข้าพเจ้าขอระลึกในพระคุณและขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ปวรวรรณ ธนากิจ

21 พฤษภาคม 2557

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ii
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย .....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	3
1.3 สมมติฐานของงานวิจัย .....	3
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย .....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	4
1.6 รายละเอียดของงานวิจัย .....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ .....	7
2.1 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ (Fluorescence sensors) .....	7
2.1.1 ส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ .....	7
2.1.2 หลักการออกแบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ .....	9
2.1.3 หลักการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ .....	14
2.1.4 ทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base .....	21
2.2 สารเชิงซ้อนของโลหะ .....	22
2.3 การปนเปื้อนของไอออนโลหะในแหล่งน้ำ .....	25
2.4 โมเลกุล Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) .....	27
2.5 โมเลกุลที่มีอะตอมไนโตรเจนและออกซิเจน .....	29
2.6 การคำนวณทางคอมพิวเตอร์ของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนโลหะ .....	32
2.7 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ .....	36
2.7.1 ปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig .....	36
2.7.2 ปฏิกิริยา Suzuki Coupling .....	38
2.7.3 ปฏิกิริยา Knoevenagel .....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.8 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี .....	41
2.9 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	44
2.10 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ .....	46
2.11 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี .....	50
2.12 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโทรสโกปี .....	53
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย .....	56
3.1 การสังเคราะห์ .....	57
3.1.1 สารเคมี .....	57
3.1.2 เครื่องมือวิเคราะห์ .....	58
3.1.3 กระบวนการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A .....	59
3.2 การวิเคราะห์การตอบสนองต่อไอออนของโลหะ .....	63
3.2.1 การเตรียมความเข้มข้นของสารละลายเซนเซอร์ PY1A .....	63
3.2.2 การเตรียมความเข้มข้นของไอออนของโลหะแต่ละชนิด .....	64
3.2.3 การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ .....	67
3.2.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ .....	67
3.2.5 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-100 ไมโครโมลาร์ .....	68
3.2.6 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ต่อการเปลี่ยนแปลงของเวลา .....	69
3.2.7 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนผสมของไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่นๆ ที่ความเข้มข้น 50 ไมโครโมลาร์ .....	69
3.2.8 การทดสอบอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี (Job's method) .....	69

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.3 การคำนวณทางคอมพิวเตอร์ .....	70
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	71
4.1 การสังเคราะห์โมเลกุลฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ .....	72
4.1.1 การสังเคราะห์โมเลกุล PY1A .....	72
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุล PY1A .....	73
4.1.2.1 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี.....	73
4.1.2.2 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี .....	74
4.1.2.3 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี .....	75
4.1.2.4 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	76
4.1.3 การทดสอบสมบัติทางแสงของโมเลกุล PY1A .....	77
4.1.3.1 การทดสอบการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนต์ของโมเลกุล PY1A .....	77
4.2 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล PY1A กับไอออนสังกะสี .....	78
4.2.1 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี .....	78
4.2.2 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	79
4.2.3 การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี .....	80
4.2.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนต์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนต์สเปกโทรสโกปี .....	81
4.2.5 การทดสอบฟลูออเรสเซนต์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล PY1A กับ ไอออนของสังกะสี .....	83
4.2.6 การทดสอบฟลูออเรสเซนต์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล PY1A กับไอออนของตะกั่ว .....	85

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.2.7	การทดสอบการตอบสนองฟลูออเรสเซนซ์ต่อเวลาของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่ว .....	87
4.2.8	การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนของสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่น .....	88
4.2.9	การทำอัตราส่วนของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี .....	89
4.3	การคำนวณทางเคมีควอนตัม .....	90
4.3.1	การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A .....	90
4.3.1.1	โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน .....	90
4.3.1.2	การดูดกลืนแสงของโมเลกุลของ DTP, A-DTP, Side-DTP และ PY1A .....	92
4.3.2	การศึกษาโครงสร้างของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ .....	94
4.3.2.1	โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน .....	95
บทที่ 5	สรุปผลการทดลอง .....	97

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างฟลูออโรฟออร์ (fluorophore) .....	8
รูปที่ 2.2 โครงสร้างไอโอโนฟออร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นวง (cyclic ionophore) .....	8
รูปที่ 2.3 โครงสร้างไอโอโนฟออร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ไม่เป็นวง (acyclic ionophore) .....	8
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ที่ถูกปรับเปลี่ยนโครงสร้าง โดยหลักการ preorganization .....	10
รูปที่ 2.5 โครงสร้างเซนเซอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมซัลเฟอร์ .....	12
รูปที่ 2.6 โครงสร้างเซนเซอร์ที่ประกอบด้วยไอโอโนฟออร์ชนิด cyclam และ cyclen .....	12
รูปที่ 2.7 โครงสร้างเซนเซอร์ที่ประกอบด้วยไอโอโนฟออร์ไม่เป็นวง .....	13
รูปที่ 2.8 ลักษณะการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ .....	14
รูปที่ 2.9 กระบวนการ Paramagnetic fluorescence quenching .....	15
รูปที่ 2.10 โมเลกุล coumarin กับไอออนทองแดง .....	15
รูปที่ 2.11 กระบวนการ photoinduced electron transfer (PET) .....	16
รูปที่ 2.12 โมเลกุล 4-amino-1, 8-Naphthalimide กับไอออนสังกะสี .....	16
รูปที่ 2.13 กระบวนการ Photoinduced charge transfer (PCT) .....	17
รูปที่ 2.14 โมเลกุลในกลุ่ม Aldazine กับไอออนทองแดงและเหล็ก .....	17
รูปที่ 2.15 กระบวนการ Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) .....	18
รูปที่ 2.16 สารเชิงซ้อนโมเลกุล N-(pyrenylmethyl)naphtha-azacrown กับไอออนทองแดง .....	19
รูปที่ 2.17 กระบวนการ Excimer หรือ exciplex formation .....	19
รูปที่ 2.18 โมเลกุล acenaphthene ที่มีการจับไอออนทองแดง .....	20
รูปที่ 2.19 กระบวนการ Irreversible reaction-based sensor .....	20
รูปที่ 2.20 ชนิดของโครงสร้างลิแกนด์ .....	23
รูปที่ 2.21 fused-ring bithiophene .....	28
รูปที่ 2.22 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนของหมู่ $C\equiv N$ และ $COOH$ .....	30
รูปที่ 2.23 สารเชิงซ้อนของไอออนสังกะสีของหมู่ $C=N$ และ $C=O$ .....	31
รูปที่ 2.24 โมเลกุล 4-acyl pyrazolone .....	31
รูปที่ 2.25 สารเชิงซ้อนของไอออนสังกะสีของหมู่ $C=O$ .....	32

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.26 โมเลกุลเซนเซอร์ที่มีหมู่ethylene diamine .....	33
รูปที่ 2.27 สารเชิงซ้อนระหว่าง M-1-nitroso-2-naphthol กับไอออนโลหะ .....	35
รูปที่ 2.28 สารเชิงซ้อนระหว่าง maleonitriledithiolate กับไอออนโลหะ ( $[M(mnt)_2]^{2-}$ ) .....	35
รูปที่ 2.29 ปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig .....	36
รูปที่ 2.30 กลไกการทำงานของปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig .....	36
รูปที่ 2.31 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุล Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) .....	37
รูปที่ 2.32 กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	37
รูปที่ 2.33 ปฏิกิริยา Suzuki Coupling .....	38
รูปที่ 2.34 กลไกการทำงานของปฏิกิริยา Suzuki Coupling .....	38
รูปที่ 2.35 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ด้วยปฏิกิริยา Suzuki .....	39
รูปที่ 2.36 ปฏิกิริยา Knoevenage .....	40
รูปที่ 2.37 กลไกการทำงานของปฏิกิริยา Knoevenagel .....	40
รูปที่ 2.38 การหมุนของนิวเคลียสทำให้เกิดนิวเคลียร์แมกเนติกโมเมนต์ .....	41
รูปที่ 2.39 การหมุนของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็ก .....	42
รูปที่ 2.40 การจัดเรียงตัวของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็ก .....	42
รูปที่ 2.41 องค์ประกอบของเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี .....	43
รูปที่ 2.42 การสั่นแบบยืดของสารในหมู่ $XY_2$ .....	45
รูปที่ 2.43 การสั่นแบบงอของสารในหมู่ $XY_2$ .....	45
รูปที่ 2.44 องค์ประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	45
รูปที่ 2.45 การเกิดอันตรกิริยาของสารกับการแผ่รังสีหรือแสง .....	46
รูปที่ 2.46 ระดับพลังงานและการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์ .....	47
รูปที่ 2.47 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะของฟอร์มัลดีไฮด์ .....	47
รูปที่ 2.48 ผลของหมู่ออกซิโครมต่อการดูดกลืนแสงของหมู่โครโมฟอร์ .....	48
รูปที่ 2.49 องค์ประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี .....	49
รูปที่ 2.50 สถานะพื้นซึ่งเกล็ดและสถานะกระตุ้นซึ่งเกล็ดและทริเพล็ต .....	52
รูปที่ 2.51 แผนภาพระดับการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ .....	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.52 องค์ประกอบของเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี .....	53
รูปที่ 2.53 การแตกไอออนของโมเลกุลที่ถูกชนด้วยอิเล็กตรอนพลังงานสูง .....	54
รูปที่ 2.54 องค์ประกอบของเครื่องแมสสเปกโทรสโกปี .....	55
รูปที่ 3.1 แผนภาพการทำงานของงานวิจัยนี้ .....	56
รูปที่ 3.2 ปฏิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A .....	57
รูปที่ 3.3 ปฏิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 1 .....	59
รูปที่ 3.4 ปฏิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 2 .....	60
รูปที่ 3.5 ปฏิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 3 .....	61
รูปที่ 3.6 ปฏิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 4 .....	62
รูปที่ 3.7 สีไอออนของโลหะแต่ละชนิดในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ที่ความเข้มข้น 1000 ไมโครโมลาร์ .....	63
รูปที่ 3.8 การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะ ที่เข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ .....	65
รูปที่ 3.9 การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ .....	68
รูปที่ 3.10 การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี ตั้งแต่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์ .....	68
รูปที่ 4.1 แผนผังการทำงานของงานวิจัย .....	71
รูปที่ 4.2 ปฏิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A .....	72
รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี .....	73
รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี .....	74
รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี .....	75
รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	76

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.7 การดูตกดินแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล PY1A .....	77
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี .....	78
รูปที่ 4.9 สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	79
รูปที่ 4.10 การดูตกดินแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ .....	80
รูปที่ 4.11 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ .....	81
รูปที่ 4.12 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์ .....	83
รูปที่ 4.13 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรง ตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของสังกะสี .....	84
รูปที่ 4.14 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วที่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์ .....	85
รูปที่ 4.15 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรง ตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของตะกั่ว .....	86
รูปที่ 4.16 การเปลี่ยนแปลงของความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อน ไอออนสังกะสีต่อเวลา .....	87
รูปที่ 4.17 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนผสมระหว่าง ไอออนของสังกะสีกับไอออนของโลหะ .....	88
รูปที่ 4.18 Job's plot ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี .....	89
รูปที่ 4.19 โครงสร้างของโมเลกุลของ DTP, A-DTP, Side-DTP และ PY1A ตามลำดับ .....	90
รูปที่ 4.20 การดูตกดินแสงของอิเล็กตรอนในแต่ละส่วนของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A .....	92
รูปที่ 4.21 ตำแหน่งการเข้าจับของไอออนโลหะ .....	94

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 การจำแนก Hard-Soft Acid-Base .....	22
ตารางที่ 2.2 ค่ามาตรฐานโลหะที่กำหนดตามมาตรฐานโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ..26	26
ตารางที่ 2.3 ค่ามาตรฐานโลหะที่กำหนดตามมาตรฐานน้ำทิ้งลงบ่อน้ำบาดาล .....	26
ตารางที่ 2.4 มาตรฐานการระบายน้ำลงทางน้ำชลประทาน และทางน้ำที่ต่อเชื่อมกับ ทางน้ำชลประทานในเขตพื้นที่โครงการชลประทาน .....	27
ตารางที่ 2.5 ความสัมพันธ์ของเลขควอนตัมกับนิวเคลียสต่างๆ .....	41
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย .....	57
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ในงานวิจัย .....	58
ตารางที่ 3.3 การเตรียมความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะที่ใช้ในการทดสอบ จากความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์ .....	66
ตารางที่ 3.4 ปริมาณการทดสอบหาอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี .....	70
ตารางที่ 4.1 ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร .....	84
ตารางที่ 4.2 ระดับพลังงานที่สภาวะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง .....	90
ตารางที่ 4.3 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุลเซนเซอร์ .....	91
ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gap}$ ) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength, $f$ ) และการทรานสิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) ในสภาวะแก๊ส .....	93
ตารางที่ 4.5 ระดับพลังงานที่สภาวะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุล สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี .....	95
ตารางที่ 4.6 ระดับพลังงานที่สภาวะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุล สารเชิงซ้อนไอออนตะกั่ว .....	96

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ปัจจุบันจำนวนประชากรได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้มีการนำทรัพยากรต่างๆมาใช้เพิ่มขึ้น เพื่อเพิ่มผลผลิตให้พอเหมาะกับความต้องการของประชากร สินแร่โลหะเป็นทรัพยากรธรรมชาติชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่ อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้ทางด้านการเกษตร อีกทั้งสิ่งอำนวยความสะดวกในชีวิตประจำวันก็มีโลหะเป็นส่วนประกอบทั้งสิ้น เมื่ออุปกรณ์เหล่านี้หมดอายุหรือหมดการใช้งานทำให้เกิดเป็นปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมทั้งทางน้ำ ทางดิน ทางอากาศ เป็นต้น ซึ่งปัญหาเหล่านี้ส่งผลต่อระบบการทำงานของร่างกายมนุษย์

โดยทั่วไปแล้วโลหะเป็นธาตุที่มีความสำคัญต่อร่างกายมนุษย์ในปริมาณที่เหมาะสม เพื่อทำให้ร่างกายสมดุล เช่น ทองแดง เหล็ก สังกะสี และแมงกานีส แต่เมื่อได้รับในปริมาณที่มากเกินไปจะส่งผลต่อการทำงานของเซลล์ที่ผิดปกติ เกิดการยับยั้งระบบเอนไซม์และทำให้เกิดเป็นโรคร้ายแรงขึ้น เนื่องจากไอออนของโลหะสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับสารประกอบอินทรีย์ในร่างกายมนุษย์และในระบบชีวภาพ ซึ่งโรคที่เกิดจากการได้รับไอออนโลหะมากเกินไป ได้แก่ ไอออนโลหะปรอทและตะกั่ว ส่งผลต่อการทำงานของระบบประสาทส่วนกลางผิดปกติ ไอออนโลหะทองแดง แคดเมียม และปรอท ส่งผลต่อการทำงานของตับและไต ส่วนไอออนโลหะนิกเกิล โครเมียม และแคดเมียม ส่งผลต่อกระดูก ผิวหนัง และฟัน เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องมีการตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะในธรรมชาติ การตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะในธรรมชาติสามารถตรวจวัดได้หลายวิธี เช่น Atomic Absorption Spectrophotometry AAS (Flame techniques), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), Atomic Absorption Spectrophotometry AAS (Graphite Furnace techniques) เป็นต้น ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานที่ได้รับความนิยมอย่างมาก แต่เนื่องจากกระบวนการตรวจวัดด้วยเทคนิคดังกล่าวต้องใช้สารตัวอย่างปริมาณมากในการวิเคราะห์จึงทำให้สิ้นเปลืองสารและอาจไม่เหมาะสมกับตัวอย่าง นอกจากนี้ยังมีกระบวนการตรวจวัดที่มีความยุ่งยาก มีต้นทุนในการตรวจวัดที่ค่อนข้างสูงและต้องคำนึงถึงการกำจัดสารบรคววนในตัวอย่างอีกด้วย

[25] ดังนั้นจึงมีการวิจัยเพื่อพัฒนาระบบเซนเซอร์ที่ทำการตรวจวัดสารเคมีจำพวกไอออนโลหะ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยมีการนำเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ไอออนโลหะ โดยใช้สมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการตรวจจับไอออนได้ เซนเซอร์แบบนี้มีข้อดีเนื่องจากเป็นเทคนิคการตรวจวัดที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย (1-3 มิลลิลิตร) มีค่าใช้จ่ายในการตรวจวัดที่ค่อนข้างต่ำ และสามารถตรวจวัดไอออนโลหะในระดับที่ความเข้มข้นใกล้เคียงกับเทคนิคมาตรฐาน นอกจากนี้โครงสร้างโมเลกุลของเซนเซอร์นี้ยังสามารถออกแบบและดัดแปลงโครงสร้างได้ง่าย ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงและสภาพ่องไวในการตรวจจับไอออนที่สูง

ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เป็นเซนเซอร์ที่มีการแสดงผลโดยใช้สมบัติทางแสง ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์เมื่อมีการตรวจจับไอออน โครงสร้างของเซนเซอร์ประเภทนี้ประกอบไปด้วยส่วนประกอบหลักสองส่วน คือ 1. ฟลูออโรฟอร์ ทำหน้าที่แสดงผลของสมบัติทางแสง 2. ไอโอโนฟอร์ ทำหน้าที่ดักจับไอออน ซึ่งสองส่วนนี้จะทำการเชื่อมกันด้วยส่วนเชื่อมเพื่อให้ระบบการทำงานผ่านกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือการถ่ายเทประจุ เมื่อมีการดักจับไอออนโลหะที่ตำแหน่งของหมู่ไอโอโนฟอร์แล้ว จะเกิดการแสดงสัญญาณทางแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์นั่นเอง ซึ่งระบบฟลูออเรสเซนซ์นี้เรียกรวมกันว่า ฟลูออโรไอโอโนฟอร์ โดยเซนเซอร์แบบนี้มีการนำมาใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดทั้งแอนไอออนแคตไอออน รวมทั้งมีการใช้ในการจำแนกประเภทของกลุ่มแอนไอออนและแคตไอออนอีกด้วย การพัฒนาโครงสร้างของเซนเซอร์แบบนี้สามารถทำได้โดย 1.) พัฒนาส่วนฟลูออโรฟอร์ เพื่อให้มีการแสดงผลการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงที่ว่องไวต่อการตรวจวัด 2.) พัฒนาส่วนไอโอโนฟอร์ เพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อการดักจับไอออนของโลหะที่สูงขึ้น เช่น การออกแบบขนาดของวงไอโอโนฟอร์ที่มีขนาดวงพอดีกับขนาดของไอออน การออกแบบให้มีอะตอมคู่โดดเดี่ยวที่มีความจำเพาะต่อการดักจับไอออนชนิดนั้น เป็นต้น และสามารถทำการสังเคราะห์ได้ง่าย ดังนั้นจึงทำให้ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เป็นที่น่าสนใจในการศึกษาการพัฒนาและสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดไอออน ทั้งแอนไอออนและแคตไอออน เช่น ไอออนโลหะแอลคาไลน์ โลหะแอลคาไลน์เอิร์ทและโลหะทรานซิชัน เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 การศึกษากระบวนการสังเคราะห์และทำการสังเคราะห์โมเลกุลของสารอินทรีย์

1.2.2 การวิเคราะห์โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ พร้อมทั้งศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง เพื่อทำหน้าที่เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

1.2.3 การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ พร้อมทั้งโครงสร้างสารเชิงซ้อนไอออนของโลหะ โดยจำลองโครงสร้างโมเลกุลผ่านการคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยระเบียบวิธีทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน

## 1.3 สมมติฐานของงานวิจัย

สังเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลพันธะคู่สลับเดี่ยว (conjugated molecule) ซึ่งแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์เพื่อใช้เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนของโลหะได้ในระดับหนึ่งในล้านส่วน (ppm) พร้อมทั้งทำการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ที่ใช้ตรวจวัดไอออนของโลหะที่ความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนโลหะชนิดใดชนิดหนึ่ง นอกจากนี้ยังสามารถแยกความจำเพาะเจาะจงของการตอบสนองจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนของโลหะได้โดยง่ายและทันที ขณะที่ปริมาณความเข้มข้นของฟลูออเรสเซนซ์ของสารสามารถคำนวณกลับมาเป็นปริมาณความเข้มข้นของไอออนโลหะได้ด้วย และสามารถอธิบายอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ เพื่อใช้เป็นหลักการในการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์จากการคำนวณเคมีควอนตัมด้วยระเบียบวิธีทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน โมเลกุลเซนเซอร์คำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) และสารเชิงซ้อนโลหะคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP mix basis set lanl2dz และ 6-31G(d) อธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลเมื่อมีการดักจับไอออนโลหะได้

## 1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์พร้อมทั้งหลักการและทฤษฎีของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ เริ่มทำการสังเคราะห์โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีสมบัติทางแสง เพื่อทำหน้าที่เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนของโลหะ สารอินทรีย์ที่ศึกษาคืออนุพันธ์ของ Dithieno[3,2-d; 2',3'-b]pyrrole (DTP) เป็นส่วนฟลูออโรฟอร์ซึ่งมีผลต่อสมบัติทางแสงในการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ การสังเคราะห์ DTP เริ่มจากหมู่ไดไทโอฟิน (dithiophene) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีน (amine) ให้มีการเชื่อมติดเป็นวง เพื่อเพิ่มการกระจายของอิเล็กตรอน เนื่องจากมีหมู่เอมีน (amine) เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนและหมู่ไดไทโอเฟน (dithiophene) เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน จากนั้นนำมาทำการต่อดัวยวงอะโรมาติก (aromatic) เพื่อเพิ่มการดูดกลืนแสงและใช้เป็นตัวเชื่อมระหว่างส่วนฟลูออโรฟอร์และส่วนไอโอโนฟอร์ และเปลี่ยนส่วนไอโอโนฟอร์เป็นหมู่ไซยาโนอะคริลิก (cyanoacrylic) เพื่อใช้เป็นหมู่ดักจับไอออนโลหะ แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทสโกปี แมสสเปกโทสโกปีและฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทสโกปี และศึกษาผลการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิด ปริมาณความเข้มข้นของไอออนโลหะที่น้อยที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ อิทธิพลของเวลา รวมทั้งผลของไอออนร่วม โดยการทดสอบสมบัติทางแสงเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของเซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะด้วยยูวี-วิสิเบิลสเปกโทสโกปีและฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทสโกปี จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลสารอินทรีย์และจำลองตำแหน่งการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ศึกษาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนแต่ละโมเลกุลภายในโครงสร้าง การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นไปสู่และสถานะกระตุ้นของโมเลกุล เป็นต้น ด้วยวิธีระเบียบการผ่านทางโปรแกรมทางเคมีควอนตัม

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับหลักการการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ลักษณะโครงสร้างที่มีผลต่อการตอบสนองของไอออนของโลหะ และการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงเมื่อมีการตรวจจับไอออนของโลหะที่ต่างชนิดกัน

1.5.1 สามารถเรียนรู้กระบวนการสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ประกอบด้วย DTP เป็นส่วนฟลูออโรฟอร์ อะโรมาติกเป็นตัวเชื่อมระหว่างส่วนฟลูออโรฟอร์และส่วนไอโอโนฟอร์ และไซยาโนอะคริลิก (cyanoacrylic) เป็นส่วนไอโอโนฟอร์

1.5.2 สามารถวิเคราะห์กระบวนการตรวจจับไอออนของโลหะที่มีไซยาโนอะคริลิกเป็นโมเลกุลในการดักจับและอธิบายผลของความจำเพาะต่อไอออนของโลหะชนิดนั้นๆได้

1.5.3 สามารถอธิบายอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมที่มีผลต่อการตรวจจับไอออนของโลหะแต่ละชนิด ได้แก่ เวลา ความเข้มข้นของไอออนของโลหะและไอออนร่วมของโลหะชนิดต่างๆ

1.5.4 สามารถอธิบายและวิเคราะห์สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์โครงสร้างของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์และโครงสร้างที่มีการจับกับไอออนของโลหะ โดยจำลองโครงสร้างโมเลกุลผ่านการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทางเคมีควอนตัมด้วยระเบียบวิธีทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory, DFT และ Time-Dependent DFT)

1.5.5 สามารถนำสารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้นำมาพัฒนาต่อยอดเพื่อนำไปประยุกต์ในงานด้านเซนเซอร์ได้

## 1.6 รายละเอียดของงานวิจัย

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้แบ่งออกเป็น 5 ส่วน โดยในแต่ละบทมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

บทที่ 1 บทนำ กล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย สมมติฐานของงานวิจัย ขอบเขตของงานวิจัย ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ และรายละเอียดของวิทยานิพนธ์

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ซึ่งประกอบด้วยส่วนประกอบของโครงสร้าง การพัฒนาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์และกระบวนการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ลักษณะต่างๆ ทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base การเกิดสารเชิงซ้อนของโลหะและชนิดของลิแกนด์ที่ดักจับไอออนโลหะ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุล Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) การดักจับของโมเลกุลกับไอออนโลหะด้วยอะตอมไนโตรเจนและออกซิเจน การคำนวณทางเคมีควอนตัมของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนโลหะ กระบวนการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ นอกจากนี้ยังมีเทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ ได้แก่ เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ซึ่งประกอบไปด้วยขั้นตอนการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ การเตรียมความเข้มข้นสำหรับทดสอบการตอบสนองของเซนเซอร์กับต่อไอออนของโลหะ ด้วยสมบัติการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ การคำนวณหา detection limit ของไอออนที่ตอบสนอง นอกจากนี้ยังทดสอบปัจจัยที่ส่งผลต่อความจำเพาะเจาะจงของไอออน เช่น ผลของเวลาต่อการตอบสนองทางฟลูออเรสเซนซ์ ผลของไอออนร่วมในสารละลาย และการหาอัตราการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนโลหะ จากนั้นทำการคำนวณทางเคมีควอนตัมของโมเลกุลเซนเซอร์และการจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการยืนยันโครงสร้างโมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนท์สเปกโทสโกปี เทคนิคแมสสเปกโทสโกปี เทคนิคอินฟราเรด สเปกโทสโกปี สมบัติทางแสงของโมเลกุล PY1A และทำการทดสอบกับไอออนโลหะด้วยเทคนิค ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทสโกปีและฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทสโกปี ได้แก่ ผลการทดสอบการตอบสนองการ ดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์กับไอออนของโลหะ การคำนวณหา detection limit ของไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่ว ผลของเวลาต่อความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของ สารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของไอออนร่วมระหว่างไอออนสังกะสีและไอออน โลหะชนิดอื่นในสารละลาย และการอัตราการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออน โลหะ จากนั้นนำอัตราการเกิดอันตรกิริยามาทำการคำนวณทางเคมีควอนตัมของโมเลกุลเซนเซอร์และ ตำแหน่งการจับกับไอออนของโลหะ เพื่อแสดงผลสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลเซนเซอร์และ สารเชิงซ้อนไอออนโลหะ

บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะของงานวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและหลักการ

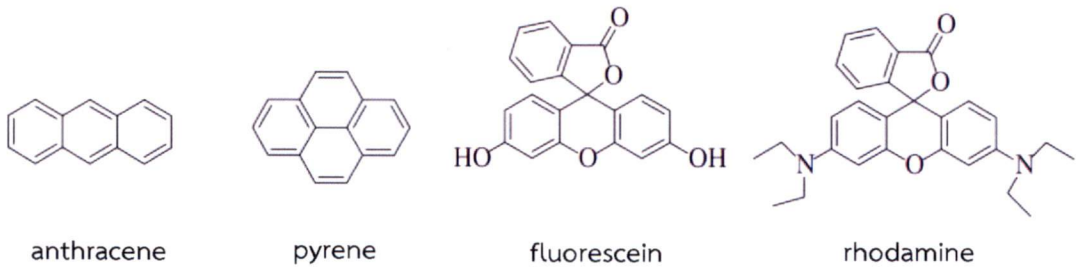
### 2.1 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ (Fluorescence sensors)

เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจวิเคราะห์ไอออนโลหะ ทั้งทางคุณภาพและปริมาณ วิธีนี้มีข้อดีโดยไม่ทำลายสารตัวอย่าง ใช้สารปริมาณที่น้อย มีค่าใช้จ่ายต่ำ อีกทั้งสามารถตรวจวัดได้ในระดับที่ใกล้เคียงกับเทคนิคมาตรฐานอื่น แต่เนื่องจากการตรวจวัดสมบัติทางแสงดังนั้นก็มีการออกแบบระบบเซนเซอร์ที่โครงสร้างโมเลกุลสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงได้เมื่อมีแสงมากระตุ้น และเมื่อมีการตรวจจับไอออนของโลหะจะเกิดการแสดงผลการเปลี่ยนแปลงทางแสง โดยโครงสร้างของเซนเซอร์ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ฟลูออโรฟอร์เป็นส่วนที่แสดงสมบัติทางแสง และไอโอโนฟอร์เป็นส่วนที่ทำหน้าที่ดักจับไอออนของโลหะ โดยสองส่วนนี้จะมีการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะหรือตัวเชื่อมเพื่อให้ทำงานผ่านกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือการถ่ายเทประจุ เมื่อมีการดักจับไอออนโลหะที่ตำแหน่งของหมู่ไอโอโนฟอร์แล้วจะเกิดการแสดงสัญญาณทางแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์นั่นเอง ซึ่งระบบฟลูออเรสเซนซ์นี้เรียกรวมกันว่า ฟลูออโรไอโอโนฟอร์ [1]

#### 2.1.1 ส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

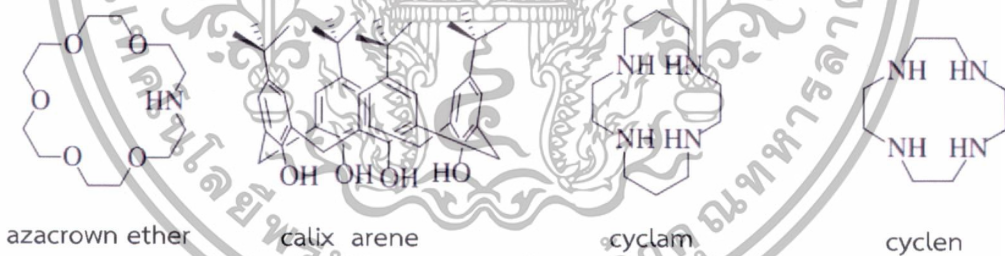
ส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ประกอบด้วย 2 ส่วน

1.) ฟลูออโรฟอร์ (fluorophore) เป็นส่วนที่แสดงสมบัติทางแสงซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างภายในของสาร เนื่องจากประกอบไปด้วยพันธะเดี่ยวสลับคู่ ( $\pi$ -conjugate) ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างที่มีความเสถียร เมื่อได้รับพลังงานอิเล็กตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น และคายพลังงานออกมาในรูปแสงเพื่อกลับสู่สถานะพื้น เป็นผลให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ โดยผลของขนาดโครงสร้างของฟลูออโรฟอร์ส่งผลต่อแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้น โครงสร้างฟลูออโรฟอร์แสดงดังรูปที่ 2.1 [1]

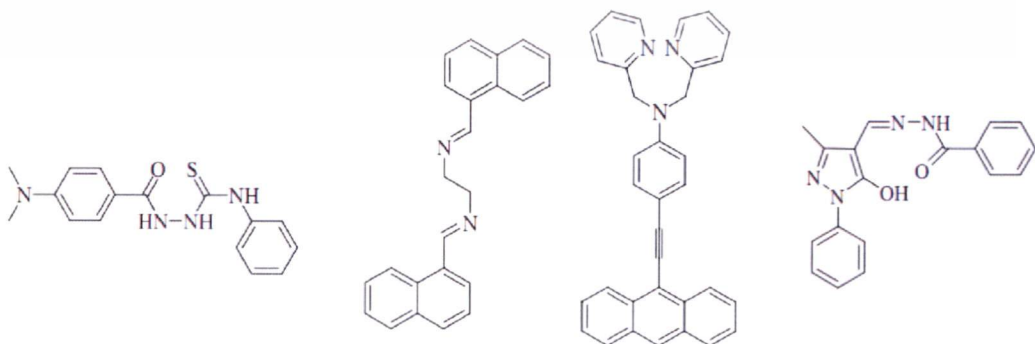


รูปที่ 2.1 โครงสร้างฟลูออโรฟอร์ [1]

2.) ไอโอโนฟอร์ (Ionophore) เป็นส่วนที่มีการดักจับไอออน ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงของสาร โดยส่วนนี้จะแบ่งหมู่ฟังก์ชันออกเป็น 2 กลุ่มคือ 1.) หมู่ฟังก์ชันที่เป็นวง (cyclic ionophore) เป็นการดักจับไอออนโดยใช้ขนาดของวงให้พอดีกับขนาดของไอออน 2.) หมู่ฟังก์ชันที่ไม่เป็นวง (acyclic ionophore) เป็นการดักจับไอออนโดยใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของธาตุ เช่น ไนโตรเจน, ซัลเฟอร์ และออกซิเจน เป็นต้น ในการเกิดอันตรกิริยากับไอออน ดังนั้นส่วนไอโอโนฟอร์จึงจำเป็นต้องมีการออกแบบโครงสร้างเพื่อให้ความจำเพาะในการตรวจวัดไอออน การพัฒนาและการออกแบบในส่วนของโครงสร้างไอโอโนฟอร์ เช่น การออกแบบโครงสร้างของไอโอโนฟอร์ที่เป็นวงให้เหมาะสมกับขนาดไอออนและการเลือกไอโอโนฟอร์ที่มีชนิดของอะตอมที่เกิดอันตรกิริยากับไอออน เป็นต้น ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 2.2 โครงสร้างไอโอโนฟอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นวง [2]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างไอโอโนฟอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ไม่เป็นวง [3-6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.1.2 หลักการออกแบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

โมเลกุลฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์มีข้อจำกัด เช่น การดักจับไอออนมีการตอบสนองที่ช้า ความจำเพาะเจาะต่อไอออนที่ต่ำและมีประสิทธิภาพควอนตัมทางแสงที่ต่ำ (fluorescence quantum yield) เป็นต้น ซึ่งจำเป็นต้องมีการพัฒนาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์เพื่อให้มีการตอบสนองต่อไอออนที่เร็ว สามารถตรวจวัดปริมาณไอออนได้ในปริมาณน้อย อีกทั้งยังต้องมีกระบวนการการสังเคราะห์ที่ง่ายและนำไปใช้ได้จริง โดยทั่วไปการปรับปรุงโครงสร้างเซนเซอร์สามารถปรับปรุงได้โดย 1.) การปรับเปลี่ยนชนิดของฟลูออโรฟอร์ให้มีการตอบสนองที่ไวในการตรวจวัด 2.) การปรับเปลี่ยนโครงสร้างไอออนโฟอร์ให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่สูงขึ้น นอกจากนี้การถ่ายเทสัญญาณจากส่วนไอออนโฟอร์ไปส่วนฟลูออโรฟอร์ก็มีความสำคัญ ดังนั้นจึงต้องมีการเลือกตัวเชื่อมที่เหมาะสมในการถ่ายเทสัญญาณอีกด้วย แต่การพัฒนาโครงสร้างส่วนใหญ่มักจะให้ความสนใจในส่วนไอออนโฟอร์ เนื่องจากเป็นส่วนที่มีความสำคัญในการดักจับไอออน โดยกระบวนการดักจับไอออนเกิดขึ้นได้เนื่องจาก 1.) มีขนาดช่องว่างที่เหมาะสมกับขนาดของไอออน 2.) เกิดอันตรกิริยาที่เหมาะสม โดยที่มี chemical affinity ที่เหมาะสมกับไอออน ซึ่งการเกิดอันตรกิริยานั้นจะเกิดแบบนอนโคเวเลนต์ (noncovalent) ได้แก่ metal coordination cation- $\pi$  interaction และ cation-dipole interaction และขึ้นกับชนิดของไอออนและชนิดของไอออนโฟอร์

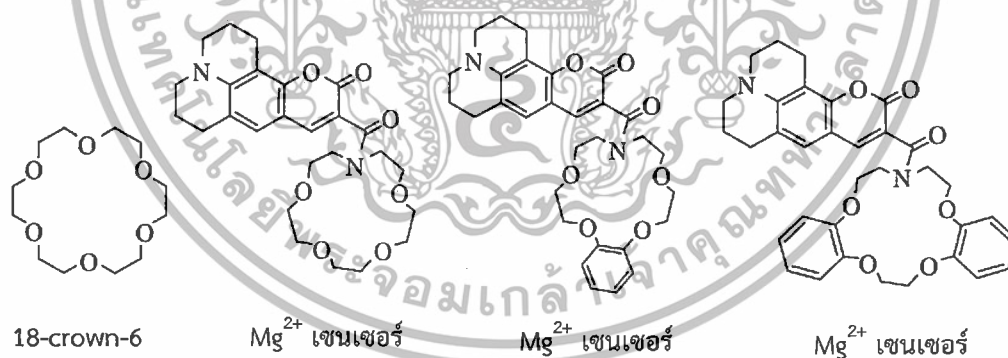
### การพัฒนาไอออนโฟอร์ที่มีขนาดพอเหมาะกับชนิดไอออน

ไอออนโฟอร์ที่มีโครงสร้างเป็นช่องว่างเพื่อใช้ดักจับไอออนที่เป็นที่รู้จักกันดี ได้แก่ crown ether ซึ่งมีการดักจับไอออนด้วย cation-dipole interaction ระหว่างออกซิเจนอะตอมและขนาดของช่องว่างที่เหมาะสม โดยขนาดรัศมีช่องว่างเท่ากับ 1.2-2.2 Å สามารถดักจับไอออนของโซเดียมที่มีขนาด 0.97 Å และโพแทสเซียมที่มีขนาด 1.33 Å แต่เนื่องจากโครงสร้างมีความยืดหยุ่นมากเกินไป จึงทำให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อการดักจับไอออนที่ต่ำ ซึ่งทำให้การตรวจวัดไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งทำได้ยากเมื่อมีอีกชนิดหนึ่งอยู่ด้วย ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาส่วนไอออนโฟอร์จากโครงสร้าง crown ether ร่วมกับหลักการ preorganization คือเมื่อมีการดักจับไอออน ไอออนโฟอร์จะมีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างให้เหมาะสมกับไอออนทั้งขนาดและรูปร่าง โดยอาศัยพลังงานเพื่อปรับเปลี่ยนรูปร่างให้เหมาะสมกับไอออน ซึ่งกระบวนการนี้จะทำให้มีความจำเพาะเจาะจงและมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น การพัฒนาโครงสร้าง crown ether ให้มีความยืดหยุ่นที่น้อยลง โดยการเพิ่มหมู่เบนซีนเข้าไปดังรูปที่ 2.4 พบว่าขนาดช่องว่างมีรัศมีเท่ากับ 0.85-1.10 Å ในขณะที่แมกนีเซียมมีขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รัศมีไอออนเท่ากับ 0.85 Å ซึ่งทำให้มีความจำเพาะจงเพาะต่อไอออนของแมกนีเซียมสูงขึ้น [7] นอกจากนี้ยังมี calyx arene ที่ถูกใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากโครงสร้างมีความแข็งแรงสูง มีความยืดหยุ่นน้อยและสามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้ง่าย [7] การพัฒนาไอโอโนฟอร์แบบนี้ส่วนใหญ่จะเป็นเซนเซอร์สำหรับไอออนแอลคาไลน์และไอออนแอลคาไลน์เอิร์ธ จะใช้หลักการของขนาดช่องว่างที่เหมาะสมกับขนาดของไอออนและ preorganization เป็นหลัก โดยควบคุมให้ไอโอโนฟอร์มีขนาดที่เหมาะสมกับขนาดไอออน

ขนาดไอออนของโลหะมีความสำคัญอย่างมากผลต่อการออกแบบวงไอโอโนฟอร์ เพื่อให้มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะ ขนาดไอออนโลหะแอลคาไลน์ เช่น ลิเทียมไอออน (0.6 Å) โซเดียมไอออน (0.97 Å) โพแทสเซียมไอออน (1.33 Å) รูบิเดียมไอออน (1.48 Å) และซีเซียมไอออน (1.67 Å) ขนาดไอออนโลหะแอลคาไลน์เอิร์ธ เช่น แบริียมไอออน (0.31 Å) แมกนีเซียมไอออน (0.65 Å) แคลเซียมไอออน (0.99 Å) สตรอนเทียมไอออน (1.13 Å) และแบเรียมไอออน (1.35 Å) ในขณะที่ไอออนโลหะทรานซิชันและโลหะชนิดอื่นๆ เช่น โครเมียมไอออน (II) (0.84 Å) โครเมียมไอออน (III) (0.64 Å) โคบอลไอออน (II) (0.82 Å) โคบอลไอออน (III) (0.64 Å) นิกเกิลไอออน (II) (0.78 Å) ทองแดงไอออน (II) (0.96 Å) สังกะสีไอออน (II) (0.83 Å) แคดเมียมไอออน (II) (0.97 Å) ปรอทไอออน (II) (1.10 Å) ไททาเนียมไอออน (II) (1.49 Å) และตะกั่วไอออน (II) (1.32 Å) เป็นต้น [1]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ถูกปรับเปลี่ยนโครงสร้างโดยหลักการ preorganization [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## การพัฒนาไอโอโนฟอร์โดยใช้ชนิดอะตอมที่มีอันตรกิริยาเหมาะสมกับชนิดไอออน

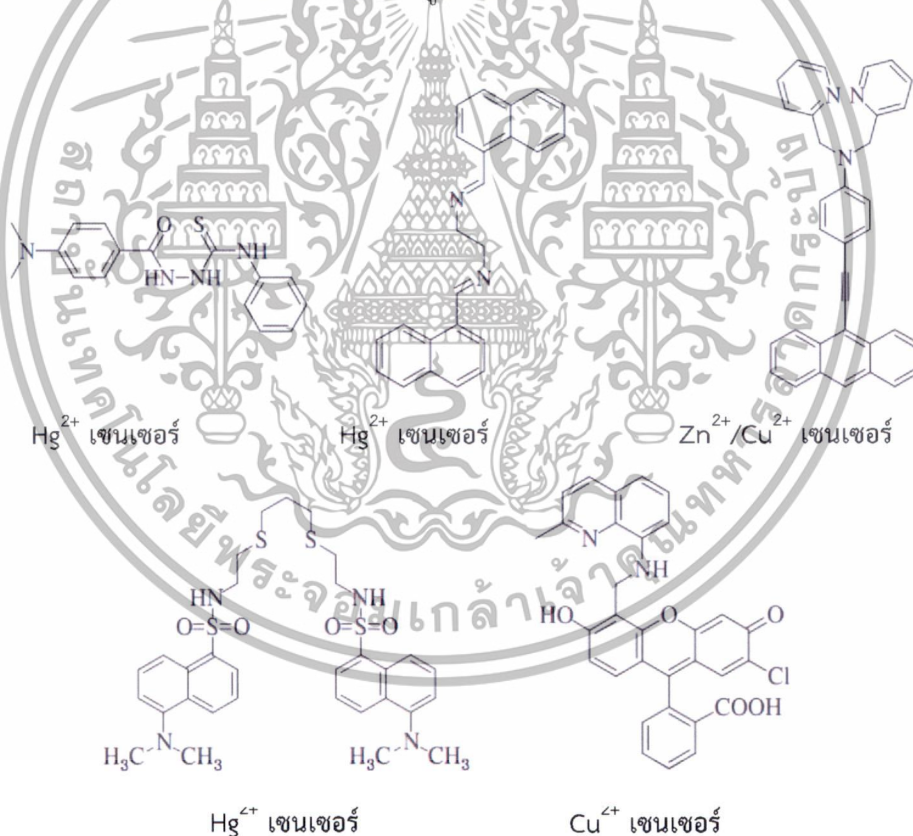
การพัฒนาไอโอโนฟอร์ที่เกิดจากการเกิดอันตรกิริยาใช้หลักการ Hard Soft Acid Base (HSAB) นั่นคือ soft acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแรงกับ soft base ในขณะที่ hard acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและพันธะที่แข็งแรงกับ hard base เช่น ไอออนโลหะที่มีสมบัติ soft acid เช่น ไอออนปรอท, ไอออนทองแดง, ไอออนเงิน, ไอออนแคดเมียม มักจับกับอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนที่มีสมบัติเป็น soft base ซึ่งทำให้มีความจำเพาะที่มากขึ้น สำหรับไอออนโลหะที่มีสมบัติเป็น borderline acid เช่น ไอออนโคบอลต์, ไอออนนิกเกิล, ไอออนตะกั่วและไอออนสังกะสีนั้น มักชอบที่จะจับกับอะตอมไนโตรเจนและอะตอมออกซิเจน ส่วนไอออนโลหะที่มีสมบัติ hard acid เช่น ไอออนโครเมียมและไอออนอลูมิเนียม จึงมักชอบจับกับอะตอมออกซิเจน

ไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะเป็นวงและปรับเปลี่ยนโครงสร้างที่เป็นวงด้วยอะตอมซัลเฟอร์หรือไนโตรเจนเพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนโลหะที่มากขึ้น เช่น การเปลี่ยนโครงสร้างของ crown ether จากอะตอมจากออกซิเจนเป็นอะตอมซัลเฟอร์เพื่อให้มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะในกลุ่ม soft acid เช่น ไอออนปรอท ไอออนทองแดง ไอออนเงินและไอออนแคดเมียม [9-15] ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งการที่มีอะตอมของซัลเฟอร์ในโครงสร้างที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ละลายน้ำได้น้อยลง ดังนั้นเซนเซอร์ชนิดนี้จึงต้องทำการตรวจวัดในสารละลายอินทรีย์หรือสารละลายผสมระหว่างสารอินทรีย์กับน้ำ แต่สามารถเพิ่มการละลายในน้ำได้ด้วยการปรับโครงสร้างของส่วนฟลูออโรฟอร์ให้สามารถละลายน้ำได้เพื่อช่วยเพิ่มการละลายของโมเลกุลเซนเซอร์ [1] นอกจากนี้ยังมี cyclam และ cyclen เป็นไอโอโนฟอร์ที่มีโครงสร้างแบบวงคล้าย crown ether ประกอบด้วยอะตอมไนโตรเจน 4 อะตอมสามารถจับกับไอออนที่มีสมบัติเป็น soft acid [16-18,3,4] ได้ดังรูปที่ 2.6

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าขนาดของไอโอโนฟอร์มีผลต่อความจำเพาะเจาะจงของไอออนโลหะในกลุ่ม soft acid ที่น้อย และการมีอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนในโครงสร้างทำให้มีราคาแพง นอกจากนั้นการสังเคราะห์ไอโอโนฟอร์ที่มีขนาดวงเหมาะสมกับไอออนโลหะมีความยุ่งยาก ดังนั้นจึงมีการออกแบบโครงสร้างเซนเซอร์ที่ใช้สำหรับตรวจวัดชนิด soft acid ที่มีการให้ความสำคัญต่อการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนและชนิดของอะตอมบนไอโอโนฟอร์มากกว่าการคำนึงขนาดไอโอโนฟอร์เป็นหลัก



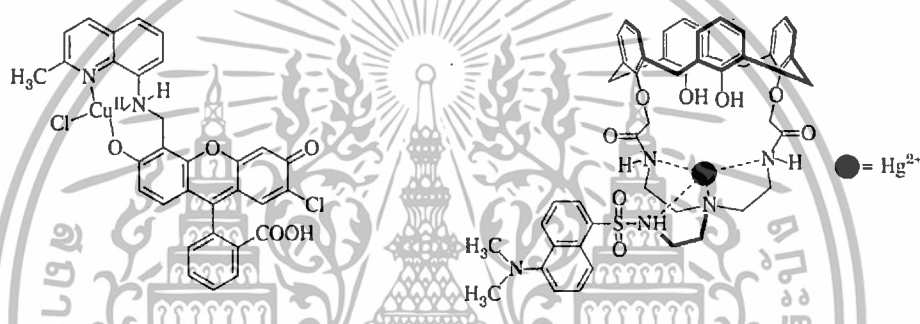
ไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะไม่เป็นวง ประกอบด้วยอะตอมชนิดที่เหมาะสมกับไอออนที่ต้องการตรวจวัดและโครงสร้างที่มีความยืดหยุ่นในการโอบล้อมไอออนของโลหะ เช่น โมเลกุลเซนเซอร์ benzoylthiourea มีไอโอโนฟอร์ที่มีอะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท [3] โมเลกุลเซนเซอร์ bisnaphthyl azadine มีไอโอโนฟอร์ที่มีอะตอมไนโตรเจนมีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอท [4] และโมเลกุลเซนเซอร์ N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridyl methyl) ethylenediamine ที่เชื่อมต่อกับ anthracene สามารถดักจับไอออนสังกะสีและไอออนทองแดง [5] นอกจากนี้ยังมีการนำโครงสร้างที่มีอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนมาเชื่อมต่อกัน เช่น 2-[3-(2-amino ethylsulfanyl)propylfany] ethanamine ซึ่งมีอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนต่อเข้ากับ densyl ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอทสูง [19] และการนำไอโอโนฟอร์ 2-methyl-8-aminoquinoline ซึ่งมีอะตอมไนโตรเจน 2 อะตอม มาต่อเข้ากับ fluorescein ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนทองแดง [20] ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างเซนเซอร์ที่ประกอบด้วยไอโอโนฟอร์ไม่เป็นวง [3-5, 19-20]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนของโลหะจะเกิดได้ดีที่อะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ตำแหน่งเหมาะสมต่อการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ เช่น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมต่างๆในโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนทองแดงด้วย noncovalent coordination ที่มีเลขโคออร์ดิเนตเท่ากับ 4 และมีโครงสร้างแบบระนาบสี่เหลี่ยม (square planar) [20] หรือการดักจับไอออนปรอทจะมีเลขโคออร์ดิเนตเท่ากับ 4 และมีโครงสร้างแบบรูปทรงสี่หน้า (tetrahedron) [21] ดังรูปที่ 2.8 การทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยการวิเคราะห์เชิงคุณภาพจะขึ้นกับการเลือกใช้ชนิดของไอออนฟลูออโรฟอร์ ในขณะที่การวิเคราะห์เชิงปริมาณนั้นจะเกี่ยวกับชนิดของ ฟลูออโรฟอร์และประสิทธิภาพของกระบวนการส่งสัญญาณการดักจับไอออนจากส่วนไอออนฟลูออโรฟอร์ไปฟลูออโรฟอร์



รูปที่ 2.8 ลักษณะการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ [20-21]

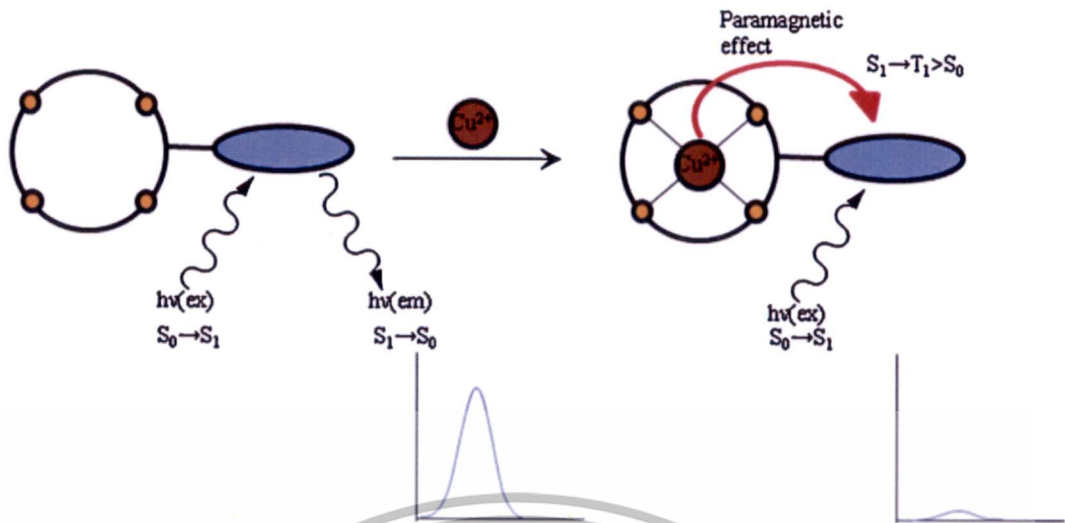
### 2.1.3 หลักการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

กระบวนการเกิดเซนเซอร์มีหลายแบบ ดังนี้

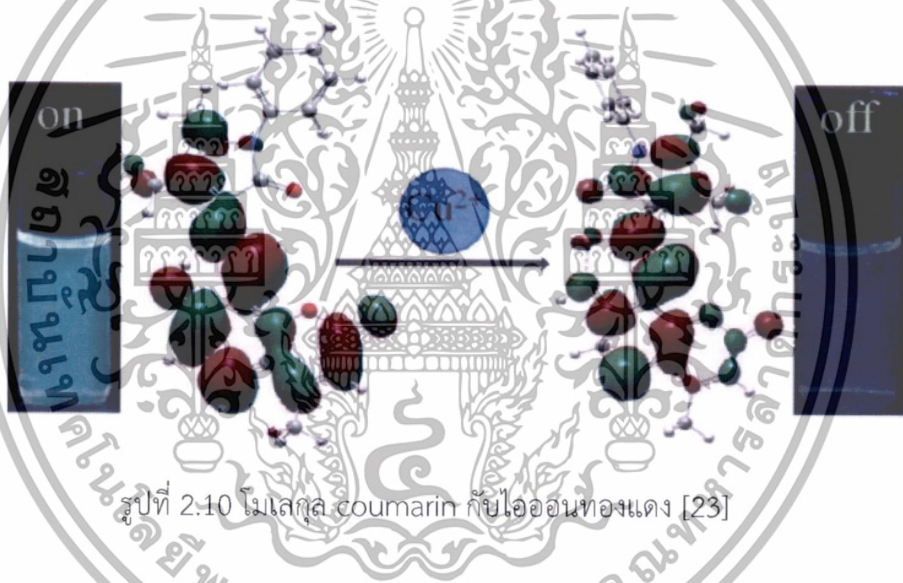
#### 1.) กระบวนการ Paramagnetic fluorescence quenching

เป็นกระบวนการที่โมเลกุลเซนเซอร์ของส่วนฟลูออโรฟอร์แสดงสมบัติทางแสงออกมา แต่เมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะที่มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติกจะไม่สามารถแสดงผลทางแสงได้ เนื่องจากสมบัติพาราแมกเนติกของไอออนโลหะจะไปขัดขวางการเกิด intersystem crossing (isc) ของส่วนฟลูออโรฟอร์ โดยพลังงานจะถ่ายเทจากสถานะกระตุ้นของส่วนฟลูออโรฟอร์ไปยังสถานะกระตุ้นของไอออนโลหะแล้วจึงคายพลังงานลงสู่สถานะพื้น พลังงานที่คายออกจะไม่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงทางแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งไอออนของโลหะที่มีสมบัตินี้ ได้แก่ Cu(II), Cr(III), Co(II) เป็นต้น [2] ดังรูปที่ 2.9 งานวิจัยที่ใช้กระบวนการนี้ เช่น โมเลกุล coumarin ที่มีการจับไอออนทองแดง ซึ่งมีสมบัติพาราแมกเนติก ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงแบบ ON-OFF [23] ดังรูปที่ 2.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 กระบวนการ Paramagnetic fluorescence quenching [2]

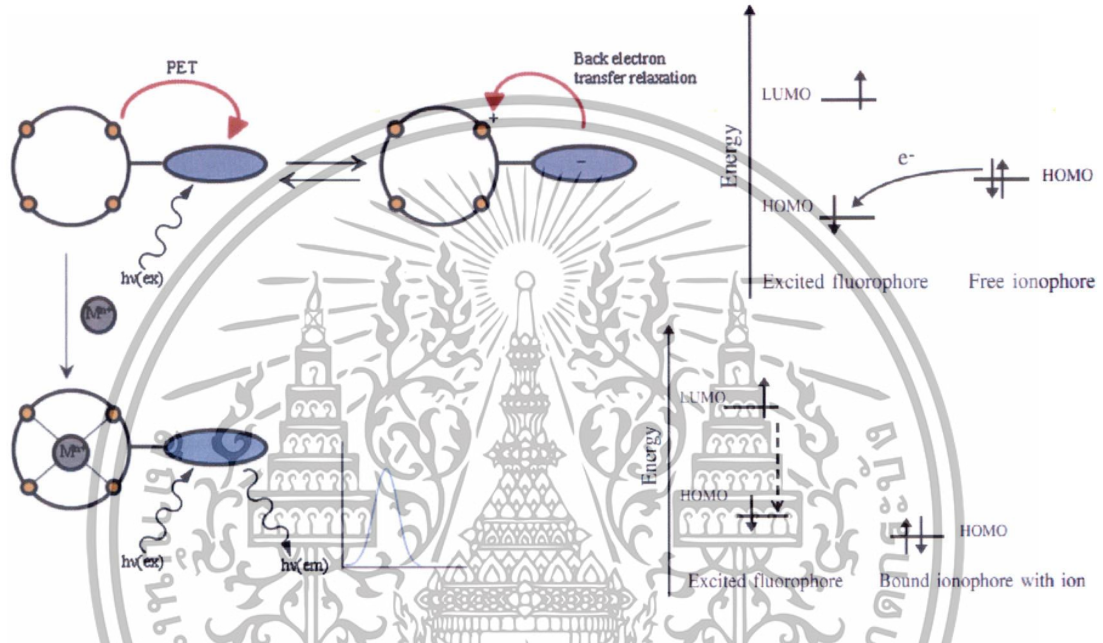


รูปที่ 2.10 โมเลกุล coumarin กับไอออนทองแดง [23]

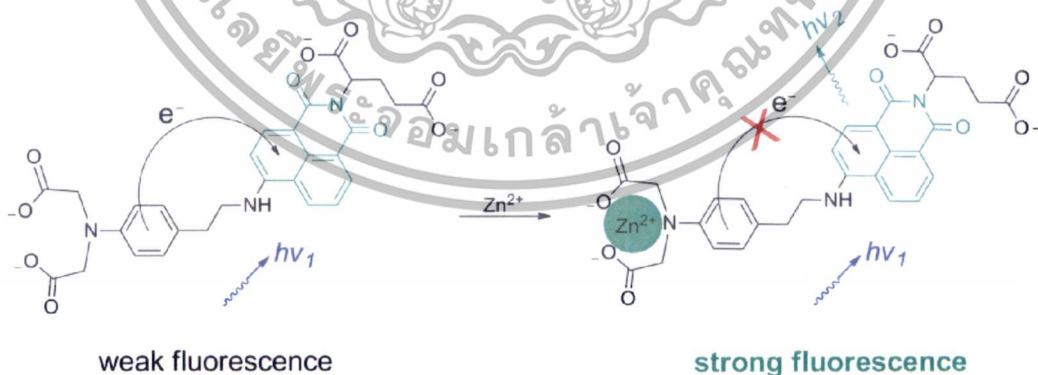
## 2.) กระบวนการ Photoinduced Electron Transfer (PET)

เป็นกระบวนการที่ไม่แสดงพลังงานในรูปแสงโดยจะเกิดการปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันระหว่างส่วนฟลูออโรฟอร์และส่วนไอออนฟอร์หรืออีกทางหนึ่งคือตัวให้อิเล็กตรอนและตัวรับอิเล็กตรอน โดยมีการออกแบบให้ส่วนฟลูออโรฟอร์ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน และส่วนของไอออนฟอร์ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เช่น หมู่เอมีน ( $-NH_2$ ) หรือ หมู่เอไมด์ ( $-CONH$ ) การทำงานของกระบวนการนี้ปกติจะถูกกระตุ้นด้วยแสง เมื่อได้รับพลังงานถึงค่าหนึ่งอิเล็กตรอนในส่วนฟลูออโรฟอร์จะเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น และหลังจากนั้นอิเล็กตรอนจากส่วนของไอออนฟอร์จะเคลื่อนที่ไปสภาวะพื้นของส่วนฟลูออโรฟอร์ หรือการเกิด intramolecular electron transfer quenching ซึ่งในสภาวะนี้จะไม่เกิดแสงฟลูออเรสเซนซ์ แต่เมื่อมีการดักจับไอออนของโลหะที่ส่วนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามแต่หน้าไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของไอออนฟออร์ทำให้อิเล็กตรอนในสภาวะพื้นของไอออนฟออร์มีพลังงานที่ต่ำกว่าพลังงานที่สภาวะพื้นของส่วนฟลูออโรฟอร์ จึงทำให้ไม่สามารถเกิดการส่งผ่านของอิเล็กตรอนระหว่างไอออนฟออร์ไปสู่ฟลูออโรฟอร์ได้ ดังนั้นในสภาวะที่มีการดักจับไอออนของโลหะเกิดขึ้นจะเกิดแสงฟลูออเรสเซนซ์ โดยความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์จะแปรผันตรงปริมาณไอออนของโลหะ [2] ดังรูปที่ 2.11 งานวิจัยที่ใช้กระบวนการนี้ เช่น โมเลกุล 4-amino-1,8-Naphthalimide ที่มีการดักจับกับไอออนสังกะสี โดยมีการแสดงผลทางแสงแบบ OFF-ON [24] ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 กระบวนการ photoinduced electron transfer [1-2]

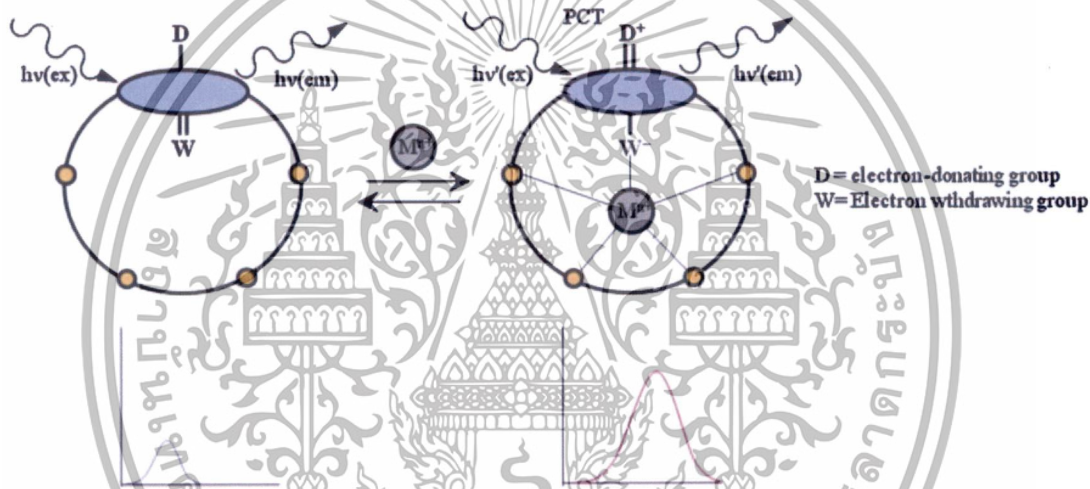


รูปที่ 2.12 โมเลกุล 4-amino-1, 8-Naphthalimide กับไอออนสังกะสี [24]

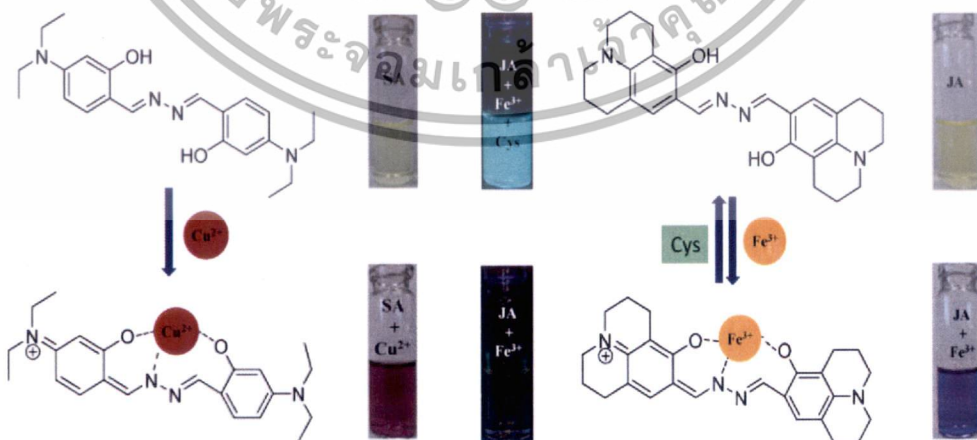
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.) กระบวนการ Photoinduced Charge Transfer (PCT)

เป็นกระบวนการที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากตัวให้อิเล็กตรอนไปยังตัวรับอิเล็กตรอน โดยส่วนฟลูออโรฟอร์ทำหน้าที่เป็นทั้งส่วนที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เช่น หมู่อะมีน (-NH<sub>2</sub>) และตัวดึงอิเล็กตรอน เช่น หมู่นิโตร (-NO<sub>2</sub>) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากตัวให้อิเล็กตรอนไปสู่ตัวดึงอิเล็กตรอนของฟลูออโรฟอร์ หรือการเกิด internal charge transfer (ICT) ซึ่งในสภาวะนี้จะเกิดฟลูออเรสเซนซ์เมื่อได้รับไอออนของโลหะฟลูออเรสเซนซ์จะเปลี่ยนแปลงไป โดยความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนไปแปรผันตรงกับปริมาณไอออนโลหะ [2] ดังรูปที่ 2.13 งานวิจัยที่ใช้กระบวนการนี้ เช่น โมเลกุลในกลุ่ม Aldazine ที่มีการจับกับไอออนทองแดงและเหล็ก โดยมีการแสดงผลทางแสงที่ความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป [25] ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.13 กระบวนการ Photoinduced charge transfer [1-2]



รูปที่ 2.14 โมเลกุลในกลุ่ม Aldazine กับไอออนทองแดงและเหล็ก [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาใดๆของเอกสารอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

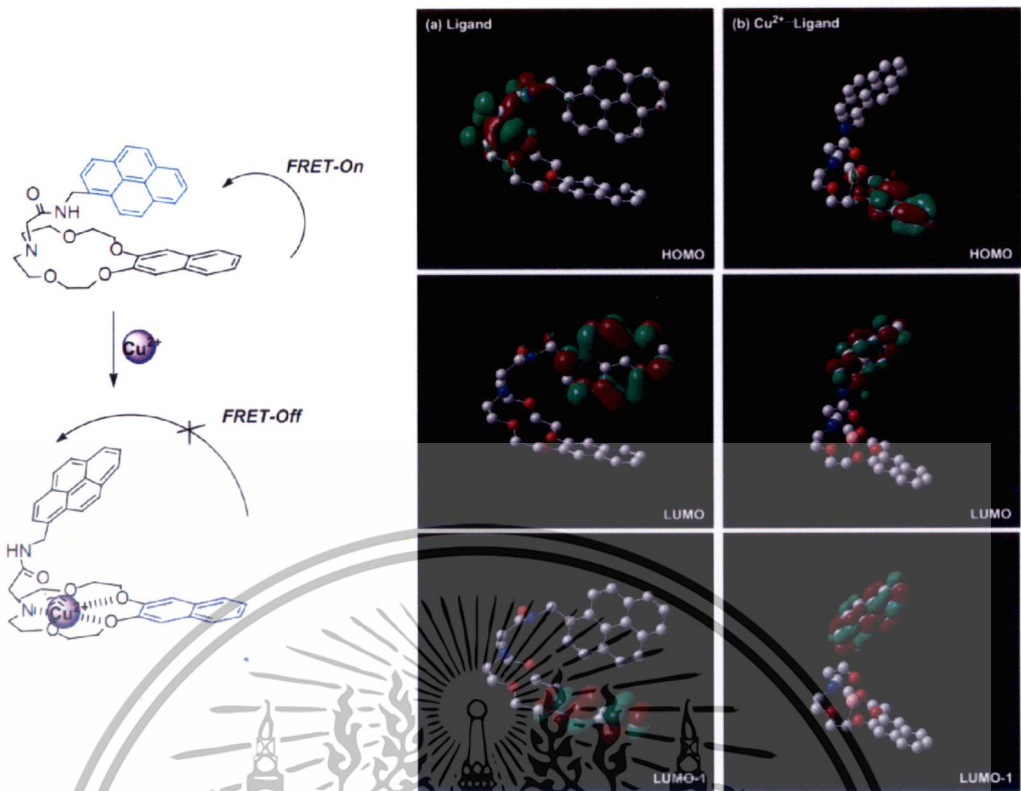
#### 4.) กระบวนการ Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)

เป็นกระบวนการที่มีส่วนฟลูออโรฟอร์อยู่ส่วนปลายทั้งสองข้างและเชื่อมด้วยส่วนไอโอโนฟอร์ ขนาดวงที่สามารถล้อมจับไอออนของโลหะได้มีขนาด 10-100 Å โดยกระบวนการจะเกิดเมื่อส่วนฟลูออโรฟอร์ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (donor) ได้รับพลังงานค่าหนึ่งที่ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังส่วนไอโอโนฟอร์ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน (acceptor) หลังจากนั้นจะคายพลังงานออกมาในรูปแสง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่ไอโอโนฟอร์จะทำการล้อมจับไอออนของโลหะ ทำให้เกิดการซ้อนทับกันของระดับพลังงาน การดูดกลืนพลังงานและคายพลังงานของหมู่ให้และหมู่รับอิเล็กตรอน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่คายออกมาหรือเกิดการ shift ของพลังงาน [2] ดังรูปที่ 2.15 งานวิจัยที่ใช้กระบวนการนี้ เช่น โมเลกุล N-(pyrenylmethyl)naphtha-azacrown ที่มีการจับกับไอออนทองแดง โดยโครงสร้างมีการโอบล้อมของส่วนฟลูออโรฟอร์ และมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมาส่วนไอโอโนฟอร์ [26] ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.15 กระบวนการ Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) [2]

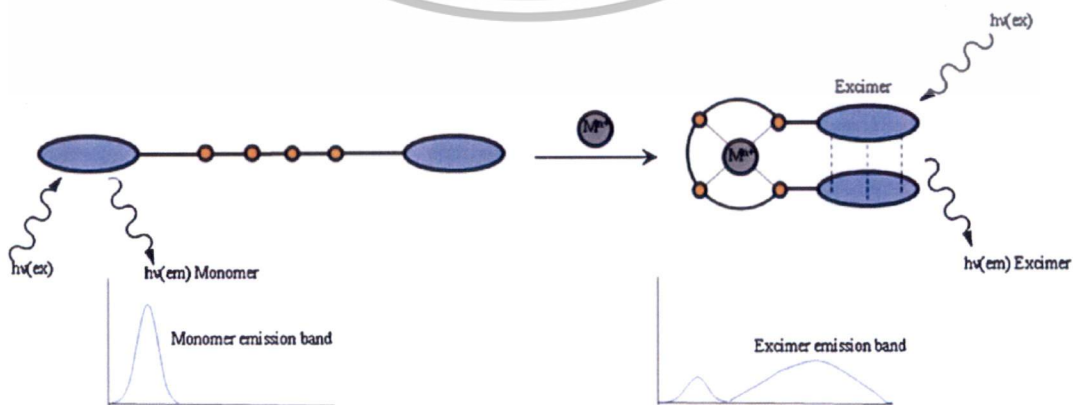
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 สารเชิงซ้อนโมเลกุล N-(pyrenylmethyl)naphtha-azacrown กับไอออนทองแดง [26]

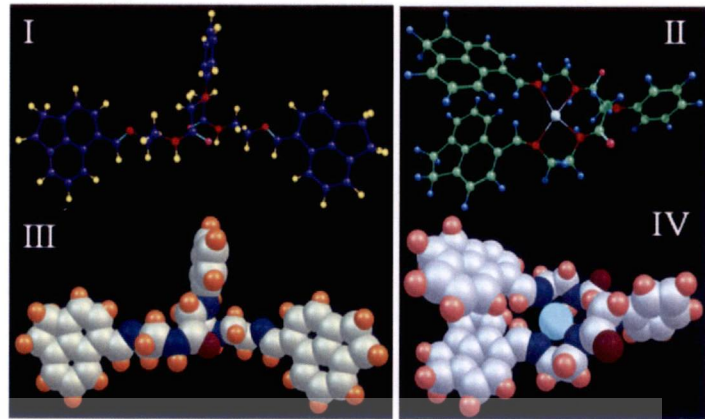
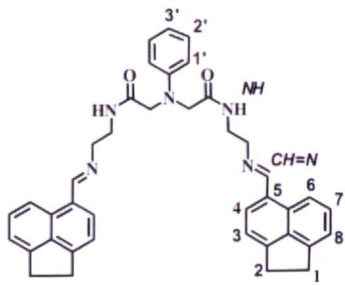
5.) กระบวนการ Excimer หรือ exciplex formation

เป็นกระบวนการที่คล้ายกับกระบวนการ Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) ต่างกันที่เมื่อมีการจับไอออนของโลหะแล้ว ได้รับพลังงานถึงค่าหนึ่งจะทำให้เกิดการอันตรกิริยาระหว่างสถานะกระตุ้นและสถานะพื้นของส่วนฟลูออโรฟอร์ ทำให้เกิดสารใหม่เรียกว่า excimer หรือ exciplex formation โดยพลังงานในการคายออกมาจะมีพลังงานต่ำกว่ามอโนเมอร์ และเกิดฟลูออโรฟอร์ที่กว้างเกิดขึ้น [2] ดังรูปที่ 2.17 งานวิจัยที่ใช้กระบวนการนี้ เช่น โมเลกุล acenaphthere ที่มีการจับไอออนทองแดง [27] ดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.17 กระบวนการ Excimer หรือ exciplex formation [2]

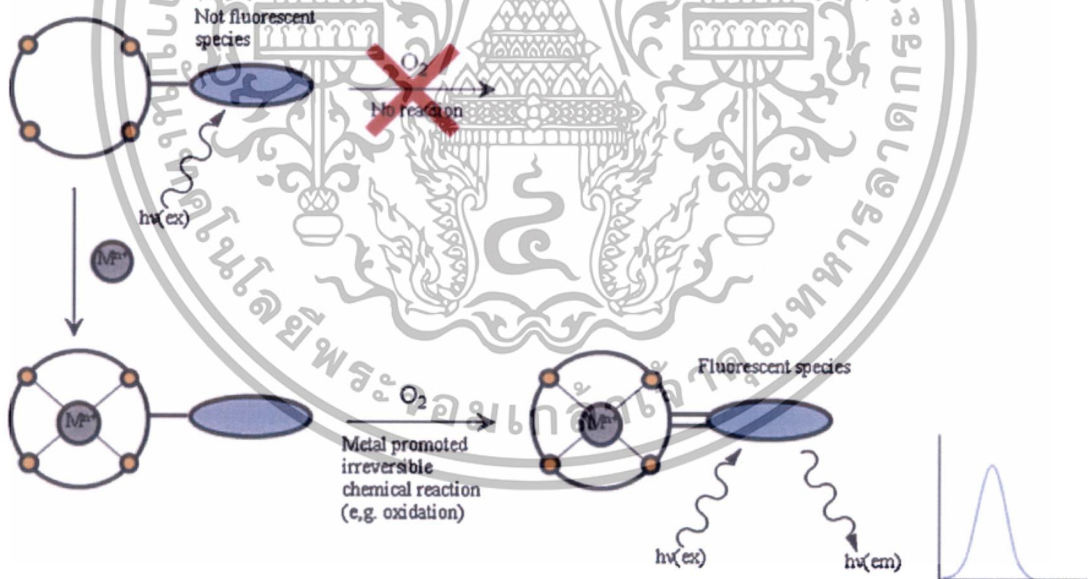
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 โมเลกุล acenaphthene ที่มีการจับไอออนทองแดง [27]

#### 6.) กระบวนการ Irreversible reaction-based sensor

เป็นกระบวนการแบบ OFF-ON ซึ่งเป็นเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะต่อสภาพแวดล้อม โดยโมเลกุลจะมีการแสดงสมบัติทางแสงออกมาก็ต่อเมื่ออยู่ในสภาพแวดล้อมที่จำเพาะ เช่น อุณหภูมิสูง เกิดการออกซิเดชัน เป็นต้น [2] ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 กระบวนการ Irreversible reaction-based sensor [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.4 ทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base

สารเชิงซ้อนของโลหะประกอบด้วยไอออนโลหะทำหน้าที่เป็นประจุบวกหรือเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (acceptor) มีสมบัติเป็นกรดลิวอิส และลิแกนด์ทำหน้าที่เป็นประจุลบหรือเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (donor) มีสมบัติเป็นเบสลิวอิส ในขณะที่กรดและเบสเหล่านี้ยังแบ่งเป็น hard หรือ soft อีกด้วย โดยขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในลิแกนด์ สำหรับความเป็น hard หรือ soft ขึ้นกับสภาพการมีขั้วได้ (polarization) เมื่อมีการเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลชนิดอื่น ๆ นั้น โมเลกุลหรือไอออนสามารถเกิดการบิดเบี้ยวได้ง่าย ซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กตรอนในโมเลกุลที่เกิดสภาพขั้วได้ทำให้เกิดการดึงดูดหรือผลักโดยประจุกับโมเลกุลอื่นทำให้เกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่นนั้นเกิดเป็นสภาพขั้วขึ้น นอกจากนี้ยังขึ้นกับปัจจัยอื่นอีก เช่น ขนาดประจุ สภาพการมีขั้วได้ (polarization) พลังงานของออร์บิทัลที่อิเล็กตรอนใช้สร้างพันธะ (HOMO-LUMO) อิเล็กโทรเนกาติวิตี (EN) และความไวในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น

กรดแก่ (hard acid) และเบสแก่ (hard base) ต้องมีขนาดเล็กและไม่เกิดสภาพการมีขั้วได้  
กรดอ่อน (soft acid) และเบสอ่อน (soft base) ต้องมีขนาดใหญ่จะเกิดสภาพการมีขั้วได้

ทฤษฎี HSAB อธิบายถึงความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้หลักที่ว่า กรดแก่จะเกิดพันธะกับเบสแก่ และกรดอ่อนจะเกิดพันธะกับเบสอ่อนจึงจะได้สารเชิงซ้อนที่เสถียร ซึ่งปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับแก่ (hard) หรืออ่อน (soft) ของไอออนสามารถสรุปได้ดังนี้ 1.) ขนาดของไอออน โดยไอออนขนาดเล็ก “แก่ (hard)” กว่าไอออนขนาดใหญ่ 2.) เลขออกซิเดชัน โดยโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสูง “แก่ (hard)” กว่าโลหะที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ 3.) กลุ่มลิแกนด์ในสารเชิงซ้อน ถ้าเป็นลิแกนด์เบสอ่อนก็จะเพิ่มความอ่อนให้แก่โลหะหรือในทางกลับกันถ้าลิแกนด์เป็นเบสแก่จะเพิ่มความแก่ให้แก่โลหะ

ตารางที่ 2.1 การจำแนก Hard-Soft Acid-Base [28-29]

กลุ่มแก่ (hard)	กลุ่มระหว่าง แก่และอ่อน	กลุ่มอ่อน (soft)
<b>กรด</b> ไอออนของโลหะแอลคาไลน์ ไอออนของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท ไอออนของโลหะทรานซิชันเบาที่มีเลขออกซิเดชันสูง เช่น Ti(IV), Co(III), ไฮโดรเจนไอออน	Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)	ไอออนของโลหะทรานซิชันหนัก เช่น Ag(I), Hg(I) > Hg(II) Ti(I) > Ti(II) ไอออนของโลหะทรานซิชันเบาที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ เช่น Cu(I), Ni(0)
<b>เบส</b> $F > Cl > Br > I$ $O \gg S$ $N \gg P$ ไอออนลบที่มี F, O, N เป็นอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอน เช่น $NH_3$ , $H_2O$ , $OH^-$ , $O^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $F^-$ , $Cl^-$	$Br^-$ , $N_3^-$ , $N_2^-$ , $SO_3^{2-}$ , $NO_2^-$	$F < Cl < Br < I$ $O \ll S$ $N \ll P$ $H^-$ , หมู่อัลคิลและอนุมูลที่มี C, P และ S เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน

## 2.2 สารเชิงซ้อนของโลหะ

โดยทั่วไปสารประกอบระหว่างโลหะกับอโลหะจะเกิดพันธะไอออนิก โดยเกิดจากการดึงดูดระหว่างประจุบวกของโลหะกับประจุลบของอโลหะ แต่สารประกอบโลหะดังกล่าวเป็นโลหะทรานซิชันจะสามารถเกิดการสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent) กับอโลหะหรือกลุ่มโมเลกุลหรือไอออนเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่สามารถจับกับไอออนหรือไอออนเชิงซ้อนอื่นที่มีประจุตรงข้ามได้ อโลหะทำหน้าที่เป็นผู้ให้อิเล็กตรอน ซึ่งอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนอาจเป็นไอออนลบ เช่น  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $H^-$  หรืออาจเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวในโมเลกุล เช่น อะตอมไนโตรเจนในโมเลกุลแอมโมเนีย พันธะโคเวเลนต์ที่เกิดขึ้นเป็นโมเลกุลของเกลือเชิงซ้อนที่เรียกว่า สารประกอบโคออร์ดิเนชันหรือสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน หรือโลหะเชิงซ้อนและไอออนหรือโมเลกุลที่เกิดพันธะโคเวเลนต์กับโลหะไอออนเรียกว่า “ลิแกนด์”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ชนิดของโครงสร้างลิแกนด์

ลิแกนด์เป็นเบสตามนิยามของลิวอิส ซึ่งต้องมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอย่างน้อย 1 คู่ เพื่อใช้ในการสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับไอออนของโลหะ โดยทั่วไปลิแกนด์แบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ได้แก่

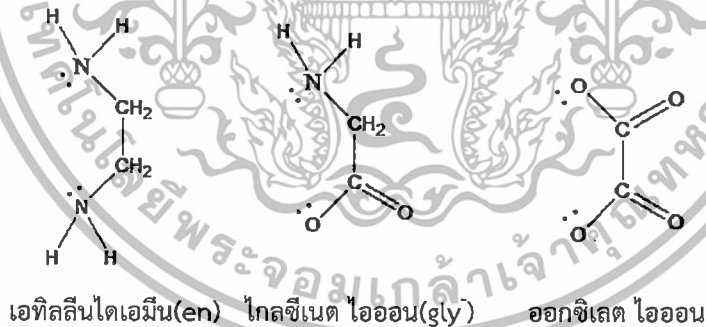
1.) มอนอดেন্ট (monodentate) หมายถึงลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนเพียงหนึ่งอะตอม เช่น น้ำ, แอมโมเนีย, คลอไรด์

2.) พอลิเดนเตต (polydentate) หมายถึงลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งอะตอม เช่น เอทิลีนไดเอมีน (en) มีอะตอมไนโตรเจนที่มีอิเล็กตรอนผู้ให้อิเล็กตรอน 2 อะตอม จึงเรียกว่าไบเดนเตต (bidentate) เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิเตตไอออน ( $\text{EDTA}^{4-}$ ) เป็นลิแกนด์ที่เรียกว่าเฮกซะเดนเตต เนื่องจากมีไนโตรเจน 2 อะตอมและออกซิเจน 4 อะตอมเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน

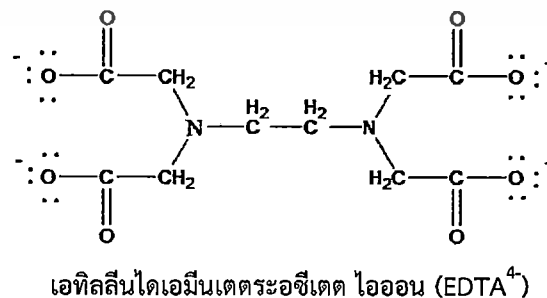
#### มอนอดেন্টลิแกนด์



#### ไบเดนเตตลิแกนด์



#### เฮกซะเดนเตตลิแกนด์



รูปที่ 2.20 ชนิดของโครงสร้างลิแกนด์ [28-29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้แล้วมอโนเดนเทติแกนด์ที่สามารถใช้อะตอมได้มากกว่า 1 ชนิดในการจับกับไอออนของโลหะ เช่น  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  เป็นต้น เรียกว่าแอมไบเดนเทติแกนด์

ในบางครั้งอาจเรียกพอลิเดนเทติแกนด์ว่าตัวกระทำคีเลต (Chelating agent) เนื่องจากพอลิเดนเทตเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ เมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะแล้วจะมีลักษณะคล้ายการโอบจับเกิดเป็นลักษณะที่เป็นวง เรียกว่าวงคีเลต เรียกสารหรือไอออนเชิงซ้อนแบบนี้ว่าสารคีเลตหรือโลหะคีเลต

สำหรับ EDTA นั้นนิยมนำมาใช้ในการดึงไอออนของโลหะออกจากลิแกนด์ เพื่อให้ลิแกนด์สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจาก EDTA มีราคาที่ถูก และสามารถจับไอออนได้อัตราส่วน 1:6 และมีความสามารถในการดึงดูไอออนโลหะที่สูง [30]

#### ปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของสารเชิงซ้อน

ปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของสารเชิงซ้อนมีหลายปัจจัยทั้งที่มีจากไอออนโลหะหรือลิแกนด์ โดยในที่นี้จะกล่าวถึง 4 ปัจจัย ดังนี้

##### 1.) พลังงานเสถียรของสนามผลึก (CFSE)

เป็นการคำนวณผลของพลังงานอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัล โดยหากการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่มีความเป็นไปได้ โดยสารเชิงซ้อนที่มีการเกิดปฏิกิริยาได้เร็วจะมีค่า CFSE ที่ต่ำ ส่วนสารเชิงซ้อนที่เกิดปฏิกิริยาช้าจะมีค่า CFSE ที่สูง

##### 2.) ทฤษฎี Hard Soft Acid Base (HSAB)

อธิบายถึงความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้หลักที่ว่า กรดแก่จะเกิดพันธะกับเบสแก่ และกรดอ่อนจะเกิดพันธะกับเบสอ่อน จึงจะได้สารเชิงซ้อนที่เสถียร

##### 3.) อิทธิพลของการเกิดวง

ลิแกนด์ที่จับกับไอออนโลหะแล้วทำให้เกิดวงได้จะมีความเสถียรเพิ่มขึ้น และยิ่งปริมาณวงคีเลตเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเสถียรเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้สารเชิงซ้อนที่มีวงคีเลตขนาดเล็กจะมีความเสถียรที่มากกว่าขนาดใหญ่และอะตอมผู้ให้ในวงคีเลตก็มีผลต่อความเสถียร โดยถ้าเป็นอะตอมไนโตรเจนทั้งคู่จะมีความเสถียรมากกว่าอะตอมออกซิเจนทั้งคู่

##### 4.) Steric effect

เป็นผลของเกะกะของโครงสร้างลิแกนด์ โดยถ้ามีหมู่เกะกะอยู่ใกล้อะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนทำให้เกิดการผลักรันระหว่างหมู่ดังกล่าวส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างลิแกนด์กับไอออนของโลหะที่ไม่แข็งแรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 การปนเปื้อนของไอออนโลหะในแหล่งน้ำ

การปนเปื้อนของไอออนโลหะเป็นปัญหาสำคัญที่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อสิ่งแวดล้อม คุณภาพผลผลิตพืชอาหารและสุขภาพของมนุษย์ โดยทั่วไปการปนเปื้อนโลหะหนักทั้งในดินและในน้ำ เกิดจากการใช้สารเคมีทางการเกษตร เช่น สารเคมีปราบศัตรูพืช ทั้งยาฆ่าหญ้า ยาฆ่าแมลง ปุ๋ยเคมี และปุ๋ยอินทรีย์ประเภทต่างๆ อีกทั้งอาจมีการปนเปื้อนจากการปล่อยของเสียออกจากโรงงาน อุตสาหกรรม หรือจากกิจกรรมเหมืองแร่ประเภทต่างๆ [31] แม้ว่าโรงงานจะมีระบบบำบัดของเสียที่ได้มาตรฐาน แต่ต้องมีการตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะในธรรมชาติ เนื่องจากการได้รับปริมาณโลหะเข้าร่างกายมากเกินไปส่งผลกระทบต่อการทำงานของร่างกายที่ผิดปกติ เช่น โลหะปรอทและตะกั่ว ส่งผลกระทบต่อการทำงานของระบบประสาทส่วนกลางผิดปกติ โลหะทองแดง แคดเมียม และปรอท ส่งผลกระทบต่อการทำงานของตับและไต ส่วนโลหะนิกเกิล โครเมียม และแคดเมียม ส่งผลกระทบต่อกระดูก ผิวหนัง และฟัน เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะที่ปนเปื้อนในธรรมชาติซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น Atomic Absorption Spectrophotometry AAS (Flame techniques), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), Atomic Absorption Spectrophotometry AAS (Graphite Furnace techniques) เป็นต้น แต่เนื่องจากกระบวนการตรวจวัดด้วยเทคนิคดังกล่าวมีความยุ่งยาก และมีต้นทุนในการตรวจวัดที่ค่อนข้างสูง [32-33] จึงได้มีการพัฒนาการตรวจวัดไอออนของโลหะโดยใช้สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์พร้อมทั้งพัฒนาโมเลกุลของสารอินทรีย์เพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะที่สูงและสามารถตรวจวัดได้ในปริมาณความเข้มข้นที่น้อย ซึ่งการปนเปื้อนของไอออนของโลหะที่สามารถเข้าสู่ร่างกายได้นั้นส่วนใหญ่มาจากแหล่งน้ำ จึงมีการสนใจในการควบคุมปริมาณไอออนของโลหะในน้ำซึ่งแสดงในตารางที่ 2.2-2.4

ตารางที่ 2.2 ค่ามาตรฐานโลหะที่กำหนดมาตรฐานโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม [34]

ชนิดโลหะ	ค่ามาตรฐาน (มก./ล.)
1. สังกะสี (Zn)	ไม่เกิน 5.0
2. โครเมียมชนิดเฮกซะวาเลนต์ (Hexavalent Cr)	ไม่เกิน 0.25
3. โครเมียมชนิดไตรวาเลนต์ (Trivalent Cr)	ไม่เกิน 0.75
4. ทองแดง (Cu)	ไม่เกิน 2.0
5. แคดเมียม (Cd)	ไม่เกิน 0.03
6. แบเรียม (Ba)	ไม่เกิน 1.0
7. ตะกั่ว (Pb)	ไม่เกิน 0.2
8. นิกเกิล (Ni)	ไม่เกิน 1.0
9. แมงกานีส (Mn)	ไม่เกิน 5.0
10. อาร์เซนิก (As) (เมทัลลอยด์)	ไม่เกิน 0.25
11. เซเลเนียม (Se)	ไม่เกิน 0.02
12. ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 0.005

ตารางที่ 2.3 ค่ามาตรฐานโลหะที่กำหนดมาตรฐานน้ำทิ้งลงบ่อน้ำบาดาล [34]

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน(มก./ล.)
1. ทองแดง	ไม่เกิน 1.5
2. สังกะสี (Zn)	ไม่เกิน 15.0
3. โครเมียม (Cr)	ไม่เกิน 2.0
4. สารหนู (As)	ไม่เกิน 0.05
5. ไซยาไนต์ (CN)	ไม่เกิน 0.2
6. ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 0.002
7. ตะกั่ว (Pb)	ไม่เกิน 0.1
8. แคดเมียม (Cd)	ไม่เกิน 0.1
9. แบเรียม (Ba)	ไม่เกิน 1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 มาตรฐานการระบายน้ำลงทางน้ำชลประทาน และทางน้ำที่ต่อเชื่อมกับทางน้ำชลประทานในเขตพื้นที่โครงการชลประทาน [34]

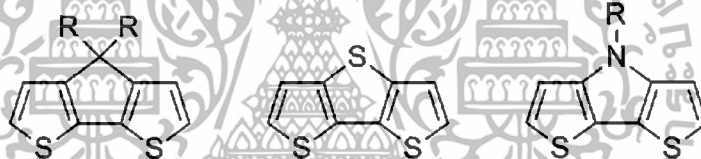
ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน(มก./ล.)
1. สังกะสี (Zn)	ไม่เกิน 5.0
2. โครเมียม (Cr)	ไม่เกิน 0.3
3. อาร์เซนิก (As)	ไม่เกิน 0.25
4. ทองแดง (Cu)	ไม่เกิน 1.0
5.ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 0.005
6. แคดเมียม (Cd)	ไม่เกิน 0.003
7. แบเรียม (Ba)	ไม่เกิน 1.0
8. เซลิเนียม (Se)	ไม่เกิน 0.02
9. ตะกั่ว (Pb)	ไม่เกิน 0.1
10. นิกเกิล (Ni)	ไม่เกิน 0.2
11. แมงกานีส (Mn)	ไม่เกิน 5.0

#### 2.4 โมเลกุล Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP)

สารอินทรีย์ได้รับความสนใจในการนำมาใช้ประโยชน์ในงานทางด้านฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการมีพันธะคู่สลับเดี่ยว (conjugate) ในโครงสร้าง ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์ โดยสารอินทรีย์นั้นสามารถออกแบบโครงสร้างและสังเคราะห์ได้ง่าย รวมทั้งยังมีความเสถียรสูง ทนความร้อนได้สูง และยังสามารถเคลือบบนพื้นผิวที่มีความยืดหยุ่นได้ด้วย แต่เนื่องจากสารอินทรีย์ส่วนใหญ่มีความสามารถในการละลายที่ต่ำ ดังนั้นจึงต้องมีการเพิ่มความยาวของหมู่อัลคิล (alkyl) ในโครงสร้างเพื่อเพิ่มความสามารถในการละลาย และสมบัติทางแสงและทางอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ยังขึ้นกับปริมาณการมีพันธะคู่สลับเดี่ยวในโครงสร้าง (conjugate) รวมทั้งยังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกับออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นจึงมีการค้นคว้าหาสารอินทรีย์ชนิดใหม่ๆขึ้นเพื่อพัฒนาสมบัติบางชนิด [35-36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) เป็นโมเลกุลที่มีลักษณะคล้ายกับ 4H-cyclopenta [2,15 -b:3,4-b']dithiophene (CPDT) และ dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene ดังรูปที่ 2.21 เกิดจากการประกบวงของ thiophene เพื่อเพิ่มการ delocalization ในโครงสร้างและยังช่วยลด band gap อีกด้วย [37] แต่เนื่องจากการประกบเป็นวงนั้นไม่เป็นที่น่าสนใจ จึงมีการเปลี่ยนจาก คาร์บอนของ CPDT ไปเป็นซัลเฟอร์ของ DTT นั้น ซึ่งทำให้เกิดอิเล็กตรอนในโครงสร้างที่เพิ่มขึ้นและยังช่วยลด band gap อีกด้วย แต่การเปลี่ยนเป็นซัลเฟอร์นั้นเกิดได้ยากและยังมีความสามารถในการละลายที่ต่ำ จึงเปลี่ยนมาเป็นไนโตรเจนแทน ซึ่งไนโตรเจนนั้นสามารถสังเคราะห์ได้ง่ายและยังสามารถต่อหมู่อัลคิลในโครงสร้างเพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายได้ นอกจากนี้ยังมีความเสถียรที่สูงกว่าด้วย การมี Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) ในโครงสร้างนั้นจะส่งผลต่อ 1.) DTP เป็นโมเลกุลที่มีสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอน จะทำให้อิเล็กตรอนในโครงสร้างเพิ่มขึ้น 2.) ช่วยลด band gaps 3.) มีความสามารถในการเคลื่อนที่ของประจุที่สูง 4.) มีความสามารถในการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ ในสถานะของแข็งและของเหลวสูง [35]



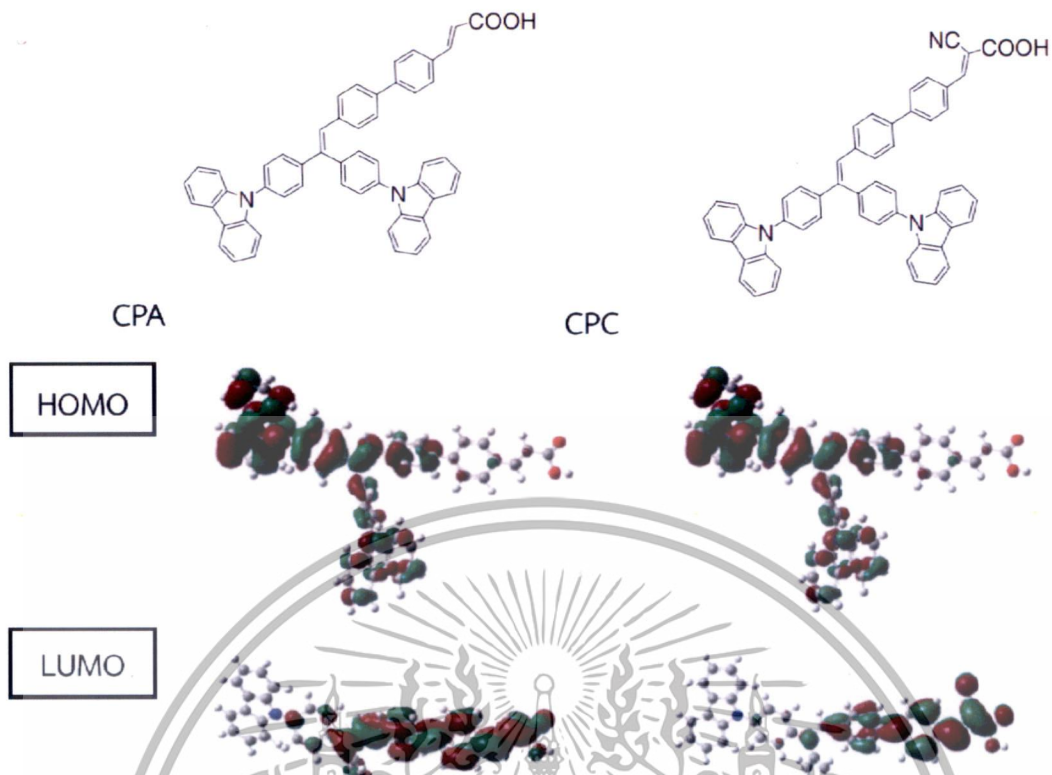
รูปที่ 2.21 Fused-ring bithiophene [35]

สำหรับหมู่ N-function ของโมเลกุล DTP นั้นได้มีการเปลี่ยนแปลงหมู่ที่ทำการเกาะกับอะตอมไนโตรเจน เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่หมู่เกาะเป็นไฮโดรเจนกับหมู่อัลคิลพบว่าหมู่อัลคิลจะมีความสามารถในการละลายที่เพิ่มขึ้นและมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยด้วย และเมื่อหมู่อัลคิลมีความยาวเพิ่มขึ้น ความสามารถในการละลายก็จะเพิ่มขึ้นด้วย แต่การดูดกลืนแสงนั้นจะมีความยาวคลื่นที่ไม่แตกต่างกันมากนัก [36]

## 2.5 โมเลกุลที่มีอะตอมไนโตรเจนและออกซิเจน

โดยทั่วไปการตรวจจับไอออนของโลหะจะต้องเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับไอออนของโลหะ ซึ่งอะตอมที่นำมาจับกับไอออนของโลหะได้แก่ ออกซิเจน, ไนโตรเจน, ซัลเฟอร์ เป็นต้น และจะเป็นไปตามทฤษฎี Hard-soft acid-base นอกจากนี้ผลของตำแหน่งอะตอมของหมู่ไอโอโนฟอรีนโครงสร้างก็มีผลต่อการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะอีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้มีความสนใจโมเลกุลที่มีอะตอมของไนโตรเจนและออกซิเจนที่ใช้ในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะ ดังนั้นจึงมีการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันและตำแหน่งของอะตอมดังกล่าว เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการตัดสินใจในการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์

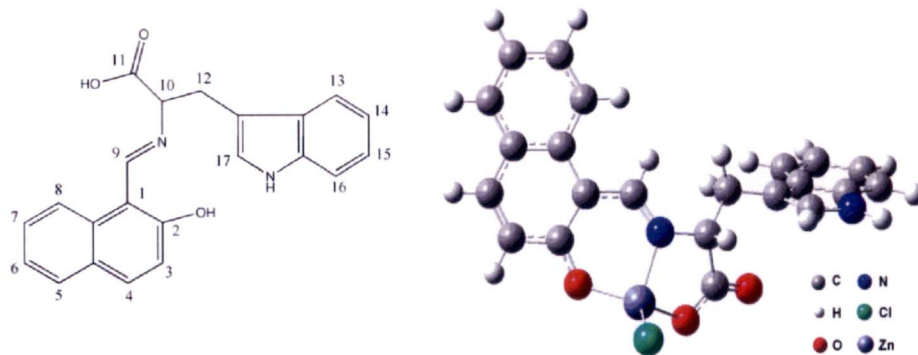
การมีโมเลกุล  $C\equiv N$ ,  $COOH$  และ  $COOH$  ในโครงสร้างนั้น เป็นการเพิ่มความเป็นขั้วในโมเลกุล ทำให้สามารถละลายได้ดีในสารละลายที่มีขั้ว โดยหมู่  $COOH$  นี้จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารละลาย ซึ่งจะส่งต่อการดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นหรือเกิดการเลื่อน (red shift) และการเพิ่มขึ้นของหมู่  $C\equiv N$  จะทำให้การดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้แล้วการมี  $C\equiv N$  ยังสามารถเกิด intermolecular interaction เนื่องจากมีความเป็นขั้วที่สูงและสามารถเกิดอันตรกิริยากับสารละลายเป็นพันธะไฮโดรเจนได้อีกด้วย ซึ่งส่งผลกระทบต่อแสดงผลเมื่อมีการตรวจจับไอออนของโลหะที่ชัดเจนกว่า เมื่อทำการคำนวณทางเคมีควอนตัมโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) เพื่ออธิบายผลของการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโมเลกุลที่สถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นของการมีหมู่  $C\equiv N$  พบว่าผลของการมีหมู่  $C\equiv N$  ทำให้อิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้นมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่มากกว่าการไม่มีหมู่  $C\equiv N$  [38] ดังรูปที่ 2.22 แต่ความจำเพาะในการจับไอออนของโลหะชนิดเดียวกันคือไอออนของสังกะสี



รูปที่ 2.22 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนของหมู่  $C\equiv N$  และ  $COOH$  [38]

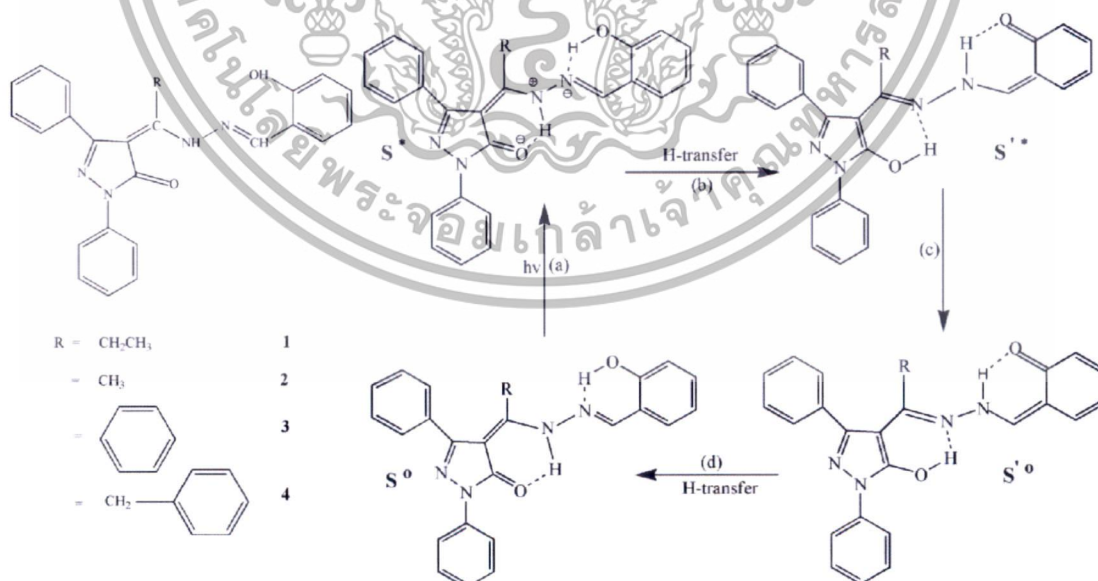
การเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่  $C=N$  เป็นตัวเชื่อมระหว่างโมเลกุลของฟลูออโรฟอร์ พบว่าการแสดงผลทางแสงของโมเลกุลเซินเซอร์อ่อนลง (weak fluorescence) ซึ่งเป็นผลมาจากเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่าน  $C=N$  ได้ไม่ดีแต่เมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะการแสดงผลทางแสงจะชัดเจนขึ้น (strong fluorescence) [39-40] ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดอันตรกิริยาโลหะระหว่างหมู่  $C=N$  และ  $C=O$  ของ  $COOH$  กับไอออนของโลหะ จะเกิด  $\pi$ -conjugated ในหมู่  $C=N$  และเกิดการพอร์มกับหมู่  $C=O$  ทำให้เกิดการแสดงสัญญาณทางแสงผ่านหมู่  $C=O$  โดยการมีหมู่  $C=N$  จะมีการสามารถจับกับไอออนของสังกะสีและตะกั่วได้ดี จากนั้นได้มีการคำนวณทางเคมีควอนตัมโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) พบว่ามีการจัดตัวกับไอออนสังกะสีด้วยรูปร่างแบบทรงสี่หน้า (tetrahedron) [40-41] ดังรูปที่ 2.23 การจะเกิดสารเชิงซ้อนรูปร่างทรงสี่หน้าได้นั้นต้องมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 เกิดจากการไฮบริดเซชันของออร์บิทัลอะตอมแบบ  $sp^3$  ซึ่งลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนรูปร่างนี้ได้ต้องมีขนาดใหญ่พอเหมาะ เช่น คลอไรด์ไอออน โบรมไนด์ไอออนและไอโอดีนไอออน เมื่อจับไอออนของโลหะที่มีโครงแบบกึ่งเฉื่อย ( $ns^2$ ) หรือมีโครงแบบอิเล็กตรอนคล้ายพวกกึ่งเฉื่อย  $(n-1)d^{10}$  [39,41]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.23 สารเชิงซ้อนของไอออนสังกะสีของหมู่ C=N และ C=O [41]

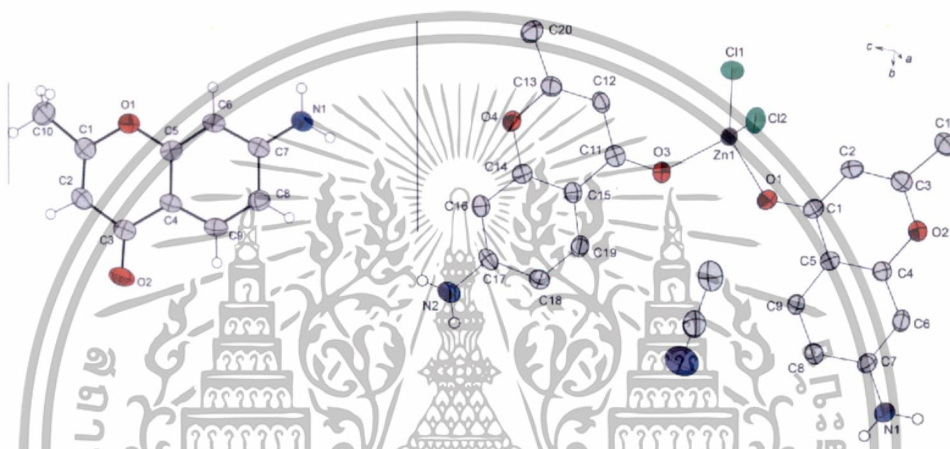
การเปลี่ยนโมเลกุลลิแกนด์เป็นแบบไบเดนเตตดังรูปที่ 2.24 ที่มีลักษณะคล้ายกับโมเลกุลดังรูปที่ 2.23 โดยมีหมู่ OH และ NH เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน และหมู่ C=O และ C=N เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของตัวให้และตัวรับอิเล็กตรอนและเกิดการจับเป็นวงหกเหลี่ยมที่สถานะพื้น หลังจากนั้นเมื่อได้รับพลังงานถึงค่าหนึ่งจะเกิดการเคลื่อนย้ายของไฮโดรเจนทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนลดลง แต่เมื่อมีการจับกับไอออนสังกะสีจะไปเพิ่มความแข็งแรงภายในโครงสร้าง ทำให้การสูญเสียพลังงานในการสั่นลดลง ส่งผลให้การคายพลังงานที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นหรือ red shift นอกจากนี้การเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ไปตัวรับอิเล็กตรอนจะไปลดพลังงานการทรานซิชัน ทำให้แถบพลังงานของสารเชิงซ้อนลดลงด้วย [40]



รูปที่ 2.24 โมเลกุล 4-acyl pyrazolone [40]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปลี่ยนจากหมู่ C=N เป็นหมู่ NH โดยหมู่ NH เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนและ C=O เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนโดยโมเลกุลเป็นลิแกนด์แบบไบเดนเทต ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ 2 ตำแหน่ง การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จาก NH ผ่านพันธะคู่ไปหมู่ C=O เป็นกระบวนการ internal charge transfer การดักจับไอออนของโลหะจะเกิดที่หมู่รับอิเล็กตรอนหรือหมู่ดึงอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้เกิดสารเชิงซ้อนโลหะที่หมู่ C=O ระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างลดลง ทำให้โมเลกุลมีความแข็งแรงขึ้นและไปลดพลังงานจาก  $\pi \rightarrow \pi^*$  [42-44] ดังรูปที่ 2.25



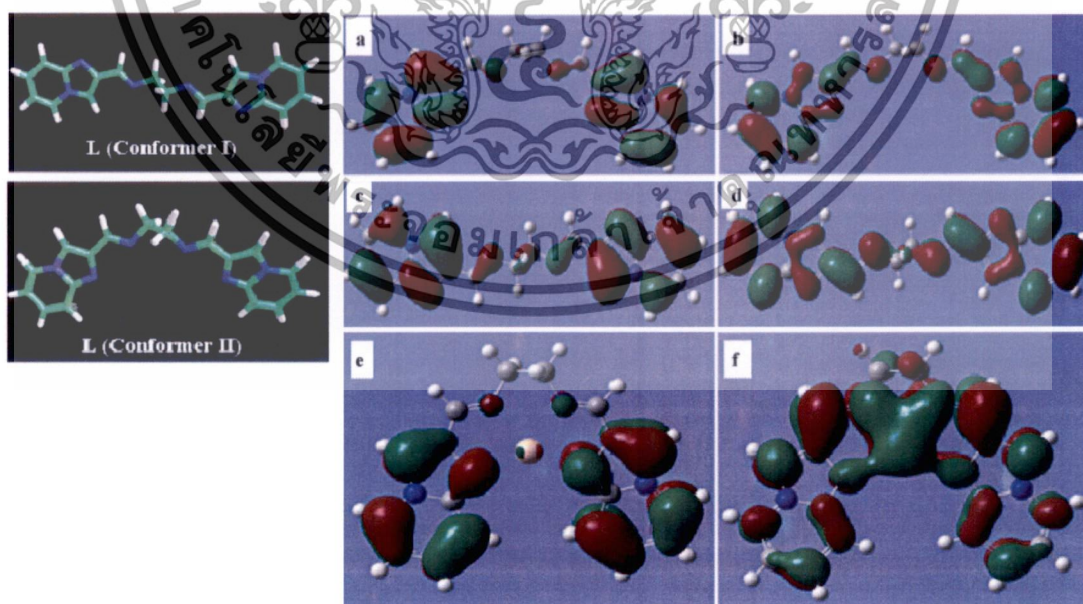
รูปที่ 2.25 สารเชิงซ้อนของไอออนโลหะสังกะสีของหมู่ C=O [42]

## 2.6 การคำนวณทางเคมีควอนตัมของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนโลหะ

การศึกษาทางด้านทฤษฎีโดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับในกลุ่มนักวิจัยด้านเคมีคำนวณ และสามารถให้ข้อมูลที่ถูกต้องทำให้เข้าใจถึงสมบัติในระดับโมเลกุล ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีนี้สามารถทำนายแนวโน้มสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงานสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลที่เหมาะสม [45-46] เพื่อนำเป็นโมเลกุลต้นแบบก่อนการสังเคราะห์เฉพาะโมเลกุลที่มีสมบัติที่ดีสำหรับเซนเซอร์ และใช้ในการปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลเพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่ต้องการตรวจวัด นอกจากนี้ยังใช้เป็นข้อมูลในการอธิบายผลด้านสมบัติทางโมเลกุลควบคู่กับงานวิจัยอีกด้วย

การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนของโลหะมีการคำนวณทางเคมีควอนตัมโดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอนและระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) [45-46,49-51] การศึกษาสมบัติของโมเลกุลเซนเซอร์ เช่น โครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสมมีความเสถียรสถานะพื้นและสถานะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระตุ้น ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโมเลกุล เป็นต้น จะต้องมีการคำนวณหาโครงสร้างโมเลกุลที่มีความเสถียร ซึ่งพลังงานความเสถียรนี้ต้องมีค่าพลังงานในการหมุนและบิดโครงสร้างที่ต่างกันน้อยกว่า 0.01 กิโลแคลอรีต่อโมล [47-48] การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานจะใช้ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP/6-31G(d) เพื่อนำไปใช้หาการดูดกลืนแสงและความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นของโมเลกุล ดังเช่น โมเลกุลเซนเซอร์ที่มีหมู่เอทิลีนไดเอมีน (ethylene diamine) สามารถเกิดคอนฟอร์เมชันได้ 2 แบบ ดังนั้นจึงใช้วิธีการคำนวณทางควอนตัม ในศึกษาทางโครงสร้าง ระดับพลังงานที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุล เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมในการเกิดอันตรกิริยาจับไอออนของโลหะได้ดังรูปที่ 2.26 เป็นโครงสร้างของโมเลกุล imidazo[1,2-a]pyridine ที่สามารถเกิดคอนฟอร์เมชัน 2 แบบ ทำให้เกิดสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่แตกต่างกัน และส่งผลต่อการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะ พบว่าคอนฟอร์เมชัน 2 มีกรรหมุนและบิดโครงสร้างทำให้เกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่ดีกว่า [49] และการปรับปรุงโครงสร้างเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอท โดยทำศึกษาสมบัติทางโมเลกุลของการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในโครงสร้างเพื่อเพิ่มการตรวจวัดได้ที่มีปริมาณน้อยลง [50] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการปรับเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีความเฉพาะต่อไอออนทองแดง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการละลายสำหรับตรวจวัดในน้ำ [51] เป็นต้น

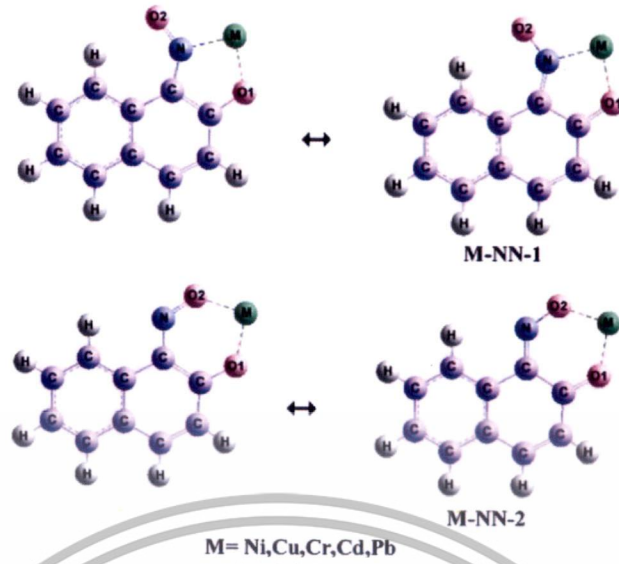


รูปที่ 2.26 โมเลกุลเซนเซอร์ที่มีหมู่ ethylene diamine [49]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาสารเชิงซ้อนโลหะโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/lanl2dz [46-50] ใช้คำนวณพลังงานการจับ (binding energy) ของสารเชิงซ้อนโลหะ สมบัติทางโครงสร้างของสารเชิงซ้อน ความเสถียรทางโครงสร้างและการเคลื่อนที่ระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะระดับพลังงานสถานะพื้นและกระตุ้น เป็นต้น ซึ่งการคำนวณเหล่านี้สามารถบอกถึงความเสถียรของสารเชิงซ้อนโลหะและโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ที่เหมาะสมในการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะได้ดังรูปที่ 2.27 เป็นการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง M-1-nitroso-2-naphthol กับไอออนโลหะ ( $[M(mnt)_2]^{2-}$ ) (นิกเกิล, พาราเดียม, แพททินัม, สังกะสี, แคดเมียมและปรอท) โดยไอออนของแต่ละชนิดสามารถเกิดอันตรกิริยาที่ตำแหน่งอะตอมของโมเลกุลเซนเซอร์ที่ต่างกัน และความยาวพันธะของสารเชิงซ้อนโลหะต่างชนิดกันจะมีความยาวพันธะที่แตกต่างกันขึ้นกับความแรงในการเกิดอันตรกิริยาของสารเชิงซ้อนโลหะหรือความเสถียรของสารเชิงซ้อนดังรูปที่ 2.28 เป็นการเกิดสารเชิงซ้อนของโมเลกุลเซนเซอร์ maleonitriledithiolate กับไอออนของโลหะ(นิกเกิล, ทองแดง, โครเมียม, แคดเมียมและตะกั่ว) เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องมีค่าพลังานความเสถียรของสารเชิงซ้อนของโลหะและสามารถคำนวณหาพลังงานการจับ (binding energy) ของสารเชิงซ้อนโลหะได้จาก  $BE_{[M-Ligand]} = E_{[M-Ligand]} - E_{Metal\ ion} - E_{Ligand}$  เมื่อ  $E_{[M-Ligand]}$  เป็นพลังงานความเสถียรของสารเชิงซ้อนของโลหะ,  $E_{Metal\ ion}$  เป็นพลังงานความเสถียรของไอออนของโลหะ และ  $E_{Ligand}$  เป็นพลังงานความเสถียรของโมเลกุลเซนเซอร์ โดยค่าพลังาน binding จะแสดงถึงความเสถียรต่อการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ พบว่าค่าพลังาน binding ที่น้อยที่สุดแสดงถึงการเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะชนิดนั้นได้ดีที่สุด [47-48,51] และยังมีการศึกษาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น เพื่อดูแนวโน้มการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล โดยพิจารณาจากการดูคลื่นพลังานที่ oscillator strength ที่ต่ำสุดเป็นการแสดงถึงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะ [47-48] การเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้นแบบ LLCT เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุล, LMCT เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากโมเลกุลเซนเซอร์ไปไอออนโลหะ และ MLCT เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากไอออนของโลหะไปโมเลกุลเซนเซอร์ ซึ่งการเคลื่อนที่แบบ LMCT และ MLCT เป็นการแสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะได้ด้วย [53] จากที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการศึกษาเพื่อใช้อธิบายผลทางด้านโมเลกุลและสมบัติบางประการ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านเซนเซอร์ และเป็นการศึกษาการคำนวณด้วยระเบียบวิธีหนึ่งเท่านั้น นอกจากนี้สารเชิงซ้อนโลหะยังสามารถศึกษาสมบัติได้อีกหลายอย่าง เช่น มุมระหว่างอะตอมที่มีการเกิดอันตรกิริยากับไอออนโลหะ พลังงานของแถบช่องว่างและผลของสารละลาย เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 สารเชิงซ้อนระหว่าง M-1-nitroso-2-naphthol กับไอออนโลหะ [47]



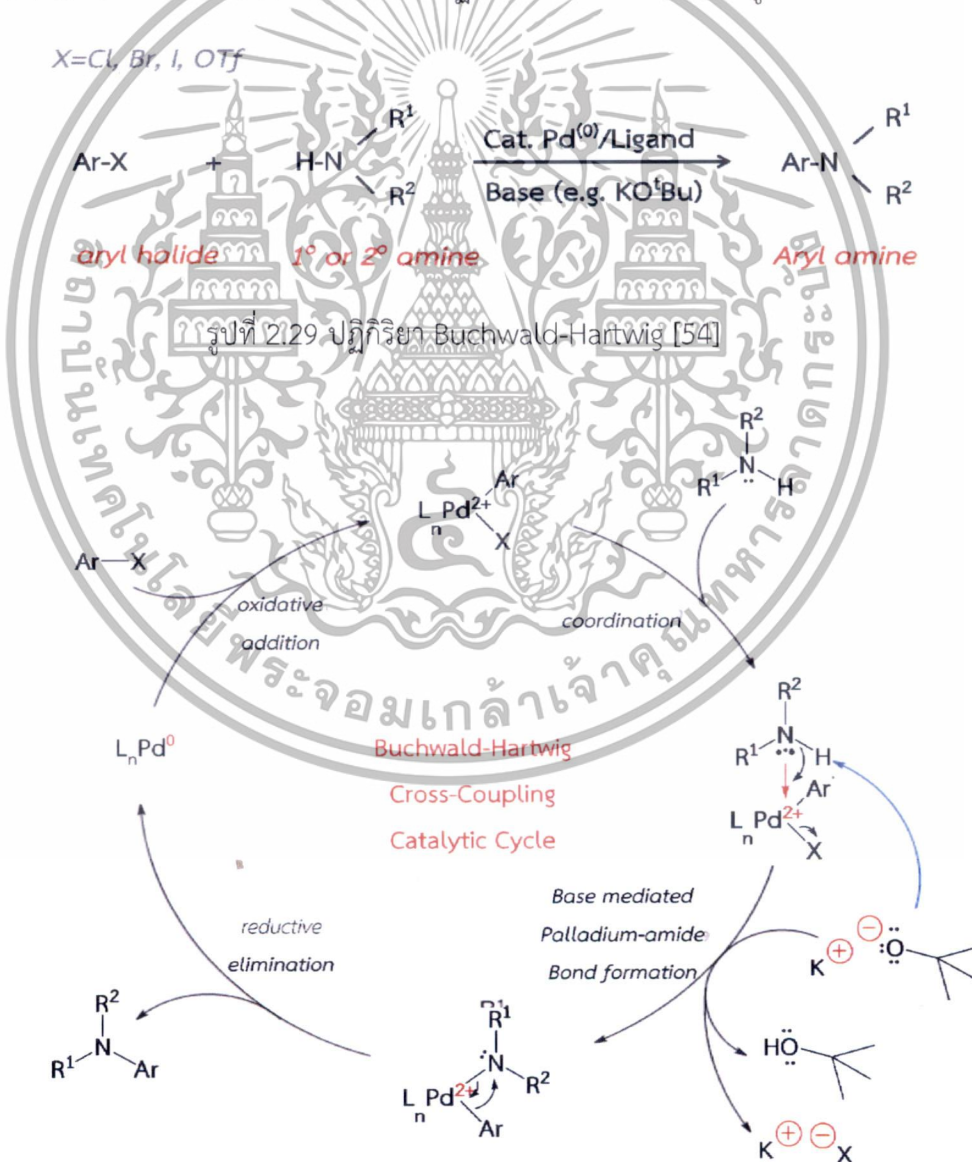
รูปที่ 2.28 สารเชิงซ้อนระหว่าง maleonitriledithiolate กับไอออนโลหะ  $[M(mnt)_2]^{2-}$  [48]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7 ปฏิกริยาการสังเคราะห์

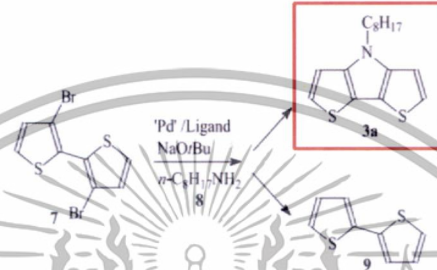
### 2.7.1 ปฏิกริยา Buchwald-Hartwig

ปฏิกริยา Buchwald-Hartwig เป็นปฏิกริยาของสารอินทรีย์ที่เกิดจากการทำปฏิกริยาระหว่างหมู่แฮไลด์และหมู่เอมีน โดยมีพาราเดียมเป็นตัวเร่ง ซึ่งตัวเร่งในปฏิกริยานี้จะทำงานคู่กับลิแกนด์ในสถานะที่เป็นเบส [54] ดังรูปที่ 2.29 ปฏิกริยาจะเริ่มจากการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันระหว่างหมู่แฮไลด์และพาราเดียม ตามด้วยการเกิดการโคออร์ดิเนตของหมู่เอมีนกับพาราเดียม และเบสจะเข้าจับกับโปรตอนของหมู่เอมีนเกิดเป็นหมู่เอไมด์และเอาโปรตอนหลุดออก จากนั้นพาราเดียมจะหลุดออกและแทนที่ด้วยหมู่แฮไลด์ซึ่งเป็น leaving group สุดท้ายจะเกิดปฏิกริยารีดักชันเพื่อให้พาราเดียมมีประจุเป็น 0 และสามารถนำกลับมาใช้ในการทำปฏิกริยาเหมือนเดิม [55] ดังรูปที่ 2.30



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

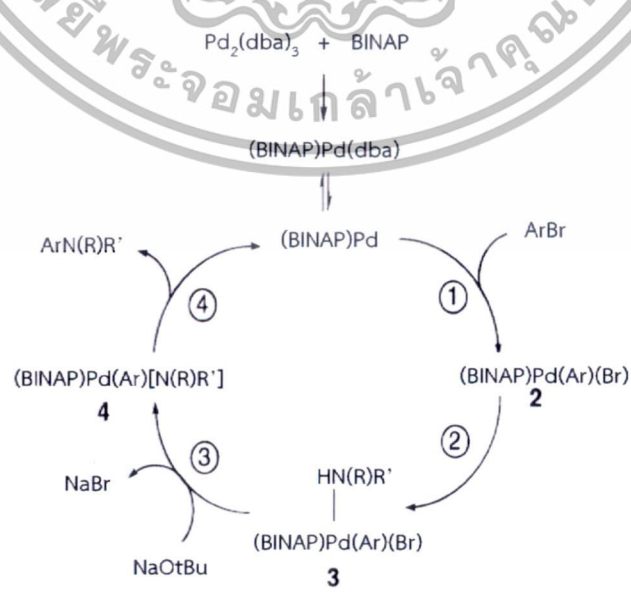
ปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig ได้ใช้ในการสังเคราะห์ Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) ซึ่งได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ในสภาวะต่างๆโดยใช้พาราเดียมและลิแกนด์ชนิดต่างๆเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [37] ดังรูปที่ 2.31 สำหรับงานวิจัยนี้ได้มีการนำสภาวะที่ดีที่สุดมาทำการสังเคราะห์โมเลกุล Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) ซึ่งได้แก่ ตัวเร่งคือ Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> ลิแกนด์คือ BINAP ในสารละลายโทลูอีน โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไปที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และกลไกการทำงานของตัวเร่งกับลิแกนด์ [56] ดังรูปที่ 2.32



Entry	Catalyst	Ligand added <sup>a</sup>	Reaction time (h) <sup>b</sup>	Solvent	Temperature (°C)	9 (%)	3a <sup>c</sup> (%)	Catalyst concentration (mol%)
1 <sup>d</sup>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>	3, 5	Toluene	110	Only	0	5
2 <sup>d</sup>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	P( <i>o</i> -tol) <sub>3</sub>	3, 5	Toluene	110	Only	0	5
3 <sup>d</sup>	PdCl <sub>2</sub>	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>	3, 5	Toluene	140	Only	0	5
4 <sup>d</sup>	Pd(DPPF)Cl <sub>2</sub>	DPPF	3, 5	Toluene	110	0	38	5
5 <sup>d</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BINAP	7	Toluene	110	0	67	5
6 <sup>d</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BINAP	31	Toluene	90	0	13	5
7 <sup>d</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BINAP	4, 75	<i>p</i> -Xylene	130	0	66	5
8 <sup>d</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BINAP	7	DMF	110	0	0	5
9 <sup>d</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BINAP	13, 5	Toluene	110	0	68	1
10 <sup>e</sup>	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BINAP	7	Toluene	110	0	80	5

<sup>a</sup> The ratio P/Pd=4 in all cases.  
<sup>b</sup> Until 7 had completely reacted (TLC control).  
<sup>c</sup> Isolated yields.  
<sup>d</sup> On 1.5 mmol scale.  
<sup>e</sup> On 15 mmol scale.

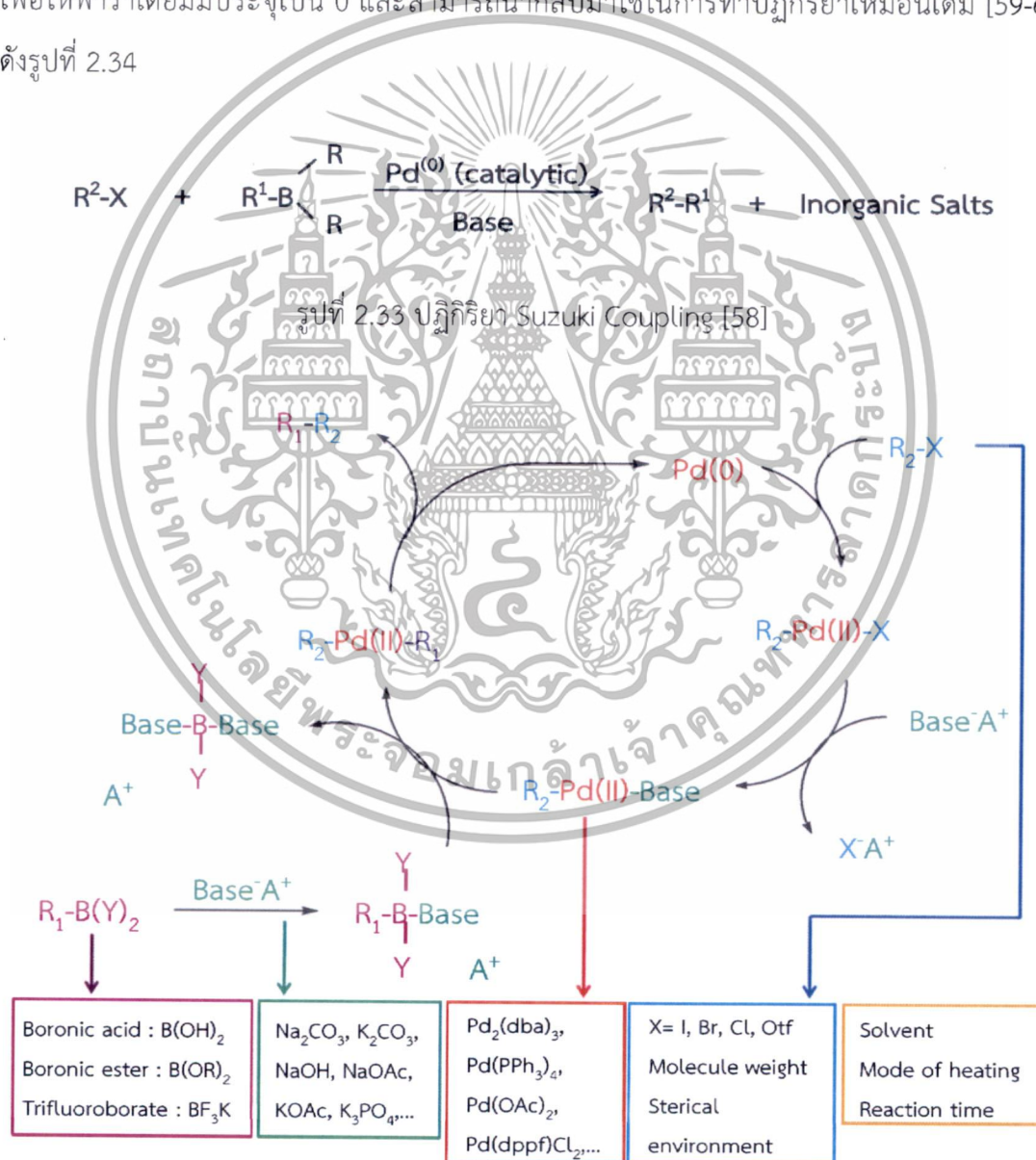
รูปที่ 2.31 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุล Dithieno[3,2-d;2',3'-b]pyrrole (DTP) [56]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ส่วนตัวเท่านั้นเพื่อการศึกษาเท่านั้นนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7.2 ปฏิกิริยา Suzuki Coupling

ปฏิกิริยา Suzuki เป็นปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่แฮไลด์และหมู่โบรโรนิกแอซิก โดยมีพาราเดียมเป็นตัวเร่ง ในสถานะที่เป็นเบส [58] ดังรูปที่ 2.33 ปฏิกิริยาจะเริ่มจากการเกิดปฏิกิริยา oxidative addition ระหว่างหมู่แฮไลด์และพาราเดียม ประจุบวกของเบสจะเข้าจับกับหมู่แฮไลด์เกิดเป็นเกลือและประจุลบของเบสจะแทนที่หมู่แฮไลด์ ขณะเดียวกันหมู่โบรโรนิกแอซิกจะเกิดการฟอร์มตัวกับประจุลบของเบส จากนั้นเกิดการ transmetalation ระหว่างพาราเดียมกับหมู่โบรโรนิกแอซิกที่มีการฟอร์มตัวกับเบส สุดท้ายจะเกิดปฏิกิริยา reductive elimination เพื่อให้พาราเดียมมีประจุเป็น 0 และสามารถนำกลับมาใช้ในการทำปฏิกิริยาเหมือนเดิม [59-61] ดังรูปที่ 2.34



รูปที่ 2.34 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Suzuki Coupling [58]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยา Suzuki ได้ถูกนำมาใช้ในการต่อโมเลกุลระหว่าง DTP กับวงอะโรมาติก เพื่อช่วยในการเพิ่มการดูดกลืนแสงที่ความยาวเพิ่มขึ้น ซึ่งได้มีการศึกษาหาสภาวะต่างๆ ในการสังเคราะห์โดยใช้พาราเดียมและลิแกนด์ชนิดต่างๆเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 2.35 สำหรับในงานวิจัยนี้ได้มีการนำสภาวะที่ดีที่สุดมาทำการต่อโมเลกุลระหว่าง DTP กับวงอะโรมาติก ซึ่งได้แก่ ตัวเร่งคือ  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ลิแกนด์คือ  $\text{PPh}_3$  โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไปที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [61]

Entry	Pd <sup>b</sup>	Ligand	Base	Solvent	Yield
1	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{P}^t\text{Bu}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	Toluene	NR <sup>d</sup>
2	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{PCy}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	Toluene	NR <sup>d</sup>
3	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{PPh}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	Toluene	NR <sup>d</sup>
4	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{P}^t\text{Bu}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	THF/H <sub>2</sub> O	23
5	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{PCy}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	THF/H <sub>2</sub> O	65
6	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{PPh}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	THF/H <sub>2</sub> O	73
7	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2$		$\text{K}_2\text{CO}_3$	THF/H <sub>2</sub> O	46
8	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{PPh}_3$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	THF/H <sub>2</sub> O	NR <sup>d</sup>
9	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	$\text{PPh}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	THF/H <sub>2</sub> O	NR <sup>d</sup>
10	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{PPh}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	THF/H <sub>2</sub> O	32

<sup>a</sup> Reaction conditions: 70 °C, 24 h.  
<sup>b</sup> Palladium 5 mol%.  
<sup>c</sup> Ratio of ligand to palladium is 2/1 (Pd: 5 mol%).  
<sup>d</sup> No product was detected in <sup>1</sup>H NMR.

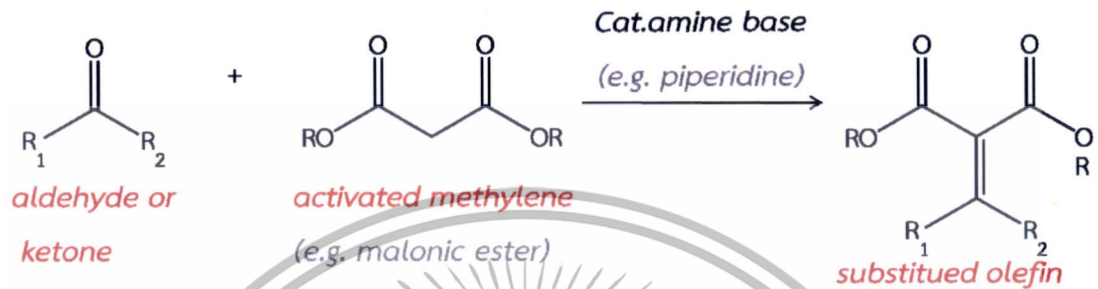
รูปที่ 2.35 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ด้วยปฏิกิริยา Suzuki [61]

### 2.7.3 ปฏิกิริยา Knoevenagel

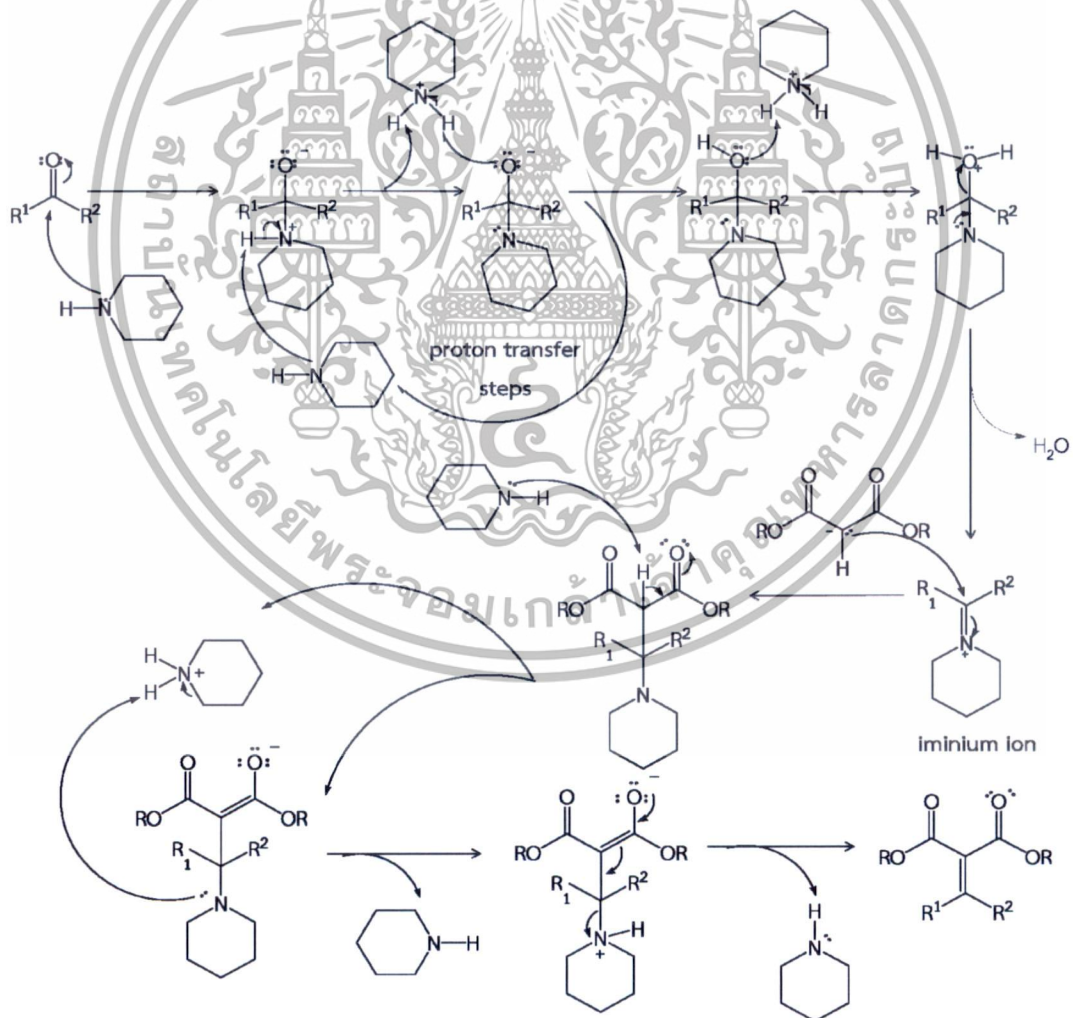
ปฏิกิริยา Knoevenagel เป็นปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่ใช้เปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของแอลดีไฮด์หรือคีโตนไปเป็นพันธะคู่ โดยใช้ตัวเร่งที่มีความเป็นเบส [62] ดังรูปที่ 2.36 ปฏิกิริยาจะเริ่มจากการ deprotonation ของหมู่แอลดีไฮด์โดยตัวเร่งเบส ทำให้เกิด enolate ซึ่งทำให้เกิดการ resonance ที่มีความเสถียร จากนั้นตัวเร่งเบสจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่แอลดีไฮด์หรือคีโตนและฟอร์มตัวเป็น iminium ion จากนั้นจะเกิดการ deprotonation โดยตัวเร่งเบสจนเกิดผลิตภัณฑ์ พร้อมทั้งได้ตัวเร่งเบสกลับมาใช้ในการทำปฏิกิริยาเหมือนเดิม [62] ดังรูปที่ 2.37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์เปลี่ยนหมู่จากแอลดีไฮด์ไปเป็นพันธะคู่ นั้นได้มีการนำมาใช้เพื่อต่อหมู่ไอออนฟอรัของโมเลกุลเซนเซอร์ เช่น การสังเคราะห์เปลี่ยนหมู่จากแอลดีไฮด์กับไซยาโนอะซิติกเอซิก ซึ่งมี piperidine เป็นตัวเร่ง โดยทำให้มีหมู่ฟังก์ชัน  $C\equiv N$ ,  $COOH$  ในโมเลกุลเพื่อใช้ดักจับไอออนของโลหะ [38]



รูปที่ 2.36 ปฏิกิริยา Knoevenagel [62]



รูปที่ 2.37 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Knoevenagel [62]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

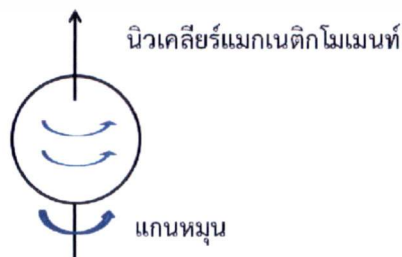
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี หรือเอ็นเอ็มอาร์ (NMR) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก เทคนิคนี้มีความสำคัญในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ เนื่องจาก NMR เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับนิวเคลียสตลอดจนสภาพแวดล้อมรอบนิวเคลียสนั้น

### 2.8.1 หลักการของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

นิวคลีโอหรือนิวเคลียสของธาตุทุกชนิดจะมีประจุ แต่จะมีนิวเคลียสบางชนิดเท่านั้นที่มีสมบัติการสปิน (spin) การสปินนี้จะกำหนดโดยเลขสปินหรือเลขสปินควอนตัม สัญลักษณ์เป็น  $I$  ซึ่งมีค่าได้ตั้งแต่  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$  โดยขึ้นอยู่กับเลขมวลหรือเลขอะตอมของนิวเคลียสดังตัวอย่างดังตารางที่ 2.5 นิวเคลียสที่มีความสำคัญในการศึกษาโครงสร้างของสารอินทรีย์คือ  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  โดย  $^1\text{H}$  เป็นนิวเคลียสที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากเป็นธาตุที่สามารถพบได้ในทุกสารประกอบอินทรีย์ทั่วไป ตารางที่ 2.5 ความสัมพันธ์ของเลขควอนตัมกับนิวเคลียสต่างๆ

สปิน	ตัวอย่างนิวเคลียส
เป็นจำนวนเท่าของ $\frac{1}{2}$	$^1\text{H}$ (1/2), $^{13}\text{C}$ (1/2), $^{31}\text{P}$ (1/2) $^{11}\text{B}$ (3/2), $^{17}\text{O}$ (5/2)
เป็นจำนวนเต็ม (1, 2, 3...)	$^2\text{H}$ (1), $^{14}\text{N}$ (1)
เท่ากับศูนย์	$^{12}\text{C}$ , $^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}$

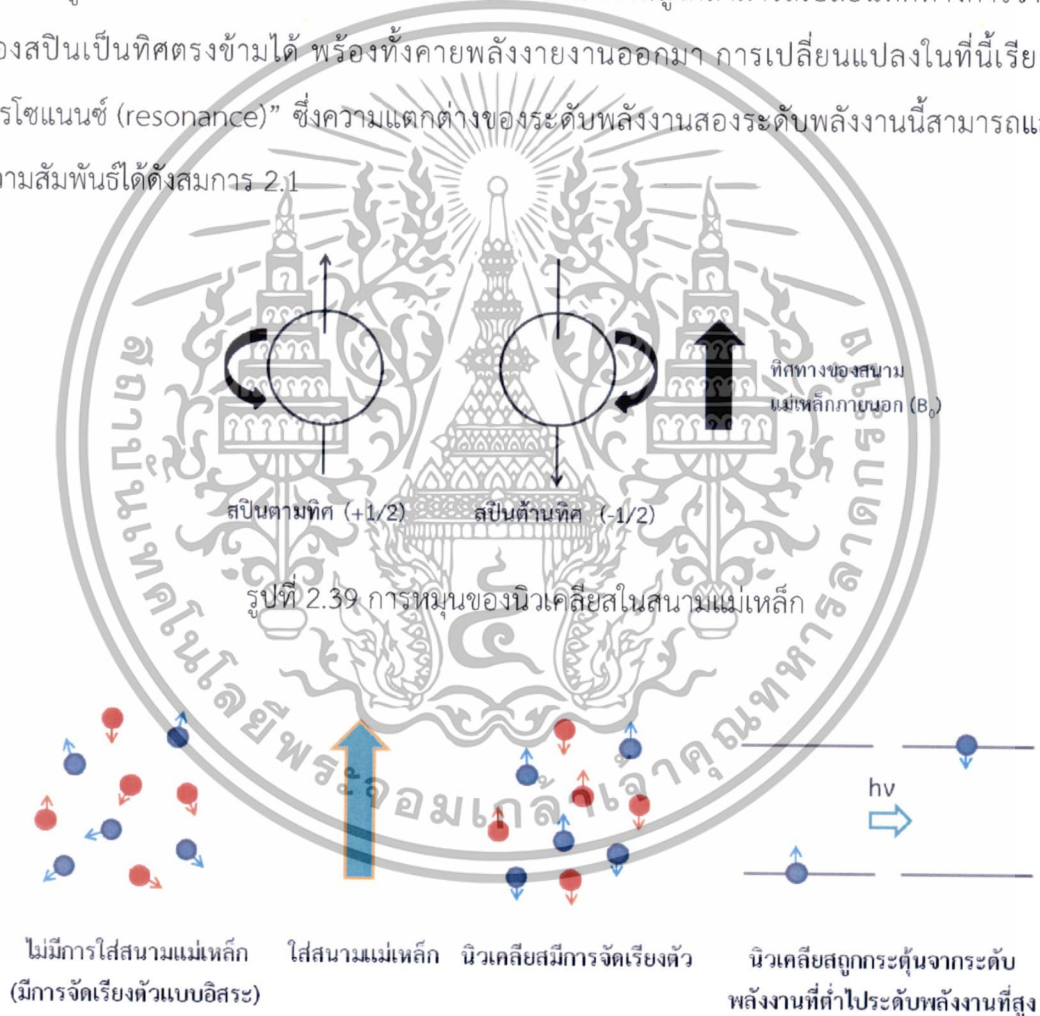
นิวเคลียสที่มีสปินจะมีการหมุน ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นเรียกว่า นิวเคลียร์แมกเนติกโมเมนต์ (nuclear magnetic moment) ขึ้นตามแกนของการหมุน (axis of rotation)



รูปที่ 2.38 การหมุนของนิวเคลียสทำให้เกิดนิวเคลียร์แมกเนติกโมเมนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยปกตินิวเคลียสจะมีการหมุนหรือสปินอย่างอิสระแต่เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอก (external หรือ applied magnetic field,  $B_0$ ) เข้าไป นิวเคลียสจะมีการจัดเรียงตัวในทิศทางขนานกับสนามแม่เหล็ก โดยจะมีการจัดเรียงตัว 2 แบบ คือ นิวเคลียสที่มีทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก มีค่าสปิน  $+1/2$  และมีพลังงานที่ต่ำ ในขณะที่นิวเคลียสที่มีทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก มีค่าสปิน  $-1/2$  จะมีพลังงานที่สูงกว่า เมื่อนิวเคลียสได้รับพลังงานในช่วงความถี่คลื่นวิทยุและเป็นพลังงานที่เหมาะสมหรือตรงกับค่าความถี่ของนิวเคลียสที่กำลังหมุน จะส่งผลให้นิวเคลียสที่อยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำ (low energy state) ให้ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้น หรือที่เรียกว่า เกิดการกลับตัวของสปิน ดังรูปที่ 2.39 ในขณะเดียวกันนิวเคลียสที่ระดับพลังงานสูงก็สามารถเปลี่ยนทิศทางการวางตัวของสปินเป็นทิศตรงข้ามได้ พร้อมทั้งคายพลังงานออกมา การเปลี่ยนแปลงในที่นี่เรียกว่า “เรโซแนนซ์ (resonance)” ซึ่งความแตกต่างของระดับพลังงานสองระดับพลังงานนี้สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ 2.1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.1)$$

เมื่อ  $\Delta E$  คือพลังงานการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน

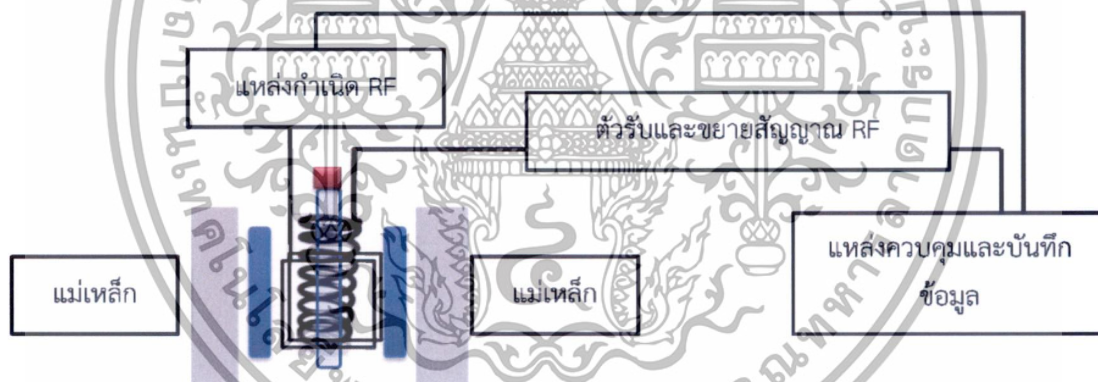
$h$  คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

$\gamma$  คือค่าคงที่ gyromagnetic ratio ซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัวของนิวเคลียสแต่ละชนิด โดยโปรตอนจะมีค่า  $2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$B_0$  คือความเข้มของสนามแม่เหล็กภายนอก (เทสลา, T)

ดังนั้นจากสมการจะเห็นว่า  $\Delta E$  จะขึ้นกับชนิดของนิวเคลียสและความเข้มของสนามแม่เหล็กภายนอก ถ้าความเข้มของสนามแม่เหล็กภายนอกเพิ่มขึ้น ค่า  $\Delta E$  จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้สภาพแวดล้อมก็มีผลต่อค่า  $\Delta E$  โดยไม่สามารถคำนวณได้จากสมการ

### 2.8.2 ส่วนประกอบของเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 2.41



รูปที่ 2.41 องค์ประกอบของเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

แหล่งกำเนิดรังสี IR เป็นแหล่งขนาดเล็กที่ทำให้เกิดความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ลำรังสีจะถูกแยกออกมาเป็นสองทางผ่านสารอ้างอิงและสารตัวอย่าง จากนั้นรังสีทั้งสองจะผ่านอุปกรณ์ตัดรังสี ซึ่งจะสลับกันผ่านไปยังโมโนโครเมเตอร์และต่อไปที่เครื่องตรวจจับสัญญาณและส่งไปที่เครื่องบันทึกผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.9 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy)

อินฟราเรดเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลสารได้ โดยการศึกษาการสั่นและการหมุนของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลสารนั้นๆ เมื่อมีการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการทรานซิชันของการสั่นของโมเลกุลและมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล ซึ่งช่วงคลื่นอินฟราเรดจะอยู่ระหว่างช่วงคลื่นวิสิเบิลและช่วงคลื่นไมโครเวฟ (0.78-1000 ไมโครเมตร) อีกทั้งเทคนิคนี้ยังสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส และสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณอีกด้วย

ช่วงคลื่นอินฟราเรดแบ่งย่อยออกเป็น 3 ช่วง ดังนี้

- 1.) อินฟราเรดย่านใกล้ (near IR, NIR) ช่วงความยาวคลื่น 0.78-2.5 ไมโครเมตร  
จำนวนคลื่น 12,800-4,000 เซนติเมตร<sup>-1</sup>
- 2.) อินฟราเรดย่านกลาง (mid or fundamental IR) ช่วงความยาวคลื่น 2.5-50 ไมโครเมตร  
จำนวนคลื่น 4,000-200 เซนติเมตร<sup>-1</sup>
- 3.) อินฟราเรดย่านไกล (far IR) ช่วงความยาวคลื่น 50-1,000 ไมโครเมตร  
จำนวนคลื่น 200-10 เซนติเมตร<sup>-1</sup>

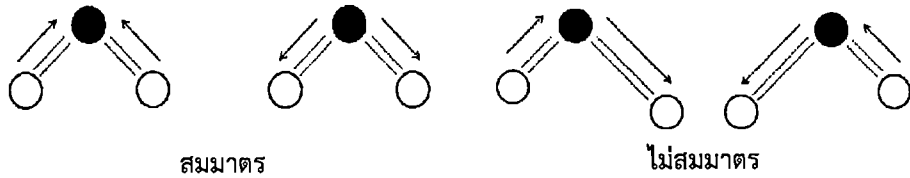
### 2.9.1 หลักการของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะใช้คลื่นอินฟราเรดที่ช่วง 4000-670 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นช่วงพลังงานที่ไม่สามารถทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลเกิดการทรานซิชันได้ แต่ทำให้เกิดการทรานซิชันของการสั่นและหมุนเท่านั้น โดยเมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดจะได้รับพลังงานและเกิดสั่นสูงขึ้น พร้อมทั้งเปลี่ยนระดับพลังงานของการสั่นที่สูงขึ้นเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นทำให้เกิดการทรานซิชันของการสั่น และเนื่องจากการทรานซิชันการสั่นใช้พลังงานที่มากกว่าการทรานซิชันการหมุน ดังนั้นในขณะที่โมเลกุลที่ได้รับพลังงานจะเกิดการทรานซิชันการหมุนเกิดขึ้นด้วย จึงทำให้อินฟราเรดสเปกตรัมเกิดเป็นแถบดูดกลืนที่กว้างขึ้นด้วย นอกจากนี้แล้วการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดได้นั้นโมเลกุลจะต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลขณะสั่น โดยถ้ายังมีความแตกต่างของ dipole moment ในโมเลกุลมาก ก็ยิ่งทำให้การดูดกลืนมีความเข้มมาก (ได้แถบที่มีความเข้มมาก, strong intensity) แต่ถ้ามีความแตกต่างระหว่าง dipole moment ในโมเลกุลน้อย ก็จะทำให้แถบที่เป็นพวก weak intensity ทั้งสองกรณีจัดว่าเป็น IR active อีกทั้งพลังงานของคลื่นอินฟราเรดที่ให้กับโมเลกุลต้องมีค่าพอดีกับพลังงานในการเปลี่ยนระดับพลังงานของการสั่นอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

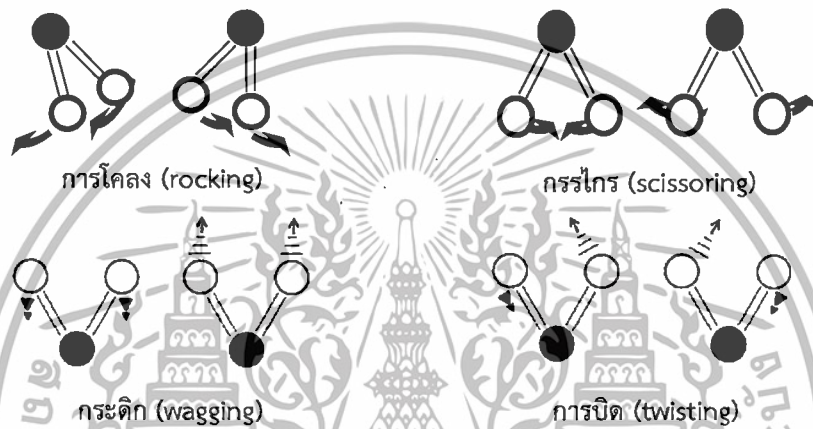
การสั่นของพันธะ จำแนกออกเป็น 2 ลักษณะดังนี้

1. การสั่นแบบยืด (stretching)



รูปที่ 2.42 การสั่นแบบยืดของสารในหมู่  $XY_2$

2. การสั่นแบบงอ (bending)

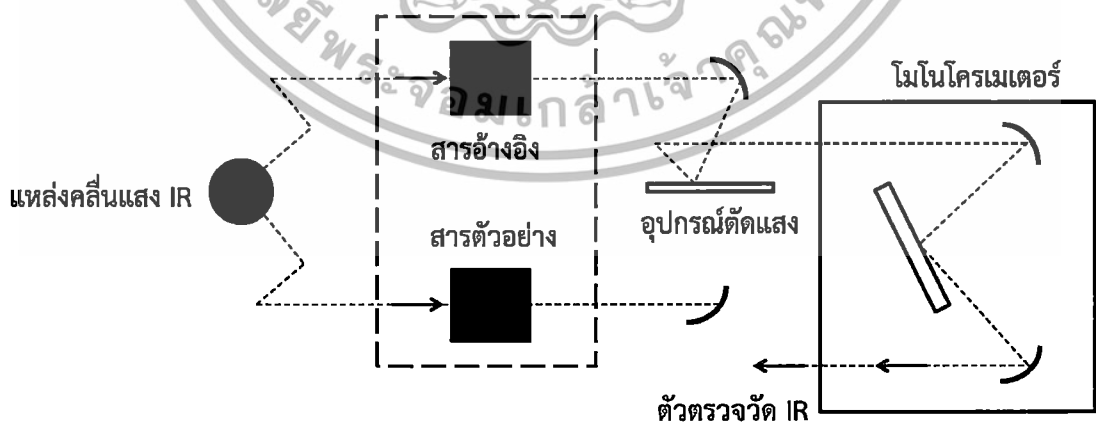


รูปที่ 2.43 การสั่นแบบงอของสารในหมู่  $XY_2$

2.9.2 ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ในที่นี้จะกล่าวถึงเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่ประกอบด้วยส่วนต่างๆ

ดังรูปที่ 2.44



รูปที่ 2.44 องค์ประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

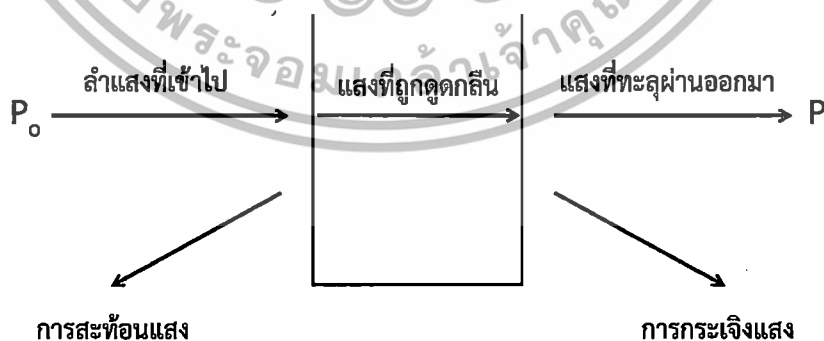
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่จัดเป็นระบบสแกนความยาวคลื่น เมื่อคลื่นแสงอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดคลื่นแสงอินฟราเรดจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำแสงโดยลำแสงหนึ่งผ่านไปยังเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและอีกลำแสงหนึ่งผ่านไปยังเซลล์อ้างอิงด้วยกระจกราบ ลำแสงทั้งสองจะถูกส่งผ่านอุปกรณ์ตัดลำแสง อุปกรณ์ตัดแสงจะยอมให้ลำแสงที่มาจากสารตัวอย่างผ่านไปแต่จะสะท้อนลำแสงที่มาจากเซลล์อ้างอิง ทำให้ลำแสงทั้งสองถูกแยกออกจากกันในระยะเวลาที่ต่างกัน หลังจากนั้นลำแสงแต่ละลำแสงจะไปตกที่โมโนโครเมเตอร์ทำเช่นนี้สลับกัน โมโนโครเมเตอร์ที่ทำด้วยเกรตติงจะทำหน้าที่สแกนความยาวคลื่นแต่ละความยาวคลื่นที่ผ่านซึ่งทางออกไปตกกระทบที่ตัววัดสัญญาณที่ต่อเข้ากับอุปกรณ์ขยายสัญญาณ เมื่อต่อเครื่องบันทึกสเปกตรัมกับอุปกรณ์ขยายสัญญาณจะสามารถบันทึกเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิงเป็นฟังก์ชันกับเลขคลื่นจะได้อินฟราเรดสเปกตรัม

## 2.10 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis Spectrophotometer)

ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปีหรือยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ 190-800 นาโนเมตรของทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์หรือสารประกอบที่มีสีและไม่มีสี โดยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ

### 2.10.1 หลักการของยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี



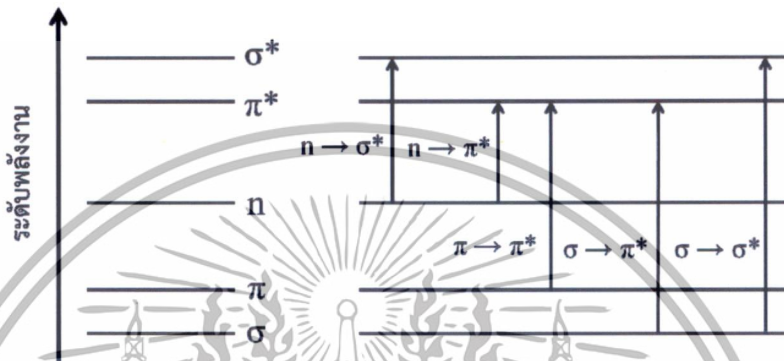
รูปที่ 2.45 การเกิดอันตรกิริยาของสารกับการแผ่รังสีหรือแสง

เมื่อมีการยิงลำแสงอย่างต่อเนื่องผ่านสารตัวอย่างนั้น พบว่าจะมีแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิงแสง และบางส่วนทะลุผ่านออกไป โดยพลังงานในช่วง

ยูวี-วิสิเบิลที่โมเลกุลดูดกลืนนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุล เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นชอบให้ใช้บนเว็บไซต์ของกรมส่งเสริมการค้าระหว่างประเทศ กระทรวงพาณิชย์ ไม่ว่าการมีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากระดับพลังงานพื้นไปสู่ระดับพลังงานที่สูงขึ้น ซึ่งพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นหรือความถี่ของแสง แต่โมเลกุลของสารจะมีการดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงพลังงานที่ทำให้สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนซึ่งแสดงในรูปที่ 2.46 และพลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.2

$$E = hc = hc/\lambda \tag{2.2}$$

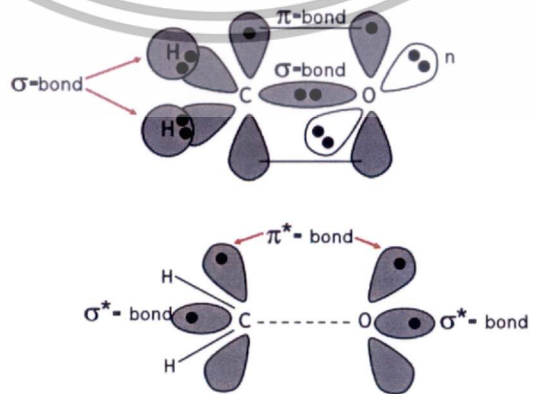


รูปที่ 2.46 ระดับพลังงานและการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

อิเล็กตรอนที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานนั้นจะเกิดกับ

1. อิเล็กตรอนวงนอกสุด ( $\sigma$ )
2. อิเล็กตรอนที่เกิดพันธะแล้ว ( $\pi$ )
3. อิเล็กตรอนที่ยังไม่เกิดพันธะ ( $n$ )

ซึ่งแต่ละชนิดจะให้พลังงานในการเปลี่ยนระดับพลังงานที่แตกต่างกัน และอิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานสูงขึ้นเรียกว่า antibonding orbital โดยลำดับของระดับพลังงานของอิเล็กตรอน  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$  ซึ่งสามารถแสดงได้ในรูปที่ 2.47



รูปที่ 2.47 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะของฟอร์มัลดีไฮด์

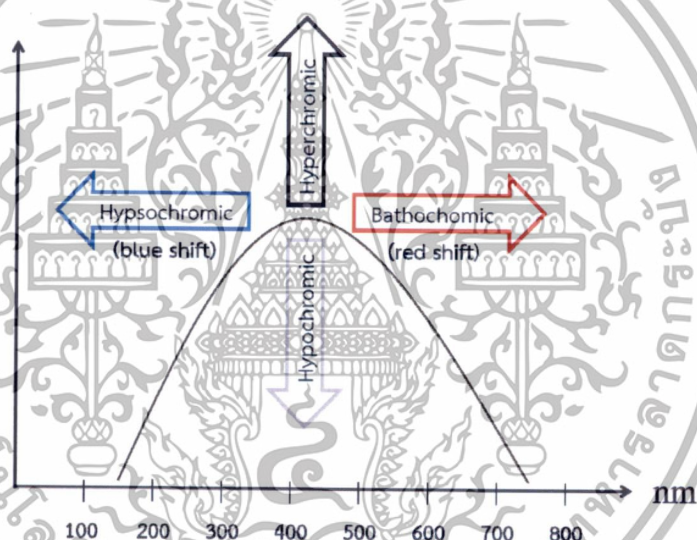
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลของสารอินทรีย์นั้น แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มที่ส่งผลต่อการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์

โครโมฟอร์ (chromophore) คือสารอินทรีย์ที่มีหมู่แทนที่ที่ไม่อิ่มตัวและสามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลได้ แบ่งเป็น 3 ประเภท คือ

- 1.) โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่ระหว่าง 2 อะตอม โดยไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว
- 2.) โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่ระหว่าง 2 อะตอม โดยที่อะตอมมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว
- 3.) โครโมฟอร์ที่มีวงอะโรมาติก

ออกโซโครม (auxochrome) คือกลุ่มของสารที่ไม่มีการดูดกลืนแสงหรือดูดกลืนน้อยมาก แต่ส่งผลต่อการดูดกลืนแสงของหมู่โครโมฟอร์ที่หมู่ออกโซโครมไปเกาะ โดยจะทำให้เกิดการดูดกลืนแสงที่ความยาวเพิ่มขึ้นหรือลดลงหรืออาจดูดกลืนแสงที่ความเข้มเพิ่มขึ้นหรือลดลง



รูปที่ 2.48 ผลของหมู่ออกโซโครมต่อการดูดกลืนแสงของหมู่โครโมฟอร์

การวัดปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนด้วยสารละลายตัวอย่าง โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างแล้วทำการวัดแสงที่ทะลุผ่านออกมาโดยเปรียบเทียบกับแสงที่ทะลุผ่านออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงของแสงที่ทะลุผ่านโมโนโครมาติกเข้าไปในเซลล์ที่ใส่ตัวทำละลาย เรียกว่า สารละลาย blank ดังนั้นค่าแสงที่ทะลุออกมาให้เป็น  $P_0$  จากกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lambert's Law) แสดงในสมการที่ 2.3

$$A = \epsilon bc = \log \frac{P_0}{P}$$

หรือ  $\log T = \epsilon bc$  (2.3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $A$  = แอ็บซอร์พแแบนซ์ (absorbance)

$\epsilon$  = โมลาร์แอ็บซอร์พทิวิตี

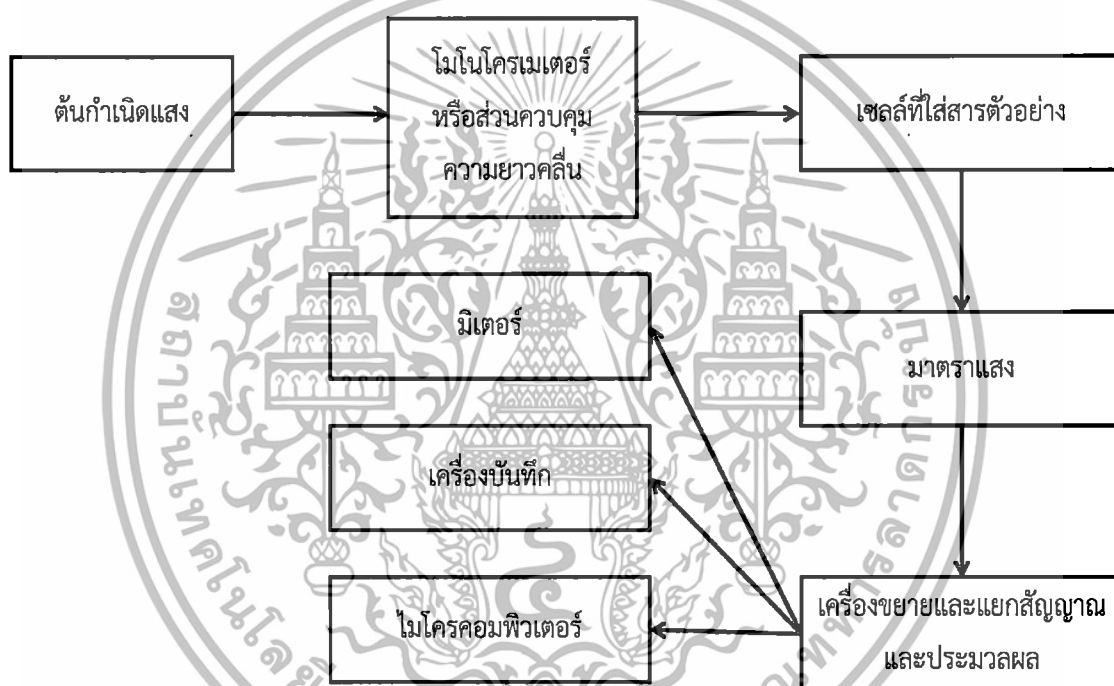
$b$  = ความกว้างของเซลล์เป็นเซนติเมตร

$c$  = ความเข้มข้นเป็นโมลต่อลิตร

เมื่อพิจารณาจากกล่าวได้ว่าค่าแอ็บซอร์พแแบนซ์ของสารละลายจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต

### 2.10.1 ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 2.49



รูปที่ 2.49 องค์ประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

แหล่งกำเนิดแสงในเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีที่นิยมคือหลอดทังสเตนให้รังสีในช่วงวิสิเบิลและหลอดทิวทอเรียมให้รังสีในช่วงยูวี โดยรังสีที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงเป็นลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่เป็นตัวทำแสงเอกรงค์ ลำแสงที่ผ่านออกมาจะเป็นลำแสงเดี่ยวจะแยกออกเป็นสองทาง ทางแรกผ่านสารอ้างอิง และอีกส่วนผ่านสารตัวอย่าง บางส่วนจะเกิดการดูดกลืน ทะลุผ่านและสะท้อนกลับ ส่วนที่ทะลุผ่านออกมาจะไปกระทบเครื่องตรวจวัดรังสีจากนั้นจะมีการเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า เครื่องตรวจวัดจะทำการเปรียบเทียบความเข้มแสงที่ผ่านเซลล์อ้างอิงกับเซลล์สารตัวอย่าง แล้วส่งสัญญาณต่อไปยังเครื่องบันทึกผล ซึ่งถูกบันทึกออกมาเป็นตัวเลข

หรือกราฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.11 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (fluorescence spectroscopy)

ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่วิเคราะห์สมบัติทางแสงที่เกี่ยวกับคุณสมบัติของฟลูออเรสเซนซ์ของสาร ซึ่งเกิดจากการถูกกระตุ้นด้วยการดูดกลืนพลังงานแสงแล้วโมเลกุลมีความไม่เสถียรจึงเกิดการคายพลังงานออกมาในรูปการเปล่งแสง (luminescence) วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

### 2.11.1 ชนิดของการเปล่งแสง (Luminescence)

การเปล่งแสงเป็นปรากฏการณ์ของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นและคายพลังงานออกมาในรูปแสงหรือโฟตอน ชนิดของลูมิเนสเซนซ์แบ่งตามพลังงานที่ทำให้กับโมเลกุลไปอยู่สถานะกระตุ้น โดยการเติมชื่อชนิดพลังงานไว้ด้านหน้าของคำว่า “ลูมิเนสเซนซ์” เช่น โมเลกุลของสารที่ได้รับพลังงานจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า การเปล่งแสงทางเคมี (chemiluminescence) ถ้าพลังงานมาจากอนุภาคกัมมันตรังสีหรืออนุภาคที่มีพลังงานสูง เรียกว่า เรดิโอลูมิเนสเซนซ์ (radioluminescence) และพลังงานที่มาจากกระตุ้นด้วยพลังงานแสง เรียกว่า โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) นอกจากนี้ยังมี bioluminescence หรือ thermoluminescence เป็นต้น เฉพาะโฟโตลูมิเนสเซนซ์เท่านั้นที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้เป็นเทคนิควิเคราะห์ทางเคมี เนื่องจากมีข้อดีในสภาพการตอบสนองไว (sensitivity) มีลักษณะจำเพาะ (selectivity) และวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้นที่กว้าง

ปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์สามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ การวาวแสง (fluorescence) และการเรืองแสง (phosphorescence) โดยความถี่ของแสงจากการการวาวแสง (fluorescence) จะสูงกว่าความถี่ของแสงจากการการเรืองแสง (phosphorescence) หรือพลังงานที่คายออกมาในรูปแสงของกระบวนการการวาวแสง (fluorescence) จะสูงกว่าการเรืองแสง (phosphorescence) เนื่องจากการเรืองแสง (phosphorescence) นั้นเกิดจากการแทรกซึมของพลังงานอิเล็กตรอนิกส์ของการวาวแสง (fluorescence) และไม่มีการเปลี่ยนการสปินของอิเล็กตรอนรังสีฟลูออเรสเซนซ์ ทำให้มีช่วงชีวิตที่สั้นกว่า การเกิดการเปล่งของการวาวแสง (fluorescence) เกิดขึ้น  $< 10^{-6}$  s ในขณะที่การเรืองแสง (phosphorescence) เกิดช้ากว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.11.2 หลักการของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence)

โฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและกลับสู่สถานะพื้น โดยเกิดจากโมเลกุลดูดกลืนพลังงานแสงหรือโฟตอนในช่วงอัลตราไวโอเล็ตแล้ว โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะกลับสู่สถานะพื้นโดยการปล่อยพลังงานหรือการลดพลังงานในกระบวนการนี้เรียกว่า การลดการกระตุ้น (deexcitation หรือ deactivation process) ซึ่งสามารถเกิดกระบวนการที่เกิดแสงและไม่เกิดแสง เนื่องจากโมเลกุลสามารถเกิดการสูญเสียพลังงานจากการชนกันของโมเลกุลในรูปการคายพลังงานความร้อน บางโมเลกุลสูญเสียพลังงานจากการชนกันแล้วอิเล็กตรอนกลับสู่สถานะพื้นในรูปพลังงานแสงหรือเกิดฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งนอกจากนี้การเกิดฟอสฟอรัสเซนซ์เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่สามารถให้พลังงานในรูปแสงได้เช่นกัน

#### 1.) กระบวนการกระตุ้น (Excitation process) ในสถานะพื้น

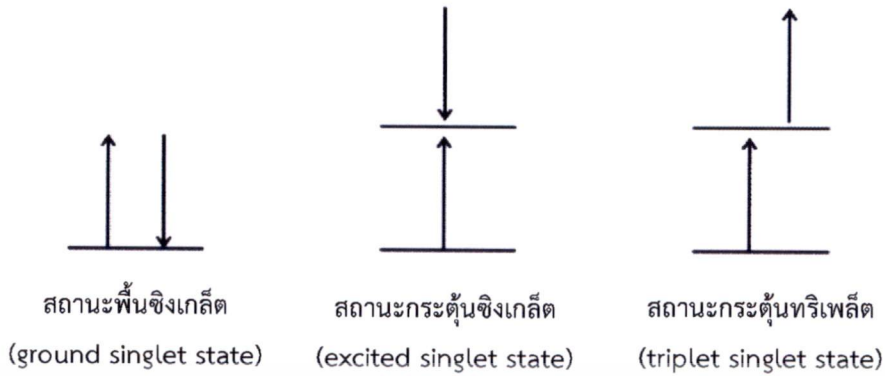
ส่วนใหญ่อิเล็กตรอนจะมีการรวมตัวแบบเข้าคู่ที่สถานะพื้นซึ่งเกิดคู่ สถานะนี้ไม่มีการแยกระดับพลังงาน เมื่อโมเลกุลอยู่ในสนามแม่เหล็กทำให้สถานะพื้นมีสองระดับพลังงาน (doublet) เนื่องจากอิเล็กตรอนมีการจัดตัวอยู่ในทิศทางเดียวกันหรือสวนทางกัน จากนั้นเมื่ออิเล็กตรอนที่เข้าคู่ถูกกระตุ้นไประดับพลังงานที่สูงกว่า อิเล็กตรอนจะอยู่ในสถานะกระตุ้นซึ่งเกิดคู่จะสปินเข้าคู่หรือและสถานะทรिเพิลต์จะไม่สปินเข้าคู่หรือสปินขนานกันจากรูปที่ 2.41 และได้จากจากมัลติพลีซิตีสมการที่ 2.4 โดยสถานะกระตุ้นสถานะทริเพิลต์จะมีพลังงานต่ำกว่าสถานะกระตุ้นซึ่งเกิดคู่ และโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นทริเพิลต์จะมีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก ส่วนโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นซึ่งเกิดคู่จะมีสมบัติเป็นไดอะแมกเนติก

$$M = 2S+1 \quad (2.4)$$

$M$  = มัลติพลีซิตี

$S$  = ผลรวมของสปินในโมเลกุล (spin quantum number)

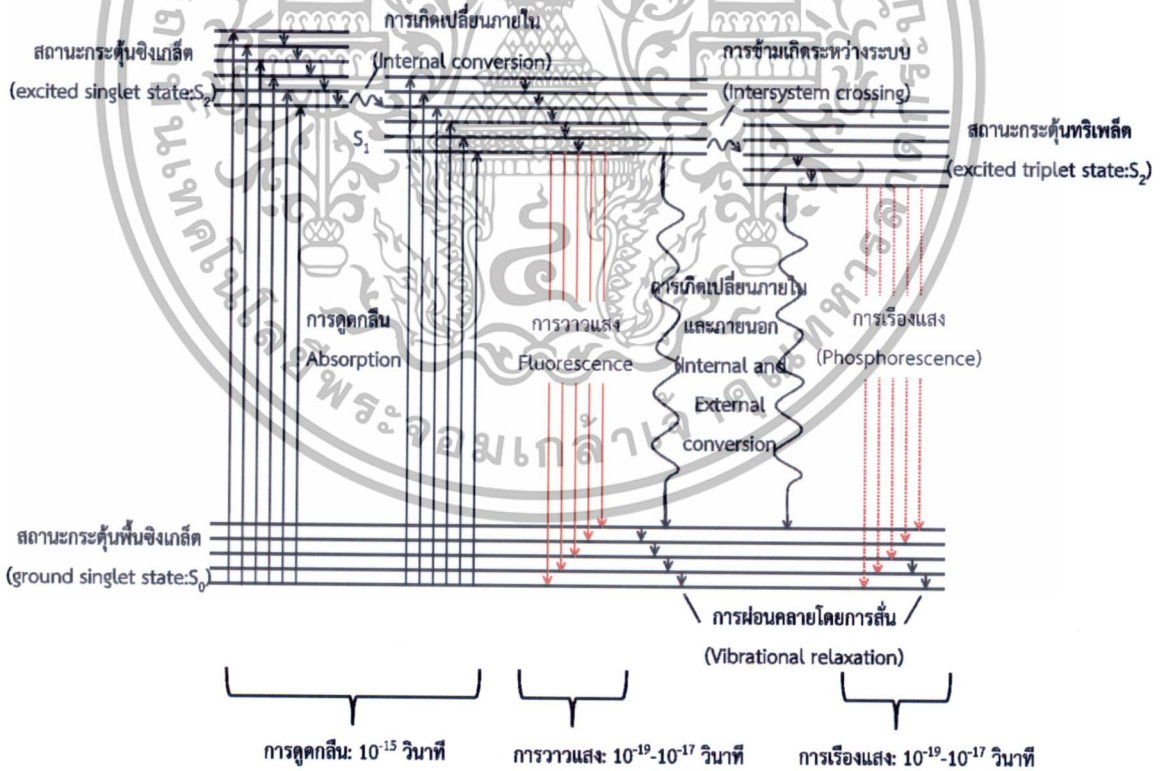
โดยโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่เป็น 0 เพราะโมเลกุลมีจำนวนเป็นเลขคู่ ดังนั้นที่สถานะพื้นอิเล็กตรอนจะอยู่เป็นคู่



รูปที่ 2.50 สถานะพื้นซิงเกิลต์และสถานะกระตุ้นซิงเกิลต์และทริเพิลต์ [64]

2.) กระบวนการลดกระตุ้น (Deactivation process)

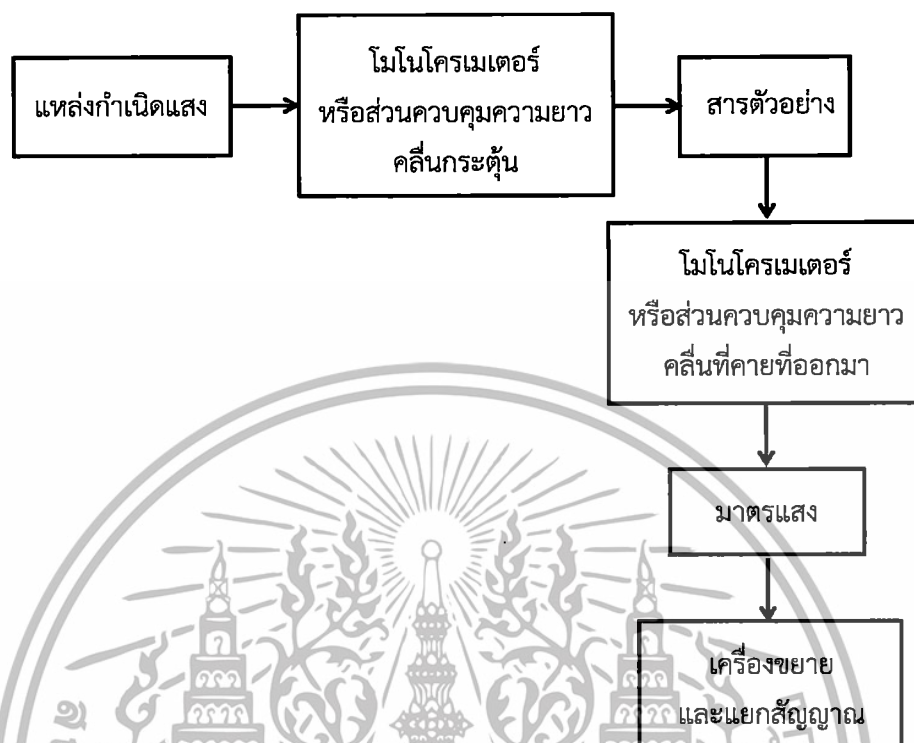
โมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นจะกลับสู่สถานะพื้นโดยกระบวนการต่างๆ ดังรูปที่ 2.51 แต่การปล่อยโฟตอนมี 2 แบบ คือการวาวแสง (fluorescence) และการเรืองแสง (phosphorescence) ส่วนการกลับสู่สถานะแบบอื่นจะไม่มีการปล่อยรังสีออกมา



รูปที่ 2.51 แผนภาพระดับการดูดกลืนพลังงานและการปลดปล่อยพลังงานแบบต่างๆ [64]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.11.1 ส่วนประกอบของเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 2.52



รูปที่ 2.52 องค์ประกอบของเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

แหล่งกำเนิดแสงเป็นลำรังสีมีความยาวคลื่นต่อเนื่องผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่เป็นตัวทำแสงเอกรงค์ ลำแสงที่ผ่านออกมาจะเป็นลำแสงเดี่ยว จากนั้นผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง ลำแสงที่ผ่านเข้าไปจะกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนสถานะและคายพลังงานออกมาในรูปแสง ซึ่งความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ออกมาจะถูกขยายด้วยเครื่องขยายและแยกสัญญาณออก

## 2.12 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโทรสโกปี

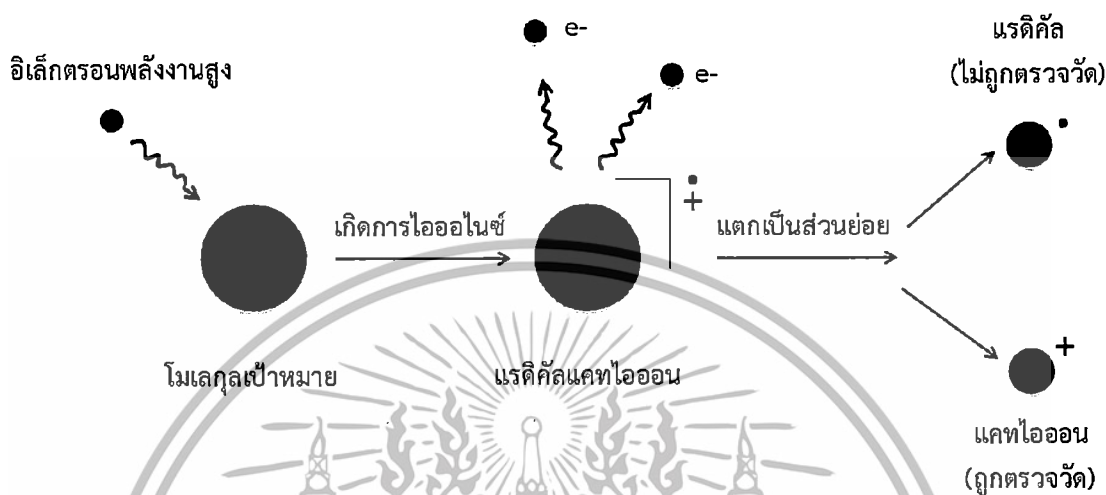
### (Mass spectroscopy)

แมสสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่สามารถบอกค่ามวลของสาร เพื่อใช้ในการสนับสนุนโครงสร้างของสารที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (NMR) และอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR) โดยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปีนี้จะพิจารณาการแตกตัวของโมเลกุลเมื่อถูกอิเล็กตรอนจากแหล่งพลังงานเข้าชนทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน ไอออนแต่ละส่วนที่แยกย่อยจะออกมาตามค่ามวลต่อประจุ นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ควบคู่กับเครื่องมือแยกสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก๊สโครมาโทกราฟี เช่น GC-MS เทคนิคนี้ยังมีความสามารถในการวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ

### 2.12.1 หลักการของแมสสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 2.53 การแตกไอออนของโมเลกุลที่ถูกชนด้วยอิเล็กตรอนพลังงานสูง

มวลของสารเมื่อถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงจะเกิดการถ่ายเทพลังงานในรูปของการสั่น มวลนั้นจะเสียอิเล็กตรอนหนึ่งหรือมากกว่าขึ้นกับพลังงานที่ใช้ จากนั้นโมเลกุลจะเกิดการแตกย่อยๆ จากไอออนมวลโมเลกุลก่อนเข้าสู่การตรวจวัด โดยส่วนย่อยที่แตกออกนี้สามารถแตกต่อไปได้อีกโดยใช้พลังงานแบบเดียวกันเป็นลำดับเรื่อยๆ เฉพาะมวลที่มีประจุเท่านั้นที่จะถูกเร่งและผ่านเข้าสู่สนามแม่เหล็กแนวโค้ง เมื่อเข้าสู่สนามแม่เหล็กมวลจะถูกเบี่ยงเบนโดยจะมากหรือน้อยขึ้นกับขนาดของโมเลกุลนั้นๆ ดังรูปที่ 2.53 และสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ตามสมการที่ 2.5

$$m/z = \frac{B^2 R^2}{2V} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $m$  = มวลของไอออน

$z$  = ประจุของไอออน

$B$  = ความเข้มของสนามแม่เหล็ก

$R$  = รัศมีความโค้งของการเบี่ยงเบน

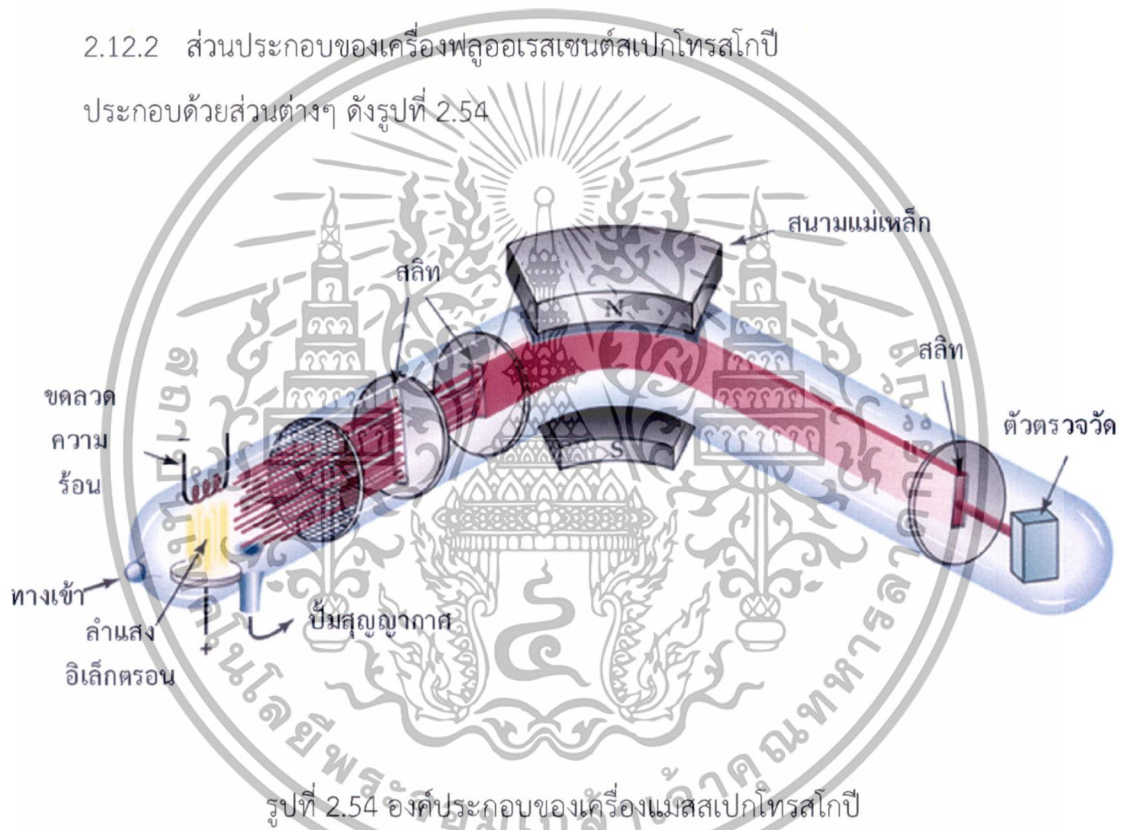
$V$  = ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเครื่องเร่งประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการตรวจวัดค่ามวลต่อประจุ ( $m/z$ ) จะต้องกระทำในสุญญากาศที่ประมาณ  $10^{-6}$  ทอร์ กระบวนการนี้ต้องไม่เกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างโมเลกุล ค่ามวลต่อประจุ ( $m/z$ ) ที่สูงที่สุดส่วนใหญ่เป็นมวลโมเลกุลนั่นเอง เนื่องจากมวลต่อประจุ ( $m/z$ ) ที่มีประจุสามารถผ่านเข้าสู่สนามแม่เหล็กและถูกตรวจวัดได้ แม้แต่มวลที่เกิดจากไอโซโทป เช่น  $^{35}\text{Cl}$  และ  $^{37}\text{Cl}$  ก็ถูกตรวจวัดได้ ลักษณะของแมสสเปกตรัมจึงปรากฏพิคจำนวนมาก ดังนั้นการวิเคราะห์แมสสเปกตรัมจึงวิเคราะห์เฉพาะพิคที่เกิดจากการแตกตัวที่สำคัญหลักๆเท่านั้น ข้อดีของแมสสเปกโตรเมทรีคือใช้สารในปริมาณน้อยในระดับ  $10^{-9}$  ถึง  $10^{-12}$  กรัม

### 2.12.2 ส่วนประกอบของเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี

ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 2.54



รูปที่ 2.54 องค์ประกอบของเครื่องแมสสเปกโตรสโกปี

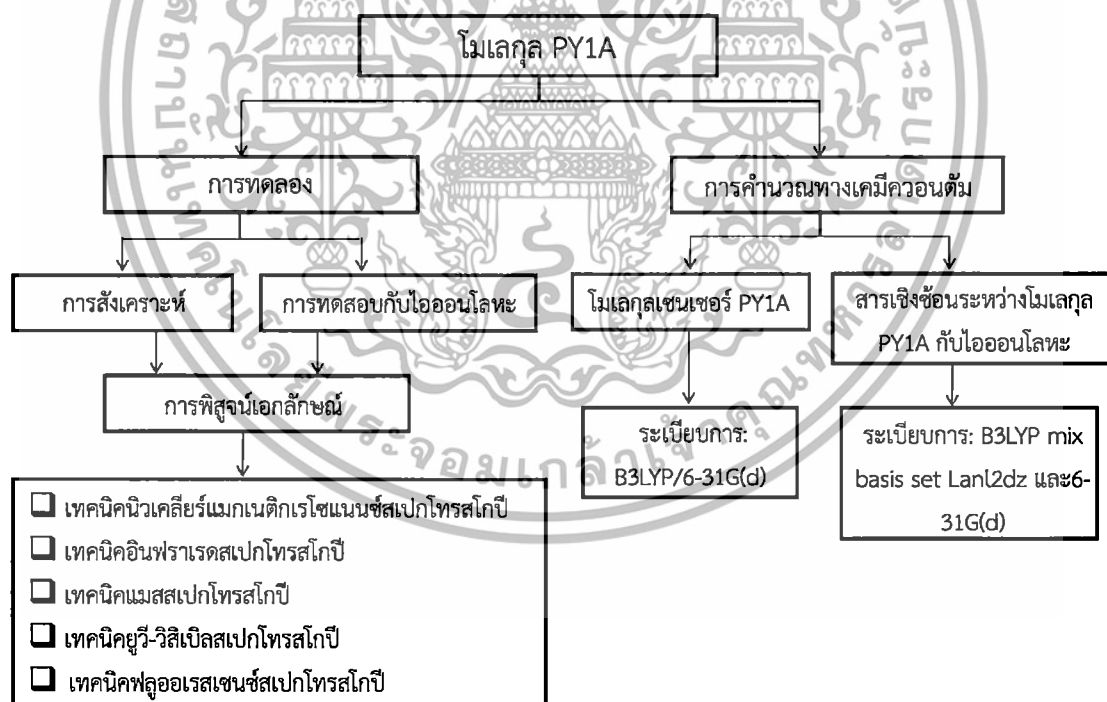
สารจะถูกทำให้เป็นไอและส่งเข้าไปในแหล่งกำเนิดไอออนแล้วถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่ประมาณ 70 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่พลังงานที่ใช้ในการเกิดไอออนอยู่ที่ 10-15 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นพลังงานของอิเล็กตรอนที่เหลือจะถูกถ่ายเทให้โมเลกุลอื่นๆ ทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นและแตกออกเป็นไอออนย่อยๆ สำหรับมวลที่มีประจุบวกจะถูกเร่งให้เข้าสู่วิถีโค้งของสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง มวลที่แตกต่างกันจะถูกเบี่ยงเบนโดยสนามแม่เหล็กที่ต่างกัน จากนั้นจะถูกตรวจจับและบันทึกเป็นกราฟดังรูปที่ 2.54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เริ่มจากการศึกษางานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องและกระบวนการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ลักษณะของโครงสร้างสารอินทรีย์ การวิเคราะห์โครงสร้างและปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ จากนั้นทำการสังเคราะห์สารอินทรีย์และศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิด พร้อมทั้งปัจจัยที่ส่งผลต่อการตอบสนอง เช่น ความเข้มข้นของไอออนที่ตอบสนอง เวลาในการตอบสนอง ผลของไอออนร่วม และอัตราการเกิดสารเชิงซ้อน สุดท้ายทำการศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนด้วยการคำนวณเคมีควอนตัมเพื่อศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.1

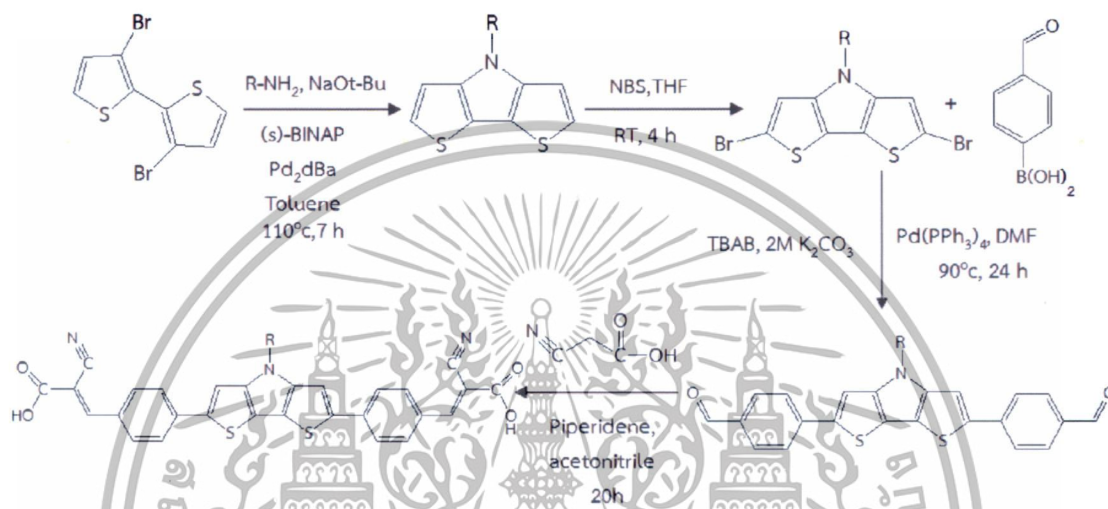


รูปที่ 3.1 แผนภาพการทำงานของงานวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1 การสังเคราะห์ (Synthesis)

การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ใช้ปฏิกิริยาหลักคือ Buchwald-Hartwig, Suzuki coupling และ Knoevenagel โดยการสังเคราะห์เป็นไปตามรูปที่ 3.2 ซึ่งการสังเคราะห์ต้องมีการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโทรสโกปีและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 3.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A

#### 3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	ผู้ผลิต/ผู้จำหน่าย
3,3'-dibromo 2,2'-dithiophene ( $C_8H_4Br_2S_2$ )	SIGMA ALDRICH
2-methylbutylamine ( $C_5H_{13}N$ )	SIGMA ALDRICH
Sodium tertbutoxide (NaO-tBu)	SIGMA ALDRICH
Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) ( $Pd_2dBa$ )	SIGMA ALDRICH
2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((s)-BINAP)	SIGMA ALDRICH
N-bromosuccenamide (NBR)	MERCK
4-formylphenylboronic acid ( $C_7H_7BO_3$ )	SIGMA ALDRICH
Tetrabutylammonium bromide (TBAB)	SIGMA ALDRICH
Potassium carbonate ( $K_2CO_3$ )	CARLO ERBA REAGENT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารเคมี	ผู้ผลิต/ผู้จำหน่าย
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium ( $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ )	SIGMA ALDRICH
Sodium chloride (NaCl)	SIGMA ALDRICH
Silica gel (0.063-0.200 mm) (1.07734.1000)	MERCK
Thin layer chromatography (TLC, aluminium sheet)	MERCK
Cyanoacetic acid (A.R. grade)	CARLO ERBA REAGENT
Piperidine ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ )	MERCK
Toluene (A.R. grade)	CARLO ERBA REAGENT
Tetrahydrofuran (THF, A.R. grade)	CARLO ERBA REAGENT
Dimethylformamide (DMF, A.R. grade)	CARLO ERBA REAGENT
Acetonitrile (A.R. grade)	CARLO ERBA REAGENT
Metal cation	
1.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	SIGMA ALDRICH
2.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$	SIGMA ALDRICH
3.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$	SIGMA ALDRICH
4.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$	SIGMA ALDRICH
5.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$	SIGMA ALDRICH
6.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	SIGMA ALDRICH
7.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$	SIGMA ALDRICH
8.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$	SIGMA ALDRICH
9.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	SIGMA ALDRICH

### 3.1.2 เครื่องมือวิเคราะห์

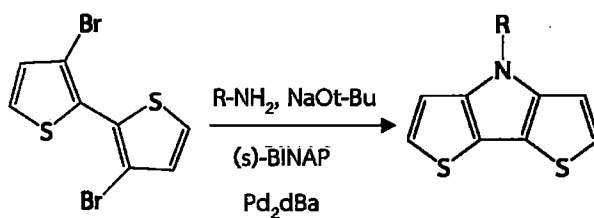
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ในงานวิจัย

เครื่องมือวิเคราะห์	รุ่น/บริษัทของเครื่องมือวิเคราะห์
NMR spectroscopy	INOVA VARIAN 400 MHz
Mass spectroscopy	GC 6890N (Agilent Technologies, USA) MS 5973N (Agilent technologies, USA)
FTIR spectroscopy	Perkin Elmer Model System-2000
UV-Visible spectroscopy	PG Instrument T90 <sup>+</sup>
Fluorescence spectroscopy	PerkinElmer LS 55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.3 กระบวนการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A

#### 1.) การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 1 ด้วยปฏิกิริยา Buchwald-Hatwig



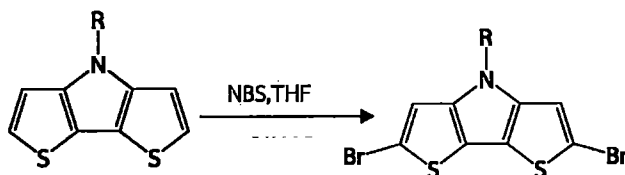
รูปที่ 3.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 1

#### ขั้นตอนการสังเคราะห์

นำ 3,3'-dibromo 2,2'-dithiophene (1.00 กรัม, 6.18 มิลลิโมล) ละลายด้วยโทลูอีน (toluene) และใส่ลงในขวด 3 คอ ที่มีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสและทำการต่อเข้ากับท่อแก๊สไนโตรเจน พร้อมทั้งต่อท่อน้ำเย็นวนเพื่อป้องกันการระเหยของสารละลาย ต่อมานำสาร 2-methylbutylamine (0.2747 กรัม, 6.18 มิลลิโมล), NaO-tBu (0.7187 กรัม, 14.8 มิลลิโมล), (s)-BINAP (0.1939 กรัม, 0.620 มิลลิโมล) และ Pd<sub>2</sub>dBa (0.0722 กรัม, 0.155 มิลลิโมล) ละลายด้วยโทลูอีนและหยดลงในขวด 3 คอ ทำการตั้งปฏิกิริยาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปครบ 30 นาที ได้มีการติดตามปฏิกิริยาด้วยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟี (thin layer chromatography; TLC) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบการดำเนินไปของปฏิกิริยา จากนั้นเมื่อครบระยะเวลา 7 ชั่วโมง ติดตามปฏิกิริยาอีกครั้งด้วย TLC เพื่อดูการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์รอบปฏิกิริยาให้เย็นตัวลงเพ้ออุณหภูมิห้องและทำการสกัดแยกด้วยไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) และน้ำปอดประจุ (DI) ตามด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว (sat. NaCl) สารละลายที่ได้จะนำมาทำการสกัดเอาตัวทำละลายออก สารที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอมน้ำตาล ซึ่งจะก่อให้เกิดความบริสุทธิ์ โดยแยกด้วยวิธีโครมาโทกราฟี (column chromatography) ที่มีการใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทน, ไดคลอโรมีเทนต่อเอทานอล (dichloromethane:ethanol) ด้วยอัตราส่วน 1:2 และตามด้วยเมทานอล (methanol) จากนั้นนำสารที่แยกได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์โมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทสโกปี ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 1 ได้ค่าผลผลิตเท่ากับ 80 เปอร์เซ็นต์ (%yield)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.) การสังเคราะห์โม่เลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 2 ด้วยปฏิกิริยาโบรมิเนชัน

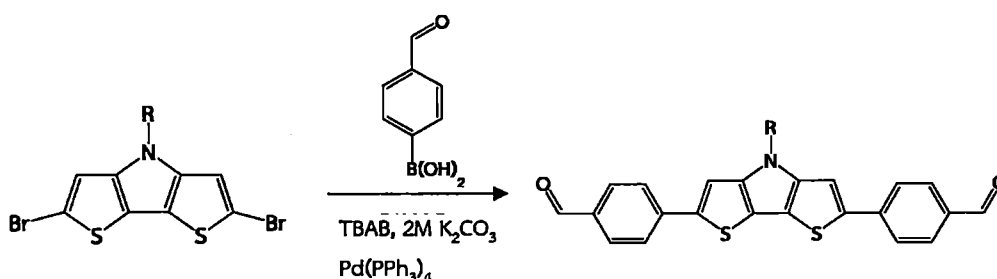


รูปที่ 3.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โม่เลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 2

### ขั้นตอนการสังเคราะห์

นำสารไดไฮโดรไพโรลที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนแรกมาทำการต่อโบรมีน โดยละลายสาร thienopyrrole (0.7967 กรัม, 1 มิลลิโมล) ด้วยกรดอะซิติกและคลอโรฟอร์ม (acetic acid:chloroform) ด้วยอัตราส่วน 1:1 ต่อมานำสาร N-bromosuccinamide (1.5846 กรัม, 2.4 มิลลิโมล) และใส่ลงในขวด 3 คอที่อุณหภูมิห้องและทำการต่อเข้ากับท่อแก๊สไนโตรเจน พร้อมทั้งต่อท่อน้ำวน ทำการตั้งปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปครบ 30 นาที ได้มีการติดตามปฏิกิริยาด้วยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟีเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบการดำเนินไปของปฏิกิริยา จากนั้นเมื่อครบระยะเวลา 4 ชั่วโมง ติดตามปฏิกิริยาอีกครั้งด้วยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟีเพื่อดูการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์ทำการสกัดแยกด้วยไดคลอโรมีเทนและน้ำปลอดประจุตามด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว สารละลายที่ได้จะนำมาทำการสกัดเอาตัวทำละลายออก สารที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเอทานอล จากนั้นนำสารที่แยกได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์โม่เลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์โม่เลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 2 ได้ค่าผลผลิตเท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์

### 3.) การสังเคราะห์โหมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 3 ด้วยปฏิกิริยา Suzuki Coupling

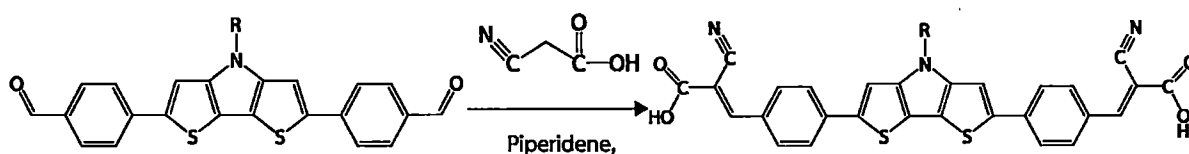


รูปที่ 3.5 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โหมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 3

#### ขั้นตอนการสังเคราะห์

นำสารที่สังเคราะห์ได้ในขั้นที่ 2 มาทำการต่อวงอะโรมาติก จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง หมูโบรมีนกับโบโรโรนิก โดยละลายสารที่สังเคราะห์ได้ในขั้นที่ 2 (0.1 กรัม, 5 มิลลิโมล) ด้วยไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (dimethylformamide) และค่อยๆหยดลงในขวด 3 คอ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสและทำการต่อเข้ากับท่อแก๊สไนโตรเจน พร้อมทั้งต่อท่อน้ำเย็นวนเพื่อป้องกันการระเหยของสารละลาย ต่อมานำสาร 4-formylphenylboronic acid (0.0890 กรัม, 10 มิลลิโมล), TBAB (0.0691 กรัม, 5 มิลลิโมล),  $K_2CO_3$ ,  $Pd(PPh_3)_4$  (0.0890 กรัม, 10 มิลลิโมล) ละลายด้วย ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์และหยดลงในขวด 3 คอ จากนั้นทำการตั้งปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปครบ 30 นาที ได้มีการติดตามด้วยปฏิกิริยา ด้วยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟีเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบการดำเนินไปของปฏิกิริยา จากนั้นเมื่อครบระยะเวลา 24 ชั่วโมง ติดตามปฏิกิริยาอีกครั้งด้วยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟีเพื่อดูการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์รอปฏิกิริยาให้เย็นตัวลงเท่าอุณหภูมิห้องและทำการสกัดแยกด้วย ไดคลอโรมีเทนและน้ำปลอดประจุตามด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว สารละลายที่ได้จะนำมาทำการสกัดเอา ตัวทำละลายออกสารที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอมน้ำตาล ทำให้บริสุทธิ์โดยแยกด้วยวิธีโครมาโทกราฟีที่มีการใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทน, ไดคลอโรมีเทนต่อเอทานอลด้วย อัตราส่วน 1:2 และตามด้วยเมทานอล จากนั้นนำสารที่แยกได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทสโกปี ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์โหมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 3 ได้ค่า ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์

### 3.2.3.4 การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 4 ด้วยปฏิกิริยา Knoevenagel



รูปที่ 3.6 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 4

#### ขั้นตอนการสังเคราะห์

นำสารที่สังเคราะห์ได้ในขั้นที่ 3 มาทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันจากหมู่แอลดีไฮด์ (-CHO) เป็นไซยาโนอะซิเตรต (C≡N, COOH) โดยละลายสารที่สังเคราะห์ได้ในขั้นที่ 3 ( 0.0414 กรัม, 0.94 มิลลิโมล) ด้วยอะซิโตรไนไตรต (acetonitrile) และค่อยๆหยดลงในขวด 3 คอที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และทำการต่อเข้ากับท่อแก๊สไนโตรเจน พร้อมทั้งต่อหน้าเย็นวนเพื่อป้องกันการระเหยของสารละลาย ต่อนำสาร cyano acetic (0.0414 กรัม, 0.94 มิลลิโมล) ละลายด้วยอะซิโตรไนไตรตและหยดลงในขวด 3 คอ ทำการตั้งปฏิกิริยาเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปครบ 30 นาที ได้มีการติดตามปฏิกิริยาด้วยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟีเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบการดำเนินไปของปฏิกิริยา จากนั้นเมื่อครบระยะเวลา 7 ชั่วโมง ติดตามปฏิกิริยาอีกครั้งด้วยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟีอีกครั้ง เพื่อดูการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์รอบปฏิกิริยาให้เย็นตัวลงเท่าอุณหภูมิห้อง สารละลายที่ได้จะนำมาทำการสกัดเอาตัวทำละลายออก สารที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีส้ม ทำให้บริสุทธิ์โดยแยกด้วยวิธีโครมาโทกราฟีที่มีการใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทน ไดคลอโรมีเทนต่อเอทานอลด้วยอัตราส่วน 1:2 และตามด้วยเมทานอล จากนั้นนำสารที่แยกได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโทรสโกปีและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ขั้นที่ 4 ได้ค่าผลผลิตทั้งหมดเท่ากับ 60 เปอร์เซ็นต์

### 3.2 การวิเคราะห์การตอบสนองต่อไอออนของโลหะ

#### 3.2.1 การเตรียมความเข้มข้นของสารละลายเซนเซอร์ PY1A

น้ำหนักของโมเลกุล PY1A ที่สังเคราะห์ได้ 0.0652 กรัม

มวลโมเลกุลของ PY1A = 521 กรัม/โมล

$$\text{ดังนั้นโมเลกุล PY1A} = \frac{0.0652}{521} = 125.14 \text{ ไมโครโมล}$$

ขั้นตอนการเตรียมสารละลายเซนเซอร์ PY1A ให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(125.14)(100) = C_2(1000)$$

$$C_2 = 1251.4 \text{ ไมโครโมล}$$

ดังนั้นทำการเตรียมความเข้มข้นของสารละลายเซนเซอร์ PY1A โดยนำสาร PY1A ที่สังเคราะห์ได้มาละลายด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์จนมีปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร จะมีความเข้มข้นเท่ากับ 1251.4 ไมโครโมลาร์

ขั้นตอนการเตรียมสารละลายเซนเซอร์ PY1A ที่ความเข้มข้น 50 ไมโครโมลาร์

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(125.14)V_1 = (50)(100)$$

$$V_1 = 4 \text{ มิลลิลิตร}$$

ดังนั้นทำการเตรียมความเข้มข้นของสารละลายเซนเซอร์ PY1A โดยการนำสารละลายเซนเซอร์ PY1A ที่ความเข้มข้น 1251.4 ไมโครโมลาร์ ปริมาตร 4 มิลลิลิตรแล้วทำการเจือจางด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์จนมีปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของสารละลายเซนเซอร์ที่ความเข้มข้น 50 ไมโครโมลาร์



รูปที่ 3.7 สารละลายเซนเซอร์ PY1A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.2 การเตรียมความเข้มข้นของไอออนของโลหะแต่ละชนิด

ขั้นตอนการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(1,000)100 = C_2(1,000)$$

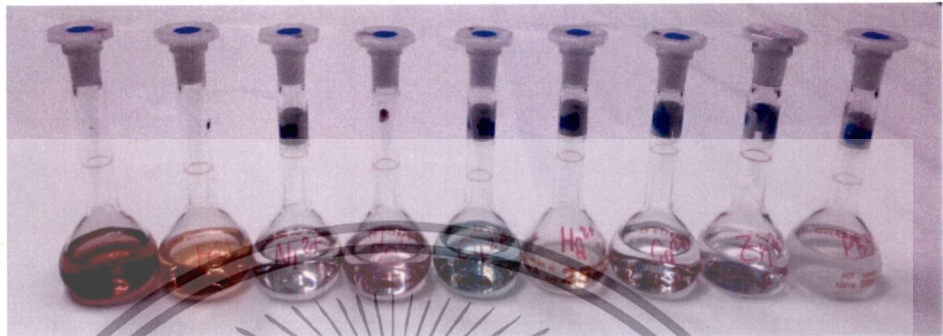
$$C_2 = 100 \text{ ไมโครโมล} = 0.0001 \text{ โมล}$$

ดังนั้นต้องการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ต้องใช้สารละลายไอออนของโลหะที่มี 0.01 โมล

โดย	โมล = $\frac{\text{น้ำหนักที่ชั่ง}}{\text{มวลโมเลกุล}}$	
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = โมล $\times$ มวลโมเลกุล	
มวลโมเลกุลของแมงกานีส(II)อะซิเตรต	= 54.9 + 2(59)	= 172.9 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 172.9	= 0.01729 กรัม
มวลโมเลกุลของเหล็ก(II)อะซิเตรต	= 55.8 + 2(59)	= 173.8 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 173.8	= 0.01738 กรัม
มวลโมเลกุลของนิกเกิล(II)อะซิเตรต	= 58.9 + 2(59)	= 176.9 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 176.9	= 0.01769 กรัม
มวลโมเลกุลของโคบอล(II)อะซิเตรต	= 58.7 + 2(59)	= 176.7 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 176.7	= 0.01767 กรัม
มวลโมเลกุลของทองแดง(II)อะซิเตรต	= 63.5 + 2(59)	= 181.5 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 181.5	= 0.01815 กรัม
มวลโมเลกุลของสังกะสี(II)อะซิเตรต	= 65.4 + 2(59)	= 183.4 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 183.4	= 0.01834 กรัม
มวลโมเลกุลของแคดเมียม(II)อะซิเตรต	= 112.4 + 2(59)	= 230.4 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 230.4	= 0.02304 กรัม
มวลโมเลกุลของปรอท(II)อะซิเตรต	= 200.6 + 2(59)	= 318.6 กรัม/โมล
ดังนั้น	น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001 $\times$ 318.6	= 0.03186 กรัม
มวลโมเลกุลของตะกั่ว(II)อะซิเตรต	= 207.2 + 2(59)	= 325.2 กรัม/โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสาร ดังนั้น วนไว้สำหรับการใช้น้ำหนักที่ชั่ง = 0.0001  $\times$  325.2 ญาติ = 0.03252 กรัม ขนด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากคำนวณน้ำหนักของสารประกอบโลหะแต่ละชนิดที่ต้องการแล้ว จากนั้น สารประกอบโลหะที่ชั่งได้ไปละลายด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์จนมีปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์



รูปที่ 3.8 สีไอออนของโลหะแต่ละชนิดในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ที่ความเข้มข้น 1000 ไมโครโมลาร์

สำหรับการวัดการตอบสนองของสารละลายเซนเซอร์กับสารละลายไอออนของโลหะ ต้องการวัดที่ความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 10-100 ไมโครโมลาร์ เมื่อคำนวณความเข้มข้นผสมของสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ และปริมาตรรวมเป็น 2 มิลลิลิตร (สารละลายเซนเซอร์กับสารละลายไอออนของโลหะอย่างละ 1 มิลลิลิตร)

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_1(1) = (100)(2)$$

$$C_1 = 200 \text{ ไมโครโมลาร์}$$

ดังนั้นต้องใช้ความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นรวมของไอออนของโลหะ 100 ไมโครโมลาร์ จากการคำนวณพบว่าความเข้มข้นที่ต้องการเป็นครึ่งหนึ่งของของเข้มข้นที่ต้องการใช้ทดสอบ ดังนั้นจึงเตรียมสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้นที่ 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 และ 200 ไมโครโมลาร์

ขั้นตอนการเตรียมสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(1,000)V_1 = (200)(100)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นทำการเตรียมความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์ โดยการแบ่งสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลาร์มา 20 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเจือจางด้วยสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์จนมีปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่ความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์ จากนั้นทำการเตรียมความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 และ 180 ไมโครโมลาร์ จากความเข้มข้นที่ 200 ไมโครโมลาร์ ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 การเตรียมความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะที่ใช้ในการทดสอบจากความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์

ความเข้มข้นที่ต้องการเตรียม (ไมโครโมลาร์)	แบ่งปริมาตรสารละลายความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์ (มิลลิลิตร)	เติมสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (มิลลิลิตร)	ปริมาตรรวม (มิลลิลิตร)
20	0.10	0.90	1.00
40	0.20	0.80	1.00
60	0.30	0.70	1.00
80	0.40	0.60	1.00
100	0.50	0.50	1.00
120	0.60	0.40	1.00
140	0.70	0.30	1.00
160	0.80	0.20	1.00
180	0.90	0.10	1.00
200	1.00	0.00	1.00

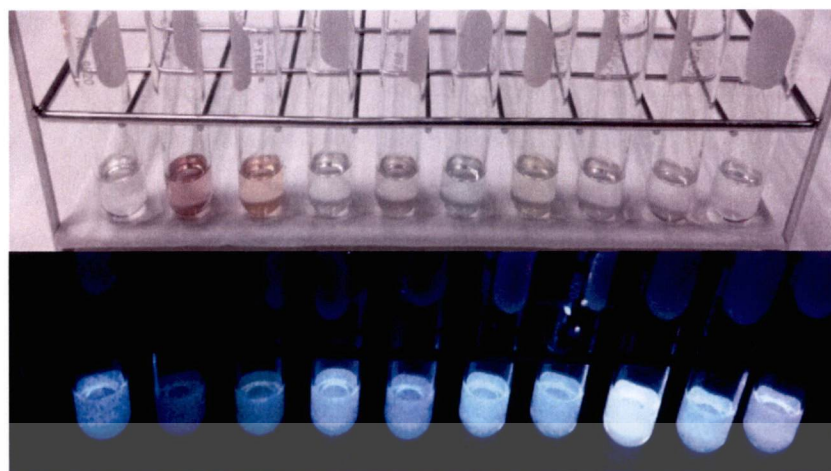
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.3 การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารละลายเซนเซอร์ PY1A กับสารละลายไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ แมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิล, โคบอล, ทองแดง, สังกะสี, พรอท, แคดเมียมและตะกั่ว ในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปีของบริษัท PG Instrument รุ่น T90<sup>+</sup> ซึ่งเป็นเครื่องแบบลำแสงคู่ สารละลายเซนเซอร์ PY1A ที่ความเข้มข้น 0.025 ไมโครโมลาร์ทดสอบกับสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ เพื่อทดสอบการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงของไอออนของโลหะแต่ละชนิด

### 3.2.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์ PY1A กับสารละลายไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ แมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิล, โคบอล, ทองแดง, สังกะสี, พรอท, แคดเมียมและตะกั่ว ในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี ของบริษัท PerkinElmer รุ่น LS 55 โดยกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร สารละลายเซนเซอร์ PY1A ที่ความเข้มข้น 0.025 ไมโครโมลาร์ ทดสอบกับสารละลายไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ เพื่อศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนโลหะแต่ละชนิด หลังจากผสมสารละลายแล้วทำการตรวจวัดทันที โดยไม่มีการตั้งทิ้งไว้เพื่อทดสอบการตอบสนองทันที นอกจากนี้แล้วยังต้องทำการวัดตัวทำละลายที่ใช้ด้วยและพบว่าไม่มีการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงที่สารเชิงซ้อนโลหะเกิดการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์

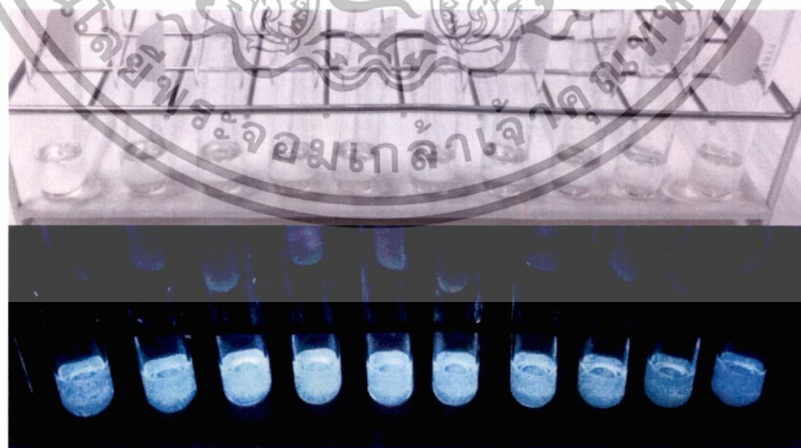


PY1A  $Mn^{2+}$   $Fe^{2+}$   $Ni^{2+}$   $Co^{2+}$   $Cu^{2+}$   $Hg^{2+}$   $Cd^{2+}$   $Pb^{2+}$   $Zn^{2+}$

รูปที่ 3.9 การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ  
ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์

3.2.5 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออน  
สังกะสีที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-100 ไมโครโมลาร์

หลังจากทำการทดสอบการตอบสนองของสารละลายเซนเซอร์กับสารละลายไอออนของโลหะ  
แล้วพบว่าไอออนของสังกะสีมีการเปลี่ยนแปลงที่มากที่สุด จึงมีการนำสารละลายไอออนสังกะสีมาทำ  
การทดสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์ PY1A โดยทำการ  
ทดสอบความเข้มข้นตั้งแต่ 0-100 ไมโครโมลาร์แสดงได้จากรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี  
ตั้งแต่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การหา detection limit ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะสังกะสีและตะกั่ว โดยทำการวัดความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ที่ความเข้มข้น 0.25 ไมโครโมลาร์ เป็นจำนวน 10 ครั้ง พิจารณาที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร ทำการคำนวณค่าเฉลี่ย (average) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) จากนั้นทำการคำนวณเทียบกับสมการที่พล็อตระหว่างค่าความเข้มของสารเชิงซ้อนโลหะสังกะสีกับความเข้มของไอออนสังกะสี ซึ่งแสดงในบทที่ 4

3.2.6 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ต่อการเปลี่ยนแปลงของเวลา

การทดสอบผลของเวลาต่อความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ตั้งแต่ 0-30 นาที โดยทำการวัดทุกๆ 5 นาที เพื่อศึกษาการตอบสนองของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น พร้อมทั้งทำการทดสอบกับไอออนของตะกั่วด้วย เนื่องจากไอออนตะกั่วมีการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีลักษณะเช่นเดียวกับไอออนสังกะสีแต่มีการตอบสนองที่ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ต่ำกว่า

3.2.7 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนผสมของไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่นๆ ที่ความเข้มข้นอย่างละ 50 ไมโครโมลาร์

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์ PY1A กับไอออนผสมระหว่างไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่นที่ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะอย่างละ 50 ไมโครโมลาร์ เพื่อทดสอบการตอบสนองต่อการมีไอออนชนิดอื่นร่วมด้วย นอกจากนี้ยังทดสอบเพื่อดูความจำเพาะเจาะจงของโมเลกุลเซนเซอร์ต่อสังกะสี

3.2.8 การทดสอบอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี (Job's method)

การหาอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี โดยทำการทดสอบสารละลายเซนเซอร์ PY1A กับสารละลายไอออนสังกะสีความเข้มข้น 0.1 ไมโครโมลาร์ ที่ปริมาตรแตกต่างกันดังตารางที่ 3.4 เพื่อใช้ในการอธิบายการเกิดสารเชิงซ้อนและใช้เป็นข้อมูลในการศึกษาการคำนวณทางเคมีควอนตัมต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.4 ปริมาตรการทดสอบหาอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี

สัดส่วนโมล Zn <sup>2+</sup>	ปริมาตรของ PY1A (มิลลิลิตร) ที่ความเข้มข้น 0.1 ไมโครโมลาร์	ปริมาตรของ Zn <sup>2+</sup> (มิลลิลิตร) ที่ความเข้มข้น 0.1 ไมโครโมลาร์
0.0	2.00	0.00
0.1	1.80	0.20
0.2	1.60	0.40
0.3	1.40	0.60
0.4	1.20	0.80
0.5	1.00	1.00
0.6	0.80	1.20
0.7	0.60	1.40
0.8	0.40	1.60
0.9	0.20	1.80
1.0	0.00	2.00

### 3.3 การคำนวณทางเคมีควอนตัม (Quantum Chemical Calculation)

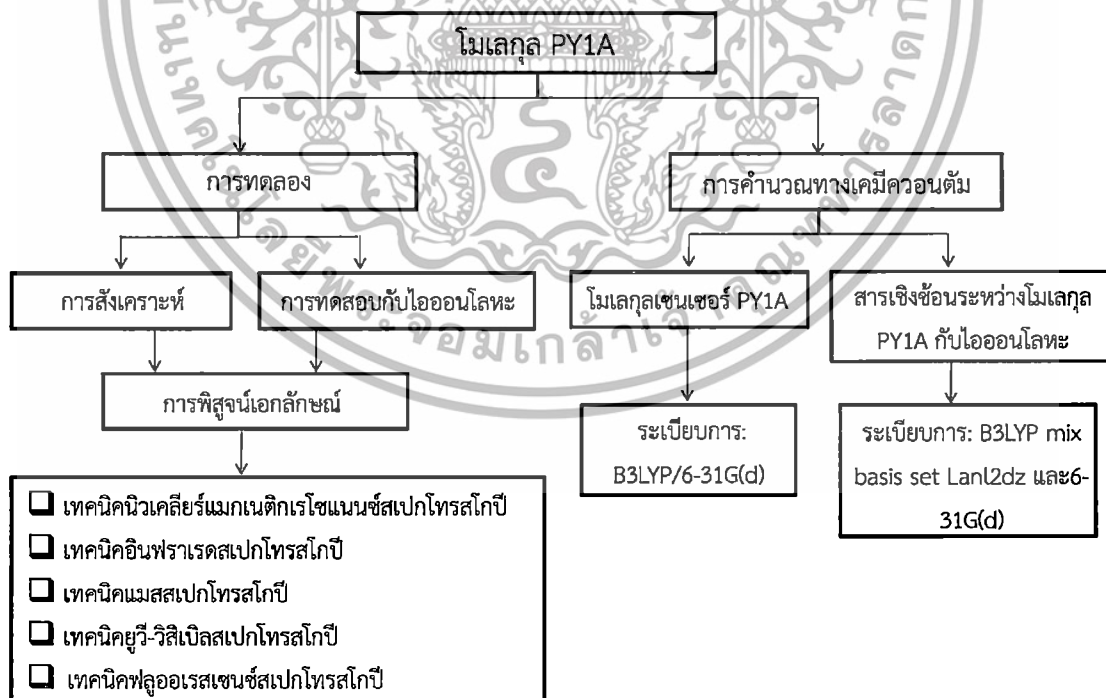
การคำนวณทางเคมีควอนตัมจะคำนวณผ่านโปรแกรม Gaussian09 [68] โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory) [69-75] และวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) [76] เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สถานะพื้น (ground state) แล้วทำการคำนวณค่าพลังงานที่สถานะกระตุ้นเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นตั้งแต่ระดับพลังงานสถานะแรกที่ 1-10 โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory) และวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี TDDFT-B3LYP/6-31G(d) เพื่อนำไปใช้หาค่าการดูดกลืนพลังงาน ความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพื่อศึกษาอิทธิพลของแต่ละส่วนในโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างที่มีการยึดจับกับไอออนของโลหะผ่านวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP mix basis set lanl2dz และ 6-31G(d)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

บทนี้กล่าวถึงการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ การพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบการตอบสนองต่อไอออนโลหะ โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโมเลกุลเซนเซอร์นี้จะใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโทรสโกปีและอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ทดสอบสมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบกับไอออนโลหะด้วยเทคนิคเหมือนกันกับโมเลกุลเซนเซอร์ การทดสอบกับไอออนโลหะเป็นการศึกษาสมบัติทางแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะต่อความจำเพาะเจาะจงของไอออนชนิดใดชนิดหนึ่ง ผลของความเข้มข้น ผลของเวลา ผลของไอออนร่วม และการหาอัตราการเข้าจับระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนโลหะ นอกจากนี้ยังทำการคำนวณทางเคมีควอนตัมเพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ สำหรับเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ต่อไป



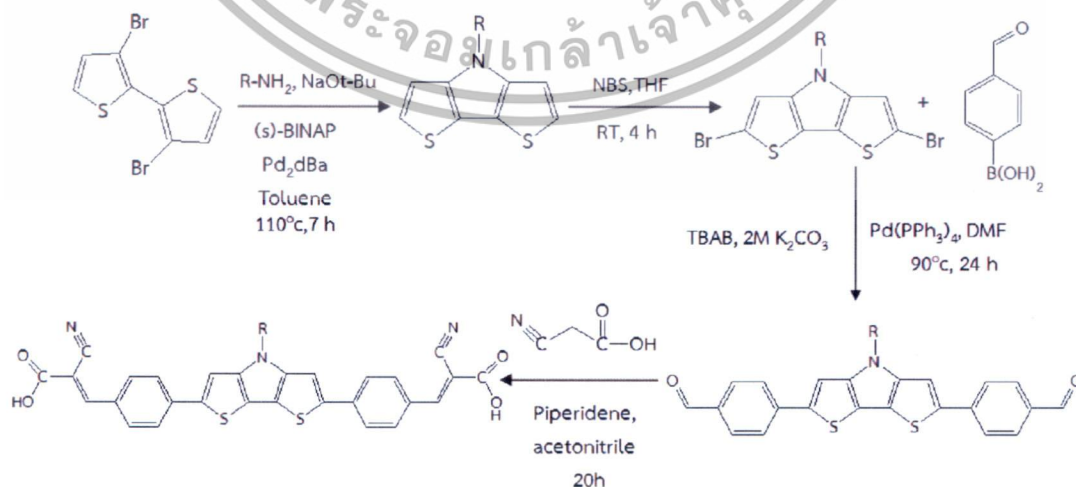
รูปที่ 4.1 แผนผังการทำงานของงานวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.1 การสังเคราะห์โมเลกุลฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์

### 4.1.1 การสังเคราะห์โมเลกุล PY1A

การสังเคราะห์โมเลกุล PY1A แสดงในรูปที่ 4.2 เริ่มจากปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig เป็นปฏิกิริยาการเกิดวงของหมู่โบรมีน (-Br) กับหมู่เอมีน (-NH<sub>2</sub>) สารตั้งต้นไดไฮโอฟิน (dithiophene) ที่มีหมู่โบรมีนที่เป็น leaving group ทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีน (-NH<sub>2</sub>) โดยใช้พาราเดียม (Pd<sub>2</sub>dBa) เป็นตัวเร่ง ในสภาวะที่เป็นเบส ปฏิกิริยาที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาการเกิดวงห้าเหลี่ยมเป็นไดไฮโอโน-ไพโรล (dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole; DTP) จากนั้นทำปฏิกิริยาโบรมิเนชัน (Bromination) เป็นปฏิกิริยาการต่อหมู่โบรมีนกับโมเลกุลไดไฮโอโน-ไพโรล เพื่อใช้เป็นหมู่ในการดำเนินปฏิกิริยาต่อไป ต่อมาทำปฏิกิริยา Suzuki Coupling เป็นปฏิกิริยาระหว่างหมู่โบรมีนกับโบโรโรนิก แอซิด (B(OH)<sub>3</sub>) โมเลกุลไดไฮโอโน-ไพโรลที่มีหมู่โบรมีนทำปฏิกิริยากับหมู่โบโรโรนิก โดยมีพาราเดียม (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) เป็นตัวเร่ง ในสภาวะที่เป็นเบส ปฏิกิริยาที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์ทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีทางโครมาโตกราฟี จะได้โมเลกุลเซนเซอร์ในส่วนฟลูออโรฟอร์และตัวเชื่อมที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นแอลดีไฮด์ (CHO) ทำการเปลี่ยนเป็นหมู่ไซยาโนอะคริลิก (C≡N, COOH) โดยทำปฏิกิริยา Knoevenagel เป็นปฏิกิริยาเปลี่ยนหมู่แอลดีไฮด์เป็นหมู่ไซยาโนอะครีเลต โดยมีเปปเปอร์ดินเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์ทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีทางโครมาโตกราฟี จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี



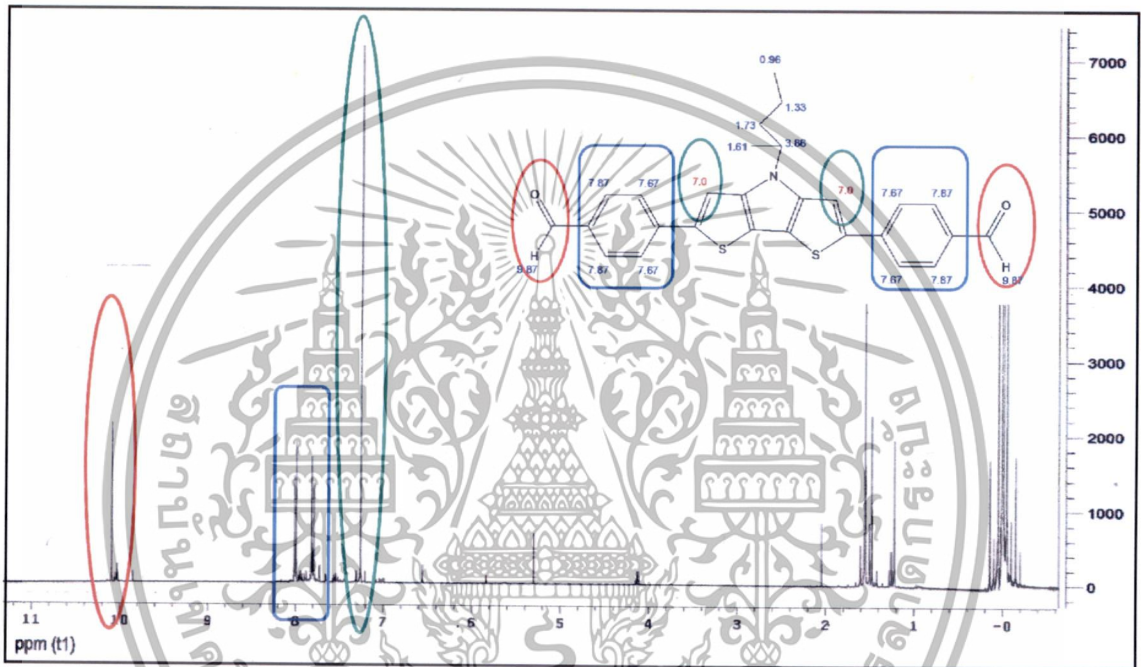
รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุล PY1A

##### 4.1.2.1 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

การสังเคราะห์โมเลกุล PY1A ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี โดยทำการวิเคราะห์ด้วย  $^1\text{H}$  NMR ในสารละลายคลอโรฟอร์ม-ดีวที่เรียม ( $\text{CDCl}_3$ )



รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างโมเลกุล PY1A แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยทำการยืนยันโครงสร้างหลักจากขั้นตอนที่ 3 ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นแอลดีไฮด์ (CHO) พบว่า  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.00 (s, 1H, -aromatic-C=CHO), 7.90 (s, 1H, - aromatic-CH=C), 7.76 (m, 4H, aromatic-CHO), 7.39 (d, 2H, aromatic-dithieno), 7.26 (s, 1H, dithieno) แสดงถึงการสังเคราะห์โมเลกุล DTP และอะโรมาติกได้ โดยขั้นตอนต่อไปทำการเปลี่ยนหมู่แอลดีไฮด์ (CHO) เป็นหมู่ไซยาโนอะคริลิก ( $\text{C}\equiv\text{N}$  และ  $\text{COOH}$ ) และทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2.2 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

การสังเคราะห์โมเลกุล PY1A ในขั้นตอนการเปลี่ยนหมู่แอลดีไฮด์ (CHO) เป็นหมู่ไซยาโนอะคริลิก (C≡N และ COOH) ได้ทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี โดยทำการวิเคราะห์ด้วย  $^1\text{H}$  NMR หมู่แอลดีไฮด์ในสารละลายคลอโรฟอร์ม-ดีวทีเรียม ( $\text{CDCl}_3$ ) และหมู่ไซยาโนอะคริลิกสารละลายไดเมทิลซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (DMSO)



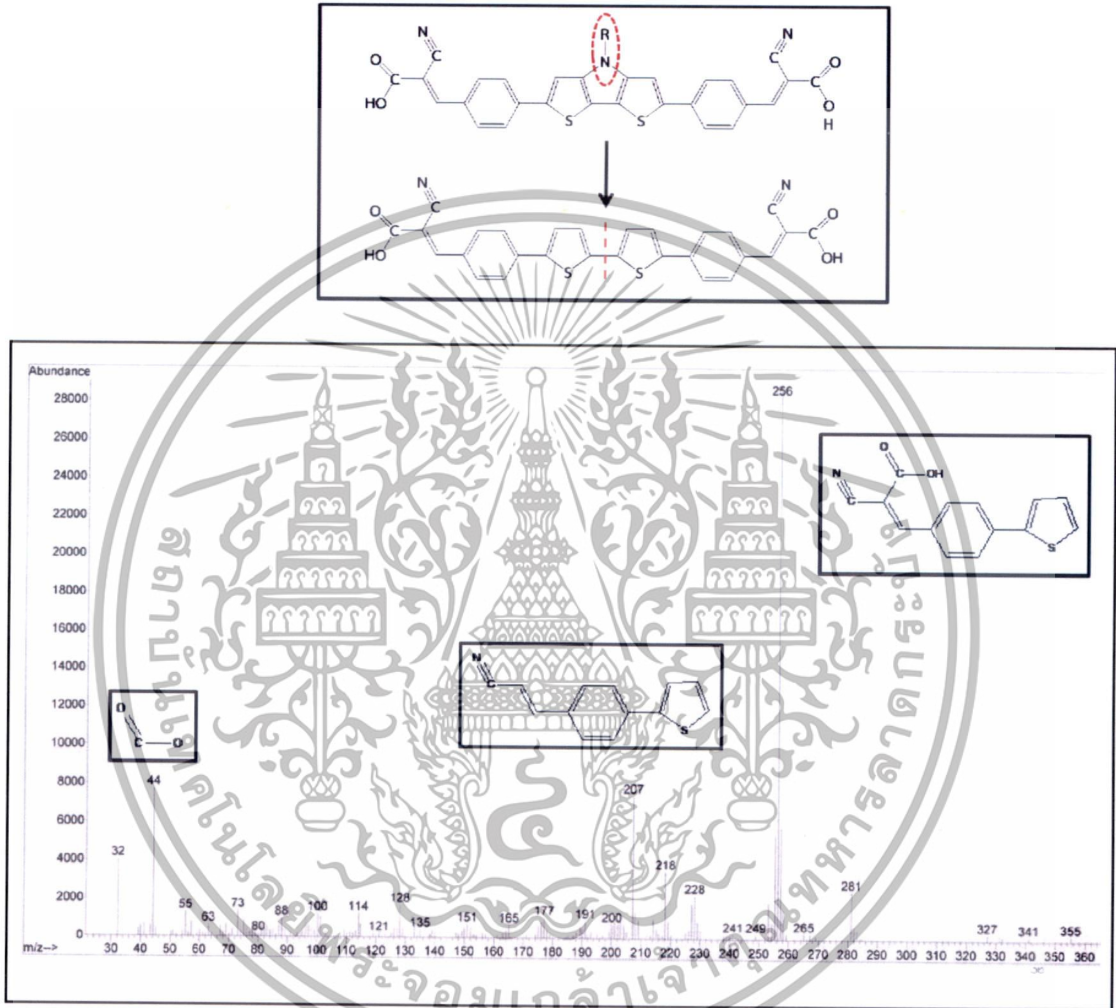
รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างโมเลกุล PY1A แสดงดังรูปที่ 4.4 โดยทำการยืนยันการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันจากแอลดีไฮด์เป็นหมู่ไซยาโนอะคริลิก พบว่า  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.00 (s, 1H, -aromatic-C=CHO) แสดงถึงการเปลี่ยนเป็นหมู่ไซยาโนอะคริลิก และทำการพิสูจน์การมีอยู่ของหมู่

ไซยาโนอะคริลิกด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ซึ่งแสดงหัวข้อต่อไป เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2.3 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปีแสดงดังรูปที่ 4.5 เป็นการยืนยันโครงสร้างโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้จากการแตกตัวของโมเลกุล PY1A แสดงเป็นค่ามวลต่อประจุ ( $m/z$ )



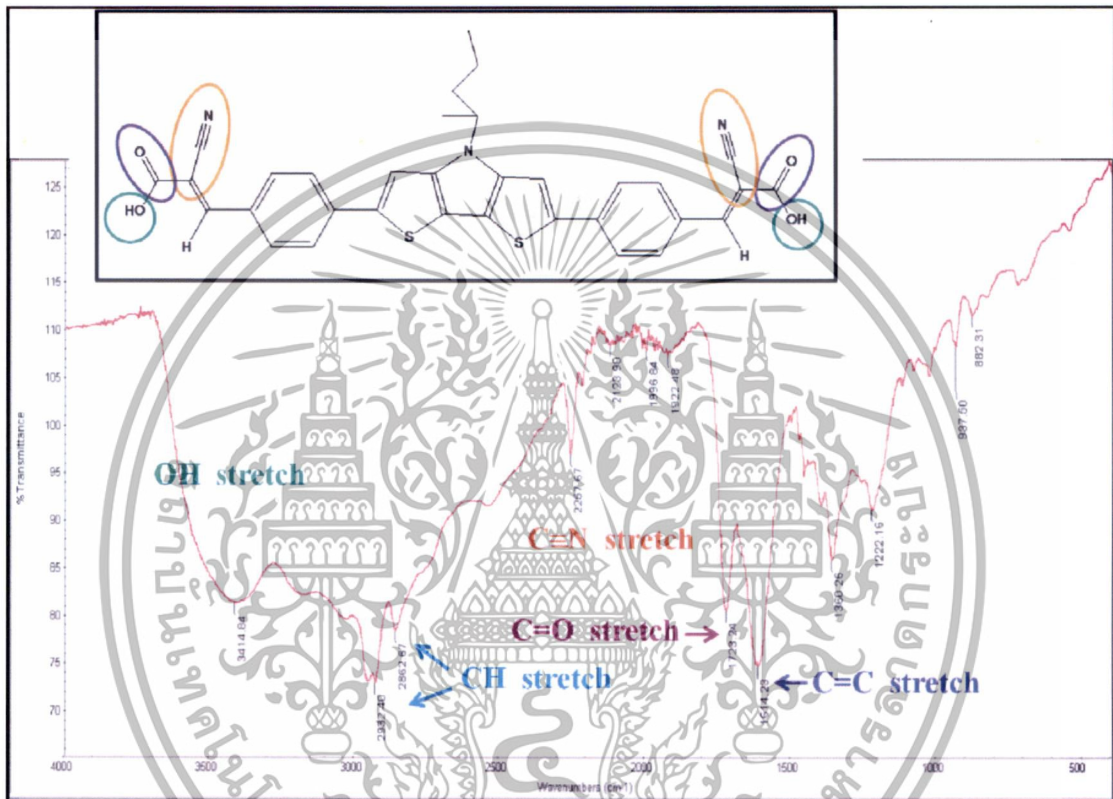
รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างโมเลกุล PY1A แสดงในรูปที่ 4.5 เป็นการศึกษาการแตกตัวของโมเลกุล PY1A เพื่อเป็นการยืนยันผลของการสังเคราะห์โมเลกุล PY1A พบว่าโมเลกุล PY1A มีการแตกตัวที่หมู่เอมีนของโมเลกุล DTP มีค่า  $m/z$  เท่ากับ 87 หลังจากการแตกออกของหมู่เอมีนทำให้โมเลกุลมีลักษณะสมมาตรและเกิดการแตกตัวของโมเลกุลมีค่า  $m/z$  เท่ากับ 256 จากนั้นเกิดการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิเลต ( $O=C=O$ ) ที่ค่า  $m/z$  เท่ากับ 44 และโมเลกุลที่เหลือมีค่า  $m/z$  เท่ากับ 207

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2.4 การวิเคราะห์โมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล PY1A ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแสดงดังรูปที่ 4.6 เป็นการหาค่าประกอบของโครงสร้างจากการเปลี่ยนแปลงการทรานซิชันของการสั่นและหมุนเพื่อยืนยันขั้นตอนการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันจากหมู่แอลดีไฮด์ (CHO) เป็นไซยาโนอะคริลิก (C≡N และ COOH)



รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

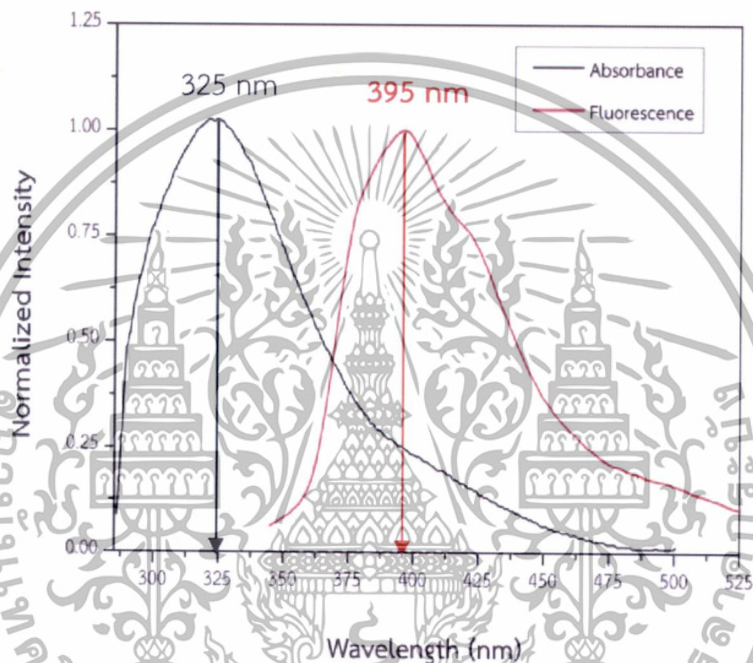
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโมเลกุล PY1A แสดงในรูปที่ 4.6 โดยทำการยืนยันการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันไซยาโนอะคริลิก (C≡N และ COOH) สามารถบอกองค์ประกอบของโครงสร้างได้ดังนี้ 882.31 cm<sup>-1</sup> (C-H bend), 937.50 cm<sup>-1</sup> (O-H bend), 1222.16 cm<sup>-1</sup> (C-O bend), 1360.26 cm<sup>-1</sup> (O-H bend), 1614.23 cm<sup>-1</sup> (C=C bend), 1723.24 cm<sup>-1</sup> (C=O bend), 1922.48 cm<sup>-1</sup> (overtone), 1996.84 cm<sup>-1</sup> (overtone), 2123.90 cm<sup>-1</sup> (overtone), 2257.67 cm<sup>-1</sup> (C≡N stretch), 2862.67 cm<sup>-1</sup> (C-H stretch), 2932.40 cm<sup>-1</sup> (C-H stretch), 3414.84 cm<sup>-1</sup> (O-H stretch) การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีมีลักษณะที่สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.1.3 การทดสอบสมบัติทางแสงของโมเลกุล PY1A

#### 4.1.3.1 การทดสอบการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล PY1A

การทดสอบการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล PY1A ในสารละลาย ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) โดยทำการทดสอบโมเลกุลเซนเซอร์ที่ความเข้มข้น 0.25 ไมโครโมลาร์ ดังรูปที่ 4.7 เป็นการศึกษาสมบัติทางแสงของโมเลกุล PY1A เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เซนเซอร์ต่อไป



รูปที่ 4.7 การดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล PY1A

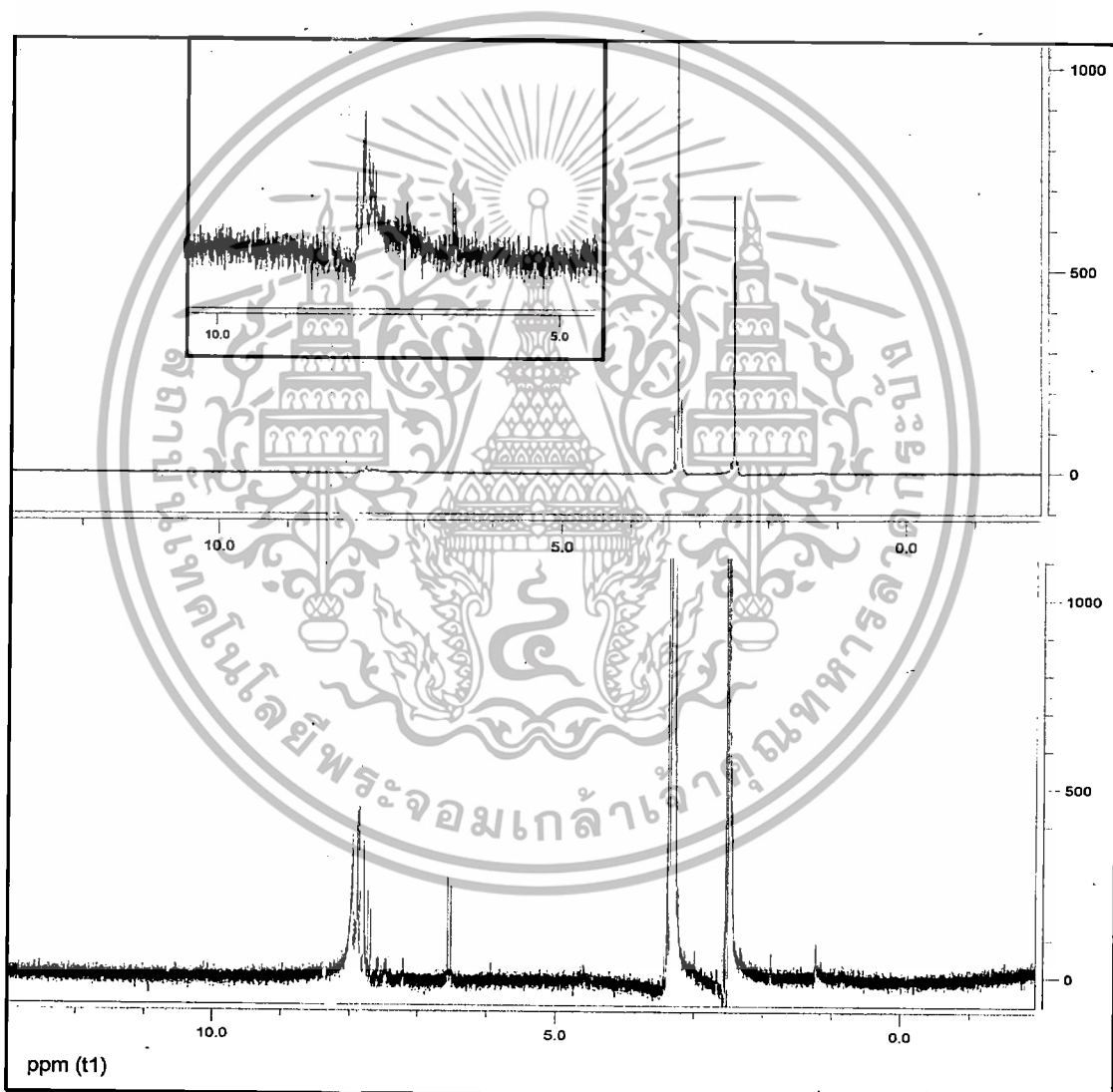
การทดสอบการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล PY1A ในสารละลาย ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ดังรูปที่ 4.7 พบว่าโมเลกุล PY1A มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร และเกิดฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 395 นาโนเมตร เป็นการแสดงฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล PY1A ที่แสงสีเขียว โดยตัวทำละลายที่ใช้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล เนื่องจากความเป็นขั้วของสารละลายที่ใช้สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิก (COOH) เป็นพันธะไฮโดรเจน เมื่อตัวทำละลายมีความเป็นขั้วที่เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (red shift) เช่น เมทิลลีนคลอไรด์ (MC) ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เตตระไฮโดรฟอแรน (THF) และไดเมทิลซัลฟอร์ไซด์ (DMSO) เป็นต้น [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล PY1A กับไอออนสังกะสี

### 4.2.1 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์โมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล PY1A กับไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีดังรูปที่ 4.8 ด้วยกระบวนการ  $^1\text{H}$  NMR ในสารละลายไดเมทิลซัลเฟอร์ออกไซด์ (DMSO) เป็นการศึกษาตำแหน่งการเข้าจับของโมเลกุล PY1A กับไอออนสังกะสี



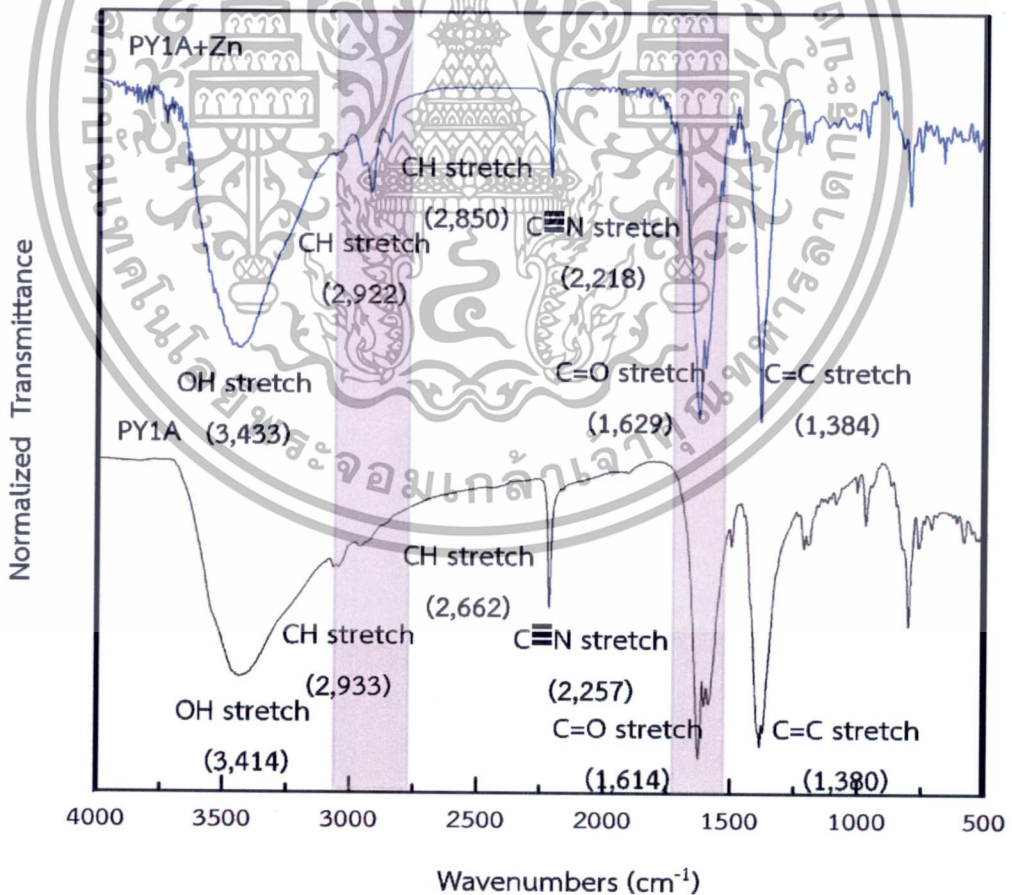
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สเปกตรัมของโมเลกุลของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีในรูปที่ 4.8 แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของไฮโดรเจนในโมเลกุลเมื่อมีการดักจับไอออนสังกะสีพบว่า  $^1\text{H NMR (DMSO)}$ :  $\delta$  7.90 (s, 1H, -aromatic-CH=C) มีการเปลี่ยนความสูงของพีค CH=C ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งนี้ ทำให้มีการคาดคะเนว่าเกิดการเข้าจับไอออนที่ตำแหน่ง CH=C ซึ่งเป็นพันธะคู่ นอกจากนี้ยังทำการยืนยันการเข้าจับไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีซึ่งแสดงหัวข้อต่อไป

#### 4.2.2 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล PY1A กับไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแสดงดังรูปที่ 4.9 เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงการทรานซิชันของการสั่นและหมุนของเส้นของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี เพื่อแสดงตำแหน่งการเข้าจับไอออนสังกะสี



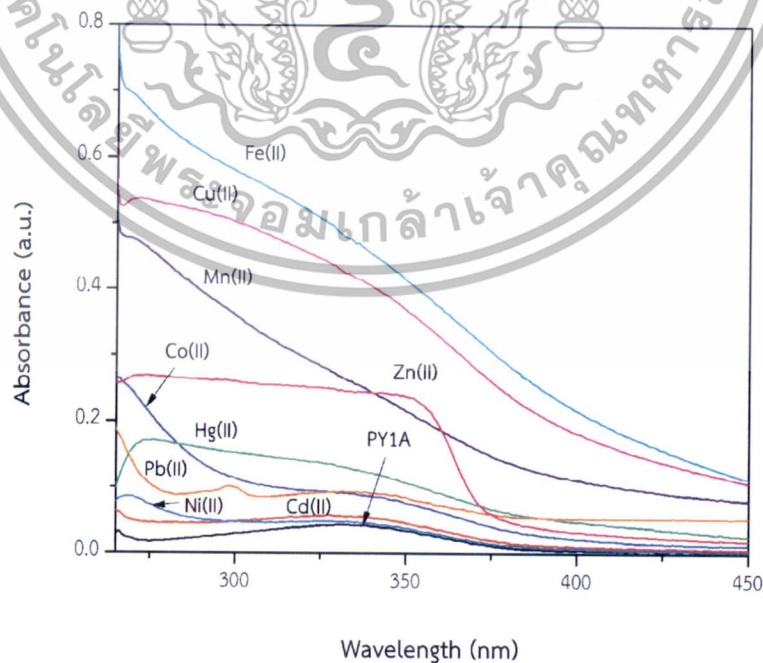
รูปที่ 4.9 สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีการดักจับไอออนของสังกะสีในรูปที่ 4.9 เป็นการศึกษาดำแหน่งการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี พบว่าองค์ประกอบของโครงสร้างที่ตำแหน่ง  $1,629\text{ cm}^{-1}$  (C=O stretch) และ  $2,922\text{ cm}^{-1}$  (C-H stretch) มีลักษณะพีคที่เปลี่ยนไป ในขณะที่ตำแหน่งอื่นมีลักษณะเหมือนเดิม ซึ่งแสดงถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งดังกล่าว ดังนั้นการเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนโลหะสามารถเกิดระหว่างพันธะคู่และหมู่คาร์บอนิลของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี แต่เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่ชัดเจน จึงไม่สามารถสรุปตำแหน่งการเข้าจับของไอออนสังกะสีที่แน่นอนได้

#### 4.2.3 การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนโลหะชนิดต่างๆ เช่น  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์แสดงในรูปที่ 4.10 เป็นการศึกษาการตอบสนองของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ โดยทำการเปรียบเทียบความเข้มของการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร

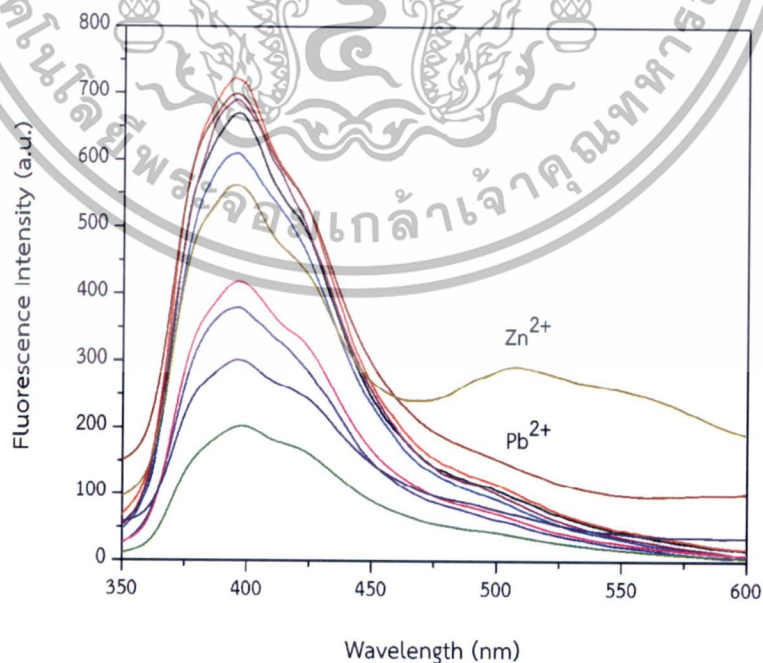


รูปที่ 4.10 การดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

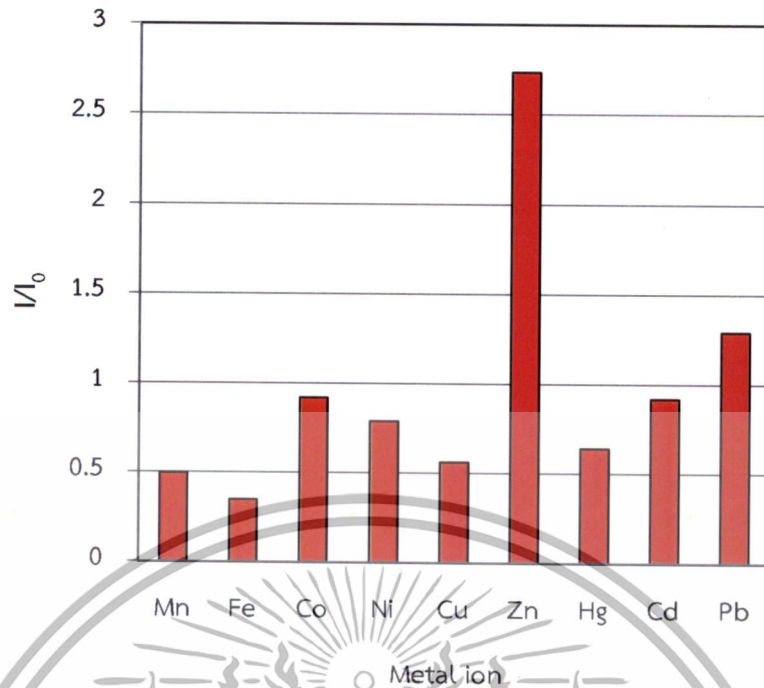
การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนโลหะ ดังรูปที่ 4.10 แสดงการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ โดยพิจารณาความเข้มของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร พบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงของโมเลกุล PY1A กับไอออนของโลหะจากมากไปน้อย คือ  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$  ตามลำดับ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่ต่างกันสามารถสรุปได้ว่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะไม่สามารถใช้ระบุความจำเพาะจงเจาะในการตรวจวัดไอออนได้ ดังนั้นในการพิจารณาการจำเพาะจำจงต่อไอออนไม่สามารถวิเคราะห์จากการตอบสนองต่อการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะได้

#### 4.2.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์แสดงในรูปที่ 4.11 เป็นการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะเมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร โดยทำการเปรียบเทียบความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

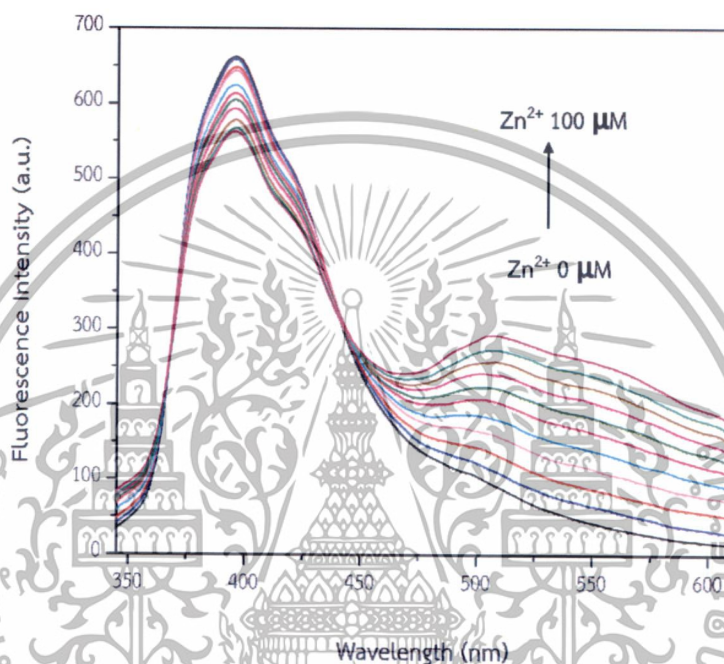


รูปที่ 4.11 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะในรูปที่ 4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 395 และ 510 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่ช่วงความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร พบว่าการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนโลหะมีความจำเพาะเจาะจงในการจำแนกได้ดีในไอออนสังกะสี รองลงมาคือไอออนตะกั่ว โดยความเข้มข้นของไอออนสังกะสีและตะกั่วเพิ่มขึ้นจะทำให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นด้วย และสารเชิงซ้อนไอออนโลหะจะเปลี่ยนฟลูออเรสเซนซ์จากแสงสีเขียวเป็นสีเขียวอมเหลือง ในขณะที่โลหะชนิดอื่นมีการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 395 นาโนเมตรในลักษณะเหมือนกัน ทำให้ไม่สามารถจำแนกความจำเพาะเจาะจงของชนิดไอออนโลหะได้ จากงานวิจัยอื่นที่มีหมู่ CN และ COOH จะมีการตอบสนองต่อไอออนสังกะสีและตะกั่วที่ตีเช่นเดียวกัน [38]

#### 4.2.5 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของสังกะสี

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของสังกะสีดังรูปที่ 4.12 เป็นการทดสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะสังกะสีที่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์



รูปที่ 4.12 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสีในรูปที่ 4.12 แสดงการเกิดฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 450-600 นาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไอออนสังกะสี และเป็นการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีจากแสงสีเขียวเป็นสีเขียวอมเหลือง การเพิ่มขึ้นของความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์นี้สามารถใช้ในการตรวจวัดในเชิงปริมาณการมีอยู่ของไอออนสังกะสีได้ โดยทำการพล็อตกราฟเส้นตรงระหว่างความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์กับความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 4.13 จากนั้นทำการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A สามารถตรวจวัดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

ตารางที่ 4.1 ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร

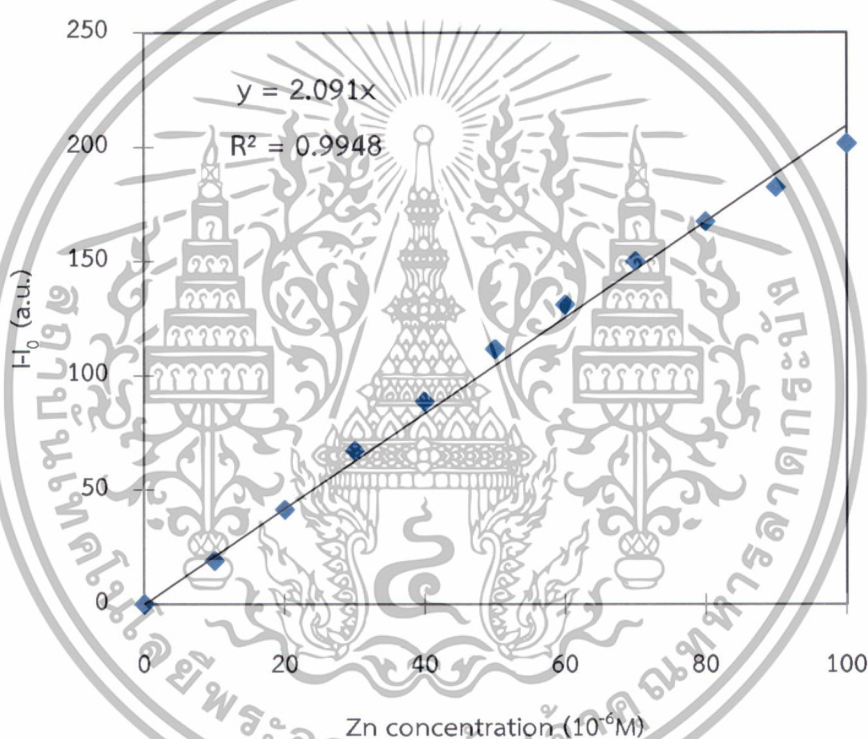
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PY1A	91.0276	92.3618	91.5730	93.3634	92.7095	92.1451	93.8798	92.3706	93.0537	92.5102

$$\text{Average} = 92.49949$$

$$\text{STDEV} = 0.829249$$

$$\text{Error range} = 3\text{SD}$$

$$= 2.48774$$



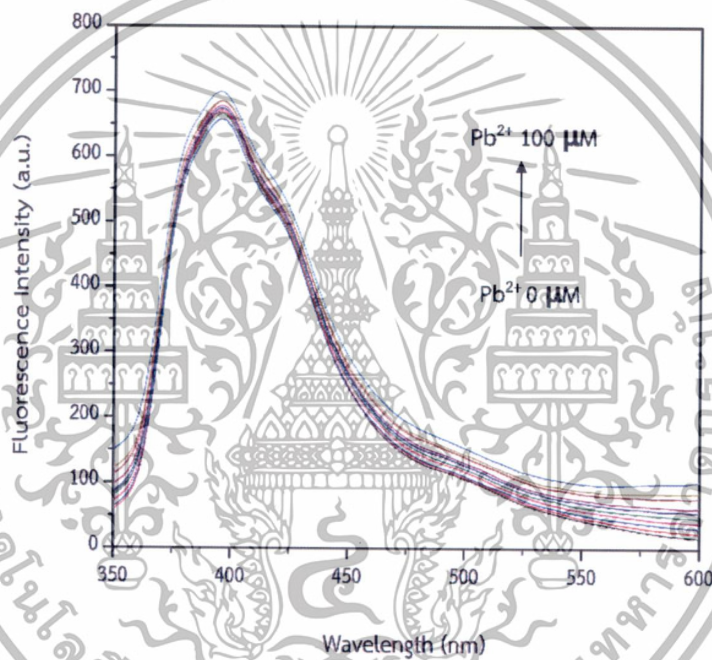
รูปที่ 4.13 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงตาม ปริมาณความเข้มข้นของไอออนของสังกะสี

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับ ไอออนสังกะสี ทำการวัดความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ที่ความเข้มข้น 0.25 ไมโครโมลาร์ เป็นจำนวน 10 ครั้ง พิจารณาที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรดังแสดงในตาราง ที่ 4.1 จากนั้นทำการคำนวณค่าเฉลี่ย (average) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ทำการคำนวณ เทียบกับสมการที่พล็อตระหว่างค่าความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีกับความเข้มของ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอออนสังกะสีดังรูปที่ 4.13 พบว่า LOD ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีมีค่า 1.1897 ไมโครโมลาร์ หรือ 77.80 ไมโครกรัมต่อลิตร

#### 4.2.6 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับ ไอออนตะกั่ว

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนตะกั่ว ดังรูปที่ 4.14 เป็นการทดสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะตะกั่วที่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์



รูปที่ 4.14 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วที่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์

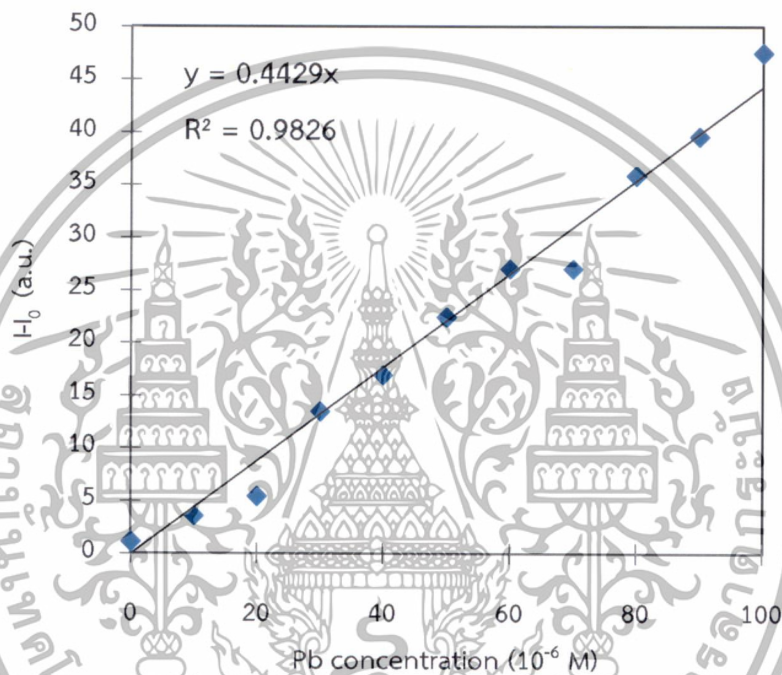
การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล PY1A กับไอออนตะกั่วในรูปที่ 4.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 450-600 นาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไอออนตะกั่ว เป็นการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วจากแสงสีเขียวเป็นสีเขียวอมเหลือง โดยจะเห็นว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วมีลักษณะเหมือนสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี แต่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ที่น้อยกว่า แสดงถึงความจำเพาะและการเปลี่ยนแปลงการตอบสนองที่น้อยกว่า การเพิ่มขึ้นของความเข้มฟลูออเรสเซนซ์

นี้สามารถใช้ในการตรวจวัดในเชิงปริมาณการมีอยู่ของไอออนตะกั่วได้ โดยทำการพล็อตกราฟเส้นตรงค่าเอกสารเป็นเอ็กซ์แอสกับค่าการเรืองแสงเพื่อหาความสัมพันธ์ของค่าความเข้มข้นของไอออนตะกั่วกับค่าการเรืองแสง ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์กับความเข้มข้นของไอออนตะกั่วที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรในรูปที่ 4.15 จากนั้นทำการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของไอออนตะกั่วที่โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A สามารถตรวจวัดได้อีกด้วย

### การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร



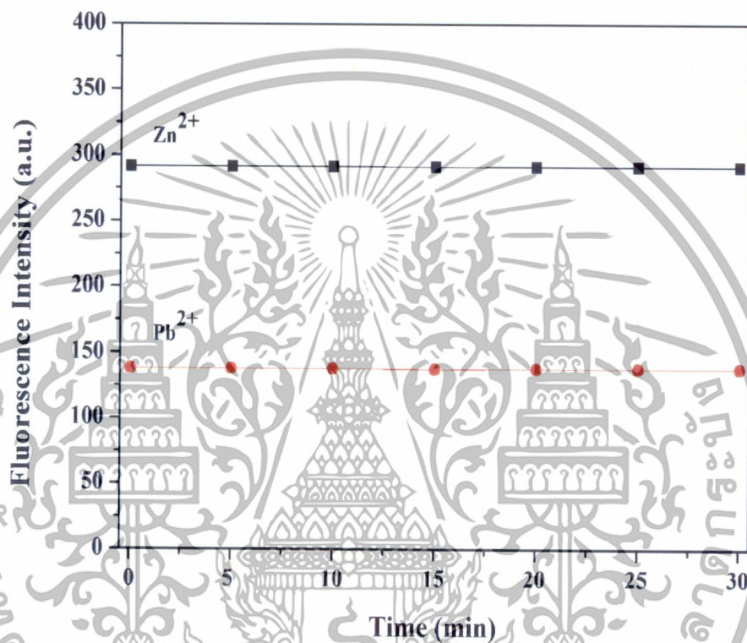
รูปที่ 4.15 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของตะกั่ว

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับตะกั่ว จากการคำนวณค่าเฉลี่ย (average) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) จากนั้นทำการคำนวณเทียบกับสมการที่พล็อตระหว่างค่าความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วกับความเข้มข้นของไอออนตะกั่วดังรูปที่ 4.15 พบว่า LOD ของสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วมีค่า 5.6169 ไมโครโมลาร์ หรือ 1.163 มิลลิกรัมต่อลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.7 การทดสอบการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ต่อเวลาของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่ว

การเปลี่ยนแปลงการตอบสนองของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของเวลาดังรูปที่ 4.16 เป็นการหาเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทดสอบการตอบสนองทางฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่ว การตรวจวัดสารเชิงซ้อนของไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่วทำการทดสอบการเพิ่มขึ้นของเวลาตั้งแต่ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที ตามลำดับ

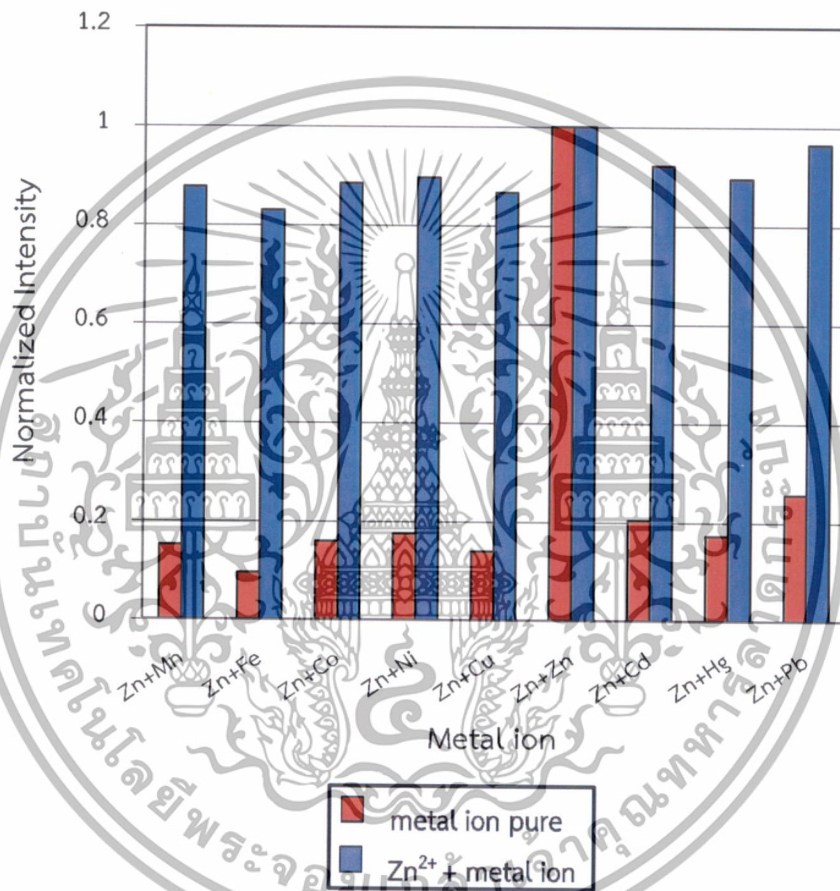


รูปที่ 4.16 การเปลี่ยนแปลงของความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีต่อเวลา

การทดสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่วต่อเวลาที่เปลี่ยนไปในรูปที่ 4.16 พบว่าการตอบสนองของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์มีลักษณะค่อนข้างคงที่ต่อเวลา ดังนั้นในการทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนของไอออนโลหะเป็นการตอบสนองแบบทันที

#### 4.2.8 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนผสมระหว่างไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่น

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนผสมระหว่างไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดต่างๆดังรูปที่ 4.17 แสดงการตอบสนองของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ต่อความจำเพาะเจาะจงของไอออนสังกะสีเมื่อมีไอออนของโลหะชนิดอื่นร่วมด้วย โดยทำการทดสอบความเข้มข้นของไอออนโลหะที่ 50 ไมโครโมลาร์



รูปที่ 4.17 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนผสมระหว่างไอออนของสังกะสีกับไอออนของโลหะ

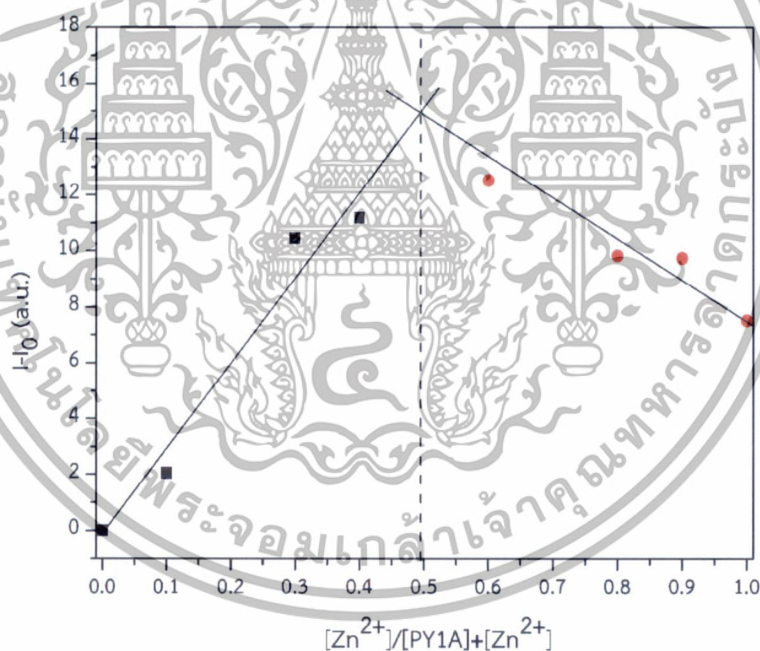
การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนผสมระหว่างไอออนของสังกะสีกับไอออนของโลหะแสดงในรูปที่ 4.17 เป็นการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ต่อไอออนสังกะสีเมื่อมีไอออนชนิดอื่น พบว่าการมีอยู่ของไอออนสังกะสีส่งผลให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่เปลี่ยนไป การเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล PY1A กับไอออนโลหะชนิดอื่นสามารถตรวจวัดการมีอยู่ของไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังกะสีได้ แต่ไม่สามารถระบุว่ามีค่าความจำเพาะต่อไอออนสังกะสี เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะชนิดอื่นมีการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรที่ค่อนข้างน้อย

#### 4.2.9 การหาอัตราส่วนของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับ ไอออนสังกะสี

การทดสอบการเกิดสารเชิงซ้อนของไอออนโลหะด้วย Job method เป็นการหาอัตราการเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี โดยทำการทดสอบที่ความเข้มข้น 0.01 ไมโครโมลาร์ ปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงในการทดสอบทำให้เกิดเศษส่วนโมลต่างๆ คือ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0  $[Zn^{2+}]/[PY1A]+[Zn^{2+}]$  กราฟพล็อตระหว่างผลต่างความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะกับเศษส่วนโมลดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 Job's plot ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี

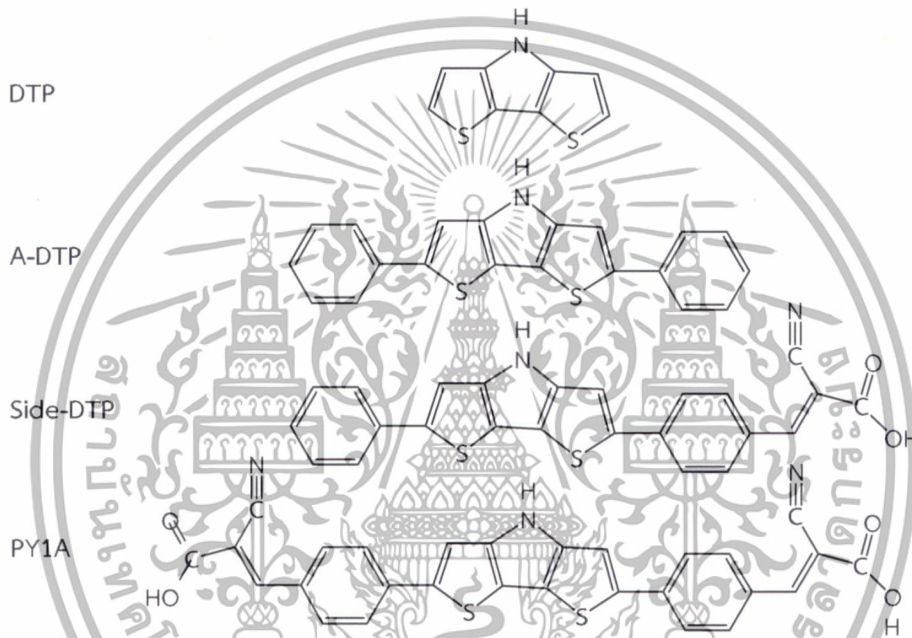
อัตราการผลิตสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนสังกะสี พบว่ามีอัตราส่วนเป็น 1:1 โดยมีโมเลกุล PY1A ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ชนิดไบเดนเทต การเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนสังกะสีแสดงการจำลองในหัวข้อต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 การคำนวณทางเคมีควอนตัม

#### 4.3.1 การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A

การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ที่ประกอบด้วยโมเลกุลไดไฮโอโน-ไพโรล โมเลกุลอะโรมาติกและหมู่ไซยาโนอะคริลิกดังรูปที่ 4.19 เป็นการศึกษาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุล ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนแสงเพื่อใช้ในการอธิบายสมบัติของโมเลกุลแต่ละส่วนในโครงสร้างและช่วงการดูดกลืนแสง พร้อมทั้งการทรานซิชั่นของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง



รูปที่ 4.19 โครงสร้างของโมเลกุลของ DTP, A-DTP, Side-DTP และ PY1A ตามลำดับ

#### 4.3.1.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

ตารางที่ 4.2 ระดับพลังงานที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง

โมเลกุล	โครงสร้าง	สถานะพื้น	สถานะกระตุ้น
DTP			
A-DTP			
Side-DTP			
PY1A			

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ความหนาแน่นของออร์บิทัลของโมเลกุลเบนซีน

โมเลกุล	ออร์บิทัล	หมู่ฟังก์ชัน	อะโรมาติก	DTP	อะโรมาติก	หมู่ฟังก์ชัน
DTP	LUMO	-	-	100	-	-
	HOMO	-	-	100	-	-
A-DTP	LUMO	-	36	64	-	-
	HOMO	-	15	85	-	-
Side-DTP	LUMO	53	31	17	-	-
	HOMO	6	15	79	-	-
PY1A	LUMO	15	11	18	20	37
	HOMO	5	12	70	10	4

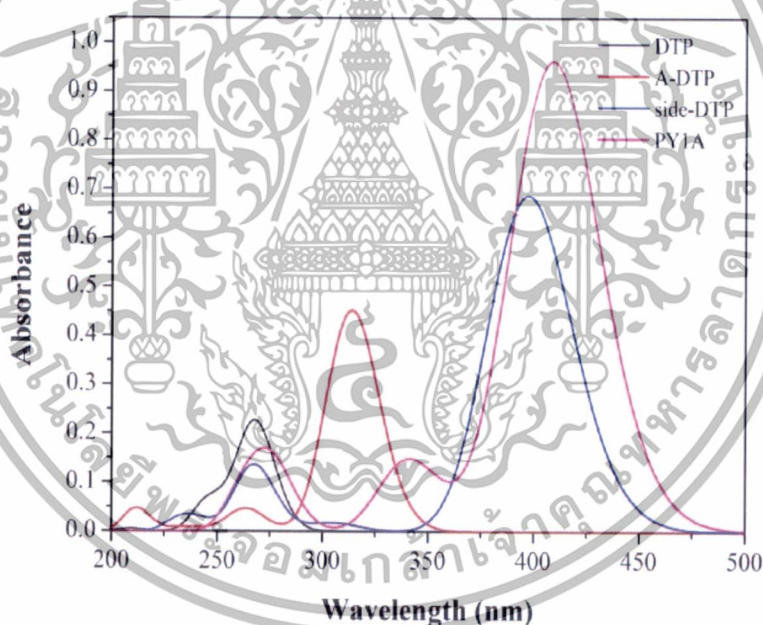
โครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 4.19 ได้ทำการศึกษาสมบัติออร์บิทัลและความหนาแน่นของออร์บิทัลดังตารางที่ 4.2 เป็นการแสดงการกระจายตัวของออร์บิทัลที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น เมื่อออร์บิทัลได้รับพลังงานถึงค่าหนึ่งจะเกิดการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น พบว่าการเพิ่มของโมเลกุลในโครงสร้างแต่ละส่วนส่งผลต่อการกระจายตัวของออร์บิทัล เนื่องจากแต่ละโมเลกุลมีความหนาแน่นของออร์บิทัลและการเป็นตัวให้และตัวรับออร์บิทัลที่ต่างกัน การเพิ่มของวงอะโรมาติกในโครงสร้างแสดงถึงการกระจายตัวของออร์บิทัลโดยในโครงสร้างได้ดีแบบ  $\pi \rightarrow \pi^*$  และการเพิ่มหมู่ไซยาโนอะคริลิกพบว่าออร์บิทัลมีการกระจายไปยังหมู่ไซยาโนอะคริลิกและจำนวนของหมู่ไซยาโนอะคริลิกส่งผลต่อการกระจายของออร์บิทัลด้วย เนื่องจากหมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็นหมู่รับออร์บิทัล

เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของออร์บิทัลแสดงในตารางที่ 4.3 ใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของออร์บิทัลซึ่งคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของออร์บิทัลที่โมเลกุลต่างๆ โดยแบ่งเป็น 5 โมเลกุล ได้แก่ โมเลกุล DTP, A-DTP, Side-DTP และ PY1A จากการคำนวณพบว่าโมเลกุล A-DTP เป็นการเพิ่มวงอะโรมาติกที่ต่อกับ DTP พบว่าที่สถานะพื้น (HOMO) ออร์บิทัลจะกระจายตัวหนาแน่นที่ DTP ได้ 85% และที่สถานะกระตุ้น (LUMO) ออร์บิทัลจะกระจายตัวหนาแน่นที่ DTP ลดลงเป็น 64% เมื่อเพิ่มหมู่ไซยาโนอะคริลิก Side-DTP ที่เป็นหมู่รับออร์บิทัล ที่สถานะพื้น (HOMO) ออร์บิทัลจะกระจายตัวหนาแน่นที่โมเลกุล DTP, วงอะโรมาติกและหมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็น 79%, 15% และ 6% และที่สถานะกระตุ้น (LUMO) ออร์บิทัลจะกระจายตัวเป็น 17%, 31% และ 53% ตามลำดับ พบว่าออร์บิทัลมีการกระจายตัวจาก DTP (หมู่ให้ออร์บิทัล) ไปหมู่ไซยาโนอะคริลิก

เอกสา (หมู่รับออร์บิทัล) เมื่อจำนวนหมู่ไซยาโนอะคริลิกเพิ่มขึ้นเป็น 2 ข้างเป็น PY1A ที่สถานะพื้นค่าไม่ต่างกันใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(HOMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวหนาแน่นที่หมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็น 5% และ 4% และที่สถานะกระตุ้น (LUMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวเป็น 15% และ 37% ตามลำดับ พบว่าการเพิ่มจำนวนหมู่ไซยาโนอะคริลิก ทำให้อิเล็กตรอนที่หมู่ไซยาโนอะคริลิกมีความหนาแน่นลดลง สามารถสรุปได้ว่าโมเลกุล DTP เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปสถานะกระตุ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในส่วนนี้ลดลง การเพิ่มวงอะโรมาติกเป็นการเพิ่มคอนจูเกชันในโครงสร้าง ทำให้อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ในโครงสร้างได้ดีและทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างหมู่ให้อิเล็กตรอน และหมู่รับอิเล็กตรอน และการเพิ่มของหมู่ไซยาโนอะคริลิกและจำนวนหมู่ไซยาโนอะคริลิกที่ทำหน้าที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน ส่งผลต่อความหนาแน่นอิเล็กตรอนในโครงสร้างและมีความสำคัญในการดักจับไอออนของโลหะ

#### 4.3.1.2 การดูดกลืนแสงของโมเลกุลของ DTP, A-DTP, Side-DTP และ PY1A



รูปที่ 4.20 การดูดกลืนแสงของอิเล็กตรอนในแต่ละส่วนของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{\text{gap}}$ ) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength,  $f$ ) และการทรานสิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส

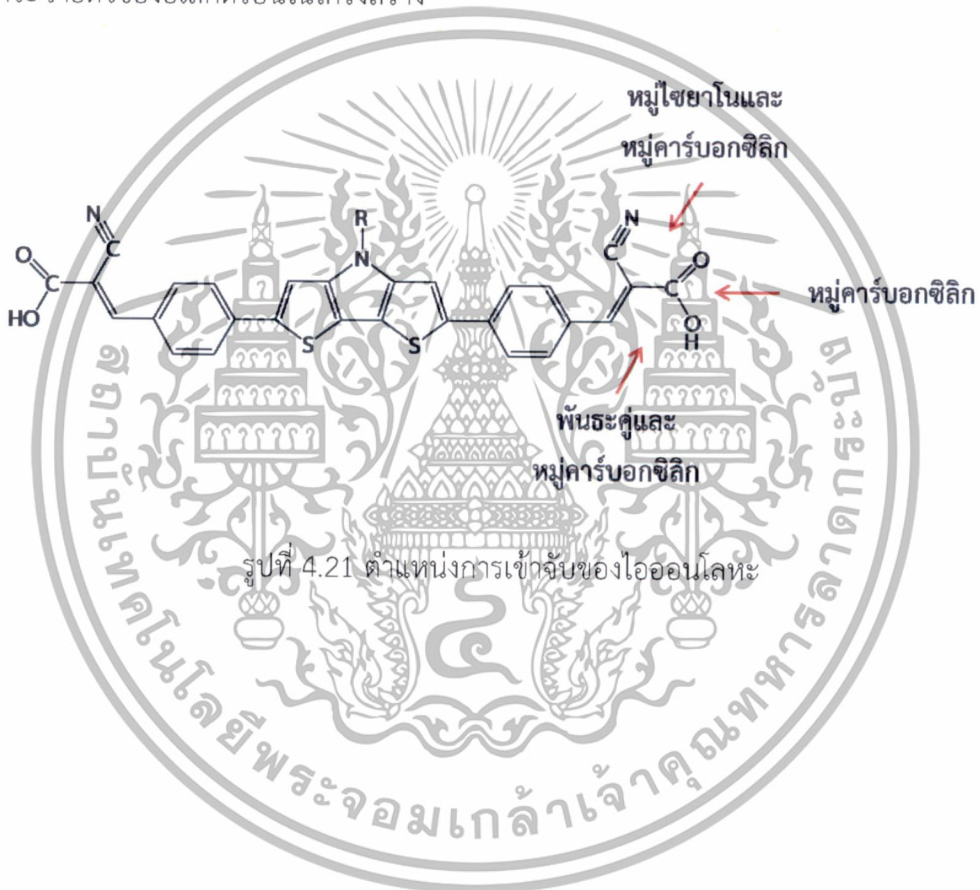
โมเลกุล	$E_{\text{gap}}$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$f$	Main contribution
DTP	4.64	267	0.4334	H-0 $\rightarrow$ L+0 (96%)
	5.04	246	0.1286	H-1 $\rightarrow$ L+0 (94%)
A-DTP	3.96	313	0.8735	H-0 $\rightarrow$ L+0 (96%)
	4.71	263	0.0892	H-1 $\rightarrow$ L+0 (90%)
Side-DTP	3.05	396	1.3266	H-0 $\rightarrow$ L+0 (89%)
	4.53	267	0.1971	H-0 $\rightarrow$ L+1 (37%)
				H-2 $\rightarrow$ L+0 (31%)
PY1A	3.04	408	1.8585	H-0 $\rightarrow$ L+0 (80%)
	3.65	340	0.2853	H-0 $\rightarrow$ L+1 (78%)
	4.75	261	0.1241	H-3 $\rightarrow$ L+0 (18%)
				H-0 $\rightarrow$ L+0 (17%)

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในรูปที่ 4.20 เป็นการเปรียบเทียบการดูดกลืนพลังงานเมื่อมีการเพิ่มของโมเลกุลแต่ละส่วนในโครงสร้าง พบว่าการเพิ่มของโมเลกุลในโครงสร้างส่งผลต่อการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มวงอะโรมาติกทำให้มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการวงอะโรมาติกเป็นหมู่โครโมฟอร์ชนิดหนึ่ง ส่งผลให้เกิดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรืออาจเกิดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงใหม่ได้ ส่วนการเพิ่มของหมู่ไซยาโนอะคริลิกทำให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากหมู่ไซยาโนอะคริลิกนั้นเป็นหมู่ออกโซโครม ซึ่งเป็นกลุ่มที่ไม่ดูดกลืนแสงแต่จะทำให้การดูดกลืนแสงของสเปกตรัมเปลี่ยนไปเมื่อไปเกาะกับหมู่โครโมฟอร์ โดยการดูดกลืนแสงจะเปลี่ยนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือลดลง หรืออาจทำให้การดูดกลืนแสงดีขึ้นหรือลดลงได้นั่นเอง การดูดกลืนแสงของโมเลกุลที่ความยาวคลื่นมากที่สุดเป็น DTP<A-DTP<Side-DTP<PY1A มีค่าเท่ากับ 267<313<396<408 นาโนเมตร ตามลำดับ ค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{\text{gap}}$ ) จะเป็น DTP>A-DTP>Side-DTP>PY1A มีค่าเท่ากับ 4.64>3.96>3.05>3.04 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตามลำดับ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงาน HOMO $\rightarrow$ LUMO ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.2 การศึกษาโครงสร้างของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ

การศึกษามบัตินทางอิเล็กทรอนิกส์ของการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่วที่มีการตอบสนองทางฟลูออเรสเซนซ์และสามารถตรวจวัดได้ด้วยโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A โดยคาดการณ์การเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์ต่อไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่ว พบว่าโอกาสในการเข้าจับได้เป็นตำแหน่งของส่วนไอโอโนฟอร์ดังรูปที่ 4.21 ซึ่งเป็นตำแหน่งระหว่างหมู่ไฮยาโนกับหมู่คาร์บอกซิลิก ระหว่างพันธะคู่กับหมู่คาร์บอกซิลิกและระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิต โอกาสในการเข้าจับของไอออนโลหะนี้ได้นำมาทำการศึกษากาทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนและเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.3.2.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

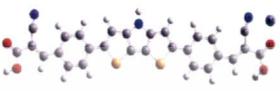


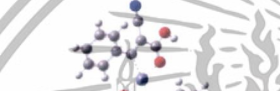
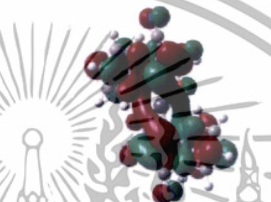
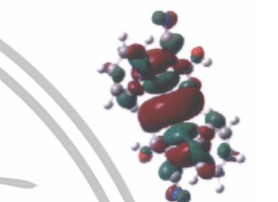



ตารางที่ 4.5 ระดับพลังงานที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี

โมเลกุล	การเกิดสารเชิงซ้อน		
PY1A-Zn	หมู่ไซยาโนและหมู่คาร์บอกซิลิก	H-1	L+1
	พันธะคู่และหมู่คาร์บอกซิลิก	HOMO	L+1
	หมู่คาร์บอกซิลิก	H-4	LUMO

การเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีดังตารางที่ 4.5 แสดงถึงการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยการเข้าจับที่ตำแหน่งระหว่างหมู่ไซยาโนและหมู่คาร์บอกซิลิกที่สถานะพื้นอิเล็กตรอนส่วนใหญ่อยู่ภายในโมเลกุลเซนเซอร์ เมื่อถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังส่วนของไอออนฟออร์ ซึ่งเป็นแนวโน้มที่ดีในการเกิดสารเชิงซ้อน ส่วนการเข้าจับไอออนสังกะสีที่ตำแหน่งพันธะคู่และหมู่คาร์บอกซิลิกมีลักษณะการเคลื่อนที่ระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนสังกะสี ในขณะที่การเข้าระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิกมีแนวโน้มการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนออกจากตำแหน่งหมู่คาร์บอกซิลิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 ระดับพลังงานที่สภาวะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่ว

โมเลกุล	การเกิดสารเชิงซ้อน		
PY1A-Pb	หมู่ไซยาโนและหมู่คาร์บอกซิลิก 	H-1( $\alpha$ ) 	L+1( $\alpha$ ) 
	พันธะคู่และหมู่คาร์บอกซิลิก 	H-1( $\alpha$ ) 	LUMO( $\alpha$ ) 
	หมู่คาร์บอกซิลิก 	HOMO( $\beta$ ) 	L+1( $\beta$ ) 

การเกิดสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วดังตารางที่ 4.6 แสดงแนวโน้มการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสภาวะกระตุ้นระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนตะกั่ว จะเห็นว่าการเข้าจับไอออนตะกั่วที่ตำแหน่งดังรูปที่ 4.21 เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนตะกั่ว โดยมีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นจากโมเลกุลเซนเซอร์เคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งของไอออนตะกั่ว ซึ่งแสดงถึงโอกาสในการเข้าจับไอออนตะกั่วดังกล่าวมีแนวโน้มที่ดีในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออนตะกั่ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการนำเสนอผลงานวิจัยฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ใช้ตรวจวัดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

1. การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A เป็นการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig, Suzuki Coupling และ Knoevenagel โดยโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ประกอบด้วย DTP เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน โมเลกุลไซยาโนอะคริลิกเป็นตัวรับอิเล็กตรอนและเชื่อมด้วยโมเลกุลอะโรมาติก จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและแมสสเปกโทรสโกปี วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี การทดสอบสมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A มีการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 325 และ 410 นาโนเมตร ตามลำดับ

2. การทดสอบการตอบสนองของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A กับไอออน  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  การดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะไม่สามารถจำแนกความเพาะเจาะจงต่อไอออนได้ ส่วนฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนมีการตอบสนองที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนสังกะสีและตะกั่ว โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหา detection Limit ของความเข้มข้นไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่วมีค่า 77.80 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 1.163 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ การตอบสนองการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนนี้สามารถตอบสนองได้ทันที โดยมีการทดสอบผลของเวลาต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และผลของไอออนชนิดอื่นในสารละลายไอออนสังกะสีมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มฟลูออเรสเซนซ์เพียงเล็กน้อย โดยพบว่าโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A มีการดักจับไอออนสังกะสีในอัตราส่วน 1:1 โดยมีการเข้าจับที่ตำแหน่งพันธะคู่และหมู่คาร์บอนิล ซึ่งเนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและความเกะกะของโมเลกุล

3. การคำนวณการเพิ่มของโมเลกุลแต่ละส่วนของโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G สามารถยืนยันได้ว่าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนมีการกระจายตัวจากโมเลกุล DTP ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนไปยังหมู่ไซยาโนอะคริลิก ( $C\equiv N$ ,  $COOH$ ) ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน แสดงถึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่หมู่ไซยาโนอะคริลิก ทำให้มีแนวโน้มในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่ดี นอกจากนี้ยังมีการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี พบว่ามีแนวโน้มในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนสังกะสี การเข้าจับไอออนสังกะสีในส่วนไอโอโนฟอร์ที่สามารถเป็นไปได้คือตำแหน่งระหว่างหมู่ไซยาโนและหมู่คาร์บอกซิลิก พันธะคู่และหมู่คาร์บอกซิลิก และระหว่างตำแหน่งหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งในสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในตำแหน่งดังกล่าวไม่ชัดเจน อาจเป็นไปได้ว่าเกิดการเข้าจับไอออนสังกะสีในตำแหน่งอื่น สำหรับสารเชิงซ้อนไอออนตะกั่วมีแนวโน้มการเกิดสารเชิงซ้อนได้ระหว่างตำแหน่งหมู่ไซยาโนและหมู่คาร์บอกซิลิก ตำแหน่งพันธะคู่และหมู่คาร์บอกซิลิก และระหว่างตำแหน่งหมู่คาร์บอกซิลิก

การวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่มีความสนใจได้ และมีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน รวมทั้งยังสามารถทำการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ PY1A ได้จริง จึงเป็นอีกทางเลือกที่สามารถนำไปพัฒนาเป็นฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์

#### ข้อเสนอแนะของงานวิจัย

ถึงแม้ว่าโมเลกุลเซนเซอร์ PY1A จะสามารถนำมาใช้ตรวจวัดไอออนของโลหะได้ แต่มีขั้นตอนการสังเคราะห์หลายขั้น ทำให้ปริมาณที่สังเคราะห์ออกมาได้นั้นมีปริมาณที่น้อย อีกทั้งยังทำให้สารบริสุทธิ์ได้ยาก จึงสามารถดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลให้มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่น้อยลง จะทำให้ได้สารที่มีความบริสุทธิ์ขึ้น อีกทั้งอาจมีการดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลให้มีการเปลี่ยนตำแหน่งของโมเลกุลแต่ละส่วนและการเปลี่ยนหมู่ในการดักจับไอออนของโลหะ เพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงที่เพิ่มขึ้นได้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] นันทินิตย์ วาณิชชีวะ. 2554. “การออกแบบเซ็นเซอร์เพื่อใช้ตรวจวัดไอออนโลหะเชิงคุณภาพและปริมาณด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี.” ในวารสารวิทยาศาสตร์ มศว ปีที่ 27 ฉบับที่ 27, หน้า 241-262.
- [2] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi and M. Micheloni, “New fluorescent chemosensors for metal ions in solution,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 256, pp 170-192, 2012.
- [3] F. Y. Wu, Y. Q. Zhao, Z. H. Ji and Y. M. Mu, “A highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemodosimeter for  $Hg^{2+}$  in Neutral Aqueous Solution,” *Journal of Fluorescence*, vol. 17, pp 460-465, 2007.
- [4] Y. Shiraishi, S. Sumiya, Y. Kohno and T. Hirai, “A Rhodamine-Cyclen Conjugate as a Highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemosensor for  $Hg(II)$ ,” *Journal of Organic Chemistry*, vol. 73, pp 8571-8574, 2008.
- [5] Z. Jiang, R. Deng, L. Tang and P. Lu, “A New Fluorescent Chemosensor Detecting  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  in Methanol/HEPES Buffer Solution,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 135, pp 128-132, 2008.
- [6] H. G. Li, Z. Y. Yang and D. D. Qin, “A New Schiff-Base Type Selective Fluorescent Chemosensor for  $Cu^{2+}$ ,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 12, pp 494-497, 2009.
- [7] D. Taziaux, J. Ph. Soumilion and J. L. Habib Jiwan, “Photophysical and Complexing Properties of New Fluoroionophores Based on Coumarin 343 Linked to Rigidified Crown Ethers,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 162, pp 599-607, 2004.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [8] J. S. Benco, H. A. Nienaber, K. Dennen and W. G. McGimpsey, "A Fluoroionophore for Detection of Potassium Ions: 9-Anthryl-Substituted Azacrown Ether Covalently Linked to a 1,3-Alternate Calix Arene," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 152, pp 33-40, 2005.
- [9] K. Rurack, U. Resch-Genger, J. L. Bricks and M. Spieles, "CAtion-Triggered "Switching On" of the Red/Near Infra-Red (NIR) Fluorescence of Rigid Fluorephore-Spacer-Receptor Ionphores," *Chemical Communication*, vol. 2, pp 2103-2104, 2000.
- [10] K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger and J. Daub, "A Selective and Sensitive Fluoroionophore for Hg(II), Ag(I) and Cu(II) with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units," *Journal of American Chemical Society*, vol. 122, pp 968-969, 2000.
- [11] S. H. Kim, K. C. Song, S. Ahn, Y. S. Kang and S. K. Chang, "Hg<sup>2+</sup>-Selective Fluoroionophoric Behavior of Pyrene Appended Diazatetrathia-Crown Ether," *Tetrahedron Letters*, vol. 47, pp 497-500, 2006.
- [12] S. H. Kim, N. J. Youn, J. Y. Park, M. G. Choi and S. K. Chang, "Selective Chemosensing of Hg<sup>2+</sup> Ion by Diazatetrathia-Crown Ether Having Nitrobenzoxadiazolyl Subunits," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 27, pp 1553-1556, 2006.
- [13] M. Kadarkaraisamy and A. G. Sykes, "Selective Luminescence Detection of Cadmium(II) and Mercury(II) Utilizing Sulfur-Containing Anthraquinone Macrocycles (Part 2) and Formation of an Unusual Hg<sup>2+</sup>-Crown Ether Dimer via Reduction of Hg(II) by DMF," *Polyhedron*, vol. 26, pp 1323-1330, 2007.
- [14] S. Yoon, A. E. Albers, A. P. Wong and C. J. Chang, "Screening Mercury Levels in Fish with a Selective Fluorescent Chemosensor," *Journal of American Chemical Society*, vol. 127, pp 16030-16031, 2005.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [15] M. Shamsipur, M. Hosseini, K. Alizadeh, N. Alizadeh, A. Yari, C. Caltagirone and V. Lippolis, "Novel Fluorimetric Bulk Optode Membrane Based on a Dansyl amidopropyl Pendant Arm Derivative of 1-aza-4,10-Dithia-7-Oxacyclododecane ([12]aneNS2O) for Selective Subnanomolar Detection of Hg(II) Ions," *Analytica Chimica Acta*, vol. 533, pp 17-24, 2005.
- [16] N. J. Youn and S. K. Chang, "Dimethylcyclam Based Fluoroionophore Having Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> Selective Signaling Behaviors," *Tetrahedron Letters*, vol. 46, pp 125-129, 2005.
- [17] S. Y. Moon, N. J. Youn, S. M. Park and S. K. Chang, "Diametically Disubstituted Cyclam Derivative Having Hg<sup>2+</sup>-Selective Fluoroionophore Behaviors", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 70, pp 2394-2397, 2005.
- [18] S. H. Kim, J. S. Kim, S. M. Park and S. K. Chang, "Hg<sup>2+</sup>-Selective OFF-ON and Cu<sup>2+</sup>-Selective ON-OFF Type Fluoroionophore Based upon Cyclam," *Organic Letters*, vol. 8, pp 371-374, 2006.
- [19] N. Wanichacheva, A. Kamkaew, S. Watpathomsub, V. Sanghiran Lee and K. Grudpan, "2-[3-(2-Aminoethylsulfanyl)Propylsulfanyl]Ethanamine Bearing Dansyl Subunits: An Efficient, Simple and Rapid Fluorometric Sensor for the Detection of Mercury(II) Ions," *Chemistry Letters*, vol. 39, pp 1099-1101, 2010.
- [20] L. E. McQuade and S. J. Lippard, "Fluorescence-Based Nitric Oxide Sensing by Cu(II) Complexes That Can Be Trapped in Living Cells," *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp 7464-7471, 2010.
- [21] Q. Y. Chen and C. F. Chen, "A New Hg<sup>2+</sup>-Selective Fluorescent Sensor Based on a Dansyl Amide Calix[4]-Aza-Crown," *Tetrahedron Letters*, vol. 46, pp 165-168, 2005.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [22] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi and M. Micheloni, "New fluorescent chemosensors for metal ions in solution," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 256, pp 170-192, 2012.
- [23] F. Chen, G. Liu, Y. Shi, P. Xi, J. Cheng, J. Hong, R. Shen, X. Yao, D. Bai and Z. Zeng, "A Coumarin-derived Fluorescent Chemosensor for Selectively Detecting Cu<sup>2+</sup> : Synthesis, DFT Calculation Imaging Application," *Talanta*, In press, Accepted Manuscript (online 25 Feb 2014).
- [24] D. Liu, J. Qin, X. Liu, H. He, J. Chen and G. Yang, "4-Amino-1,8-Naphthalimide-based Fluorescent Sensor with High Selectivity and Sensitivity for Zn<sup>2+</sup> Imaging in Living Cells," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 43, pp 173-178, 2014.
- [25] N. Narayanaswamy and T. Govindaraju, "Aldazine-based colorimetric sensors for Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>," *Sensors and actuator B*, vol. 161, pp 304-310, 2012.
- [26] H. Kim, S. Park, S. Yoon and J. Kim, "FRET-derived ratiometric fluorescence sensor for Cu<sup>2+</sup>," *Tetrahedron*, vol. 64, pp 294-300, 2008.
- [27] M. Shahid, S. Razi, P. Srivasta, R. Ali, B. Maiti and A. Misra, "A useful scaffold based on acenaphthene exhibiting Cu<sup>2+</sup> induced excimer fluorescence and sensing cyanide via Cu<sup>2+</sup> displacement approach," *Tetrahedron*, vol. 68, pp 9076-9084, 2012.
- [28] รศ.ดร. สุรชาติพิทย์ ศิริไพศาลพิพัฒน์. "เคมีโคออร์ดิเนชัน." กรุงเทพฯ: โอ.เอส.พรินติ้งเฮาส์.
- [29] รศ.ดร. ศักดา ไตรศักดิ์. 2543. "เคมีโคออร์ดิเนชันเบื้องต้น." พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพฯ: คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [30] J. An, M. Yan, Z. Yang, T. Li and Q. Zhou, "A turn-on fluorescent sensor for Zn(III) based on fluorescein-coumarin conjugate," *Dyes and Pigments*, vol. 99, pp 1-5, 2013.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [31] วรชาติ วิศว์พัฒน์. 2555. “เทคโนโลยีการบำบัดดินปนเปื้อนโลหะหนักด้วยวัสดุฟอสเฟต.” นครปฐม: คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลนครปฐม.
- [32] ณรงค์ วุฑฒเสถียร. 2540. “การปรับน้ำสำหรับอุตสาหกรรม.” พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: บริษัทประชาชน จำกัด.
- [33] ทวีวงศ์ ศรีบุรี. 2541. “การวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อม.” พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ มายด์ พับลิชชิ่ง จำกัด.
- [34] กรมควบคุมมลพิษ. “น้ำเสียชุมชน.” ข้อพิจารณาเกี่ยวกับปริมาณและลักษณะน้ำทิ้งชุมชนในประเทศไทย, เอกสารประกอบการประชุม สวสท'36, สมาคมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย 2536.
- [35] S. C. Ramussen and S. J. Evenson, “Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-based materials: Synthesis and application to organic electronics,” *Progress in Polymer Science*, vol. 38, pp 1773-1804, 2013.
- [36] K. Ogawa and S. C. Rasmussen, “A Simple and Efficient Route to N-Functionalized Dithieno[3,2-b:2'3'-d]pyrroles: Fused-Ring Building Blocks for New Conjugated Polymeric Systems,” *JOC Article*, vol. 68, pp 2921-2928, 2003.
- [37] G. Koeckelberghs, L. D. Cremer, W. Vanormelingen, W. Dehaen, T. Verbiest, A. Persoons and C. Samyn, “Improved synthesis of N-alkyl substituted dithieno[3,2-b:2'3'-d]pyrroles,” *Tetrahedron*, vol. 61, pp 687-691, 2005.
- [38] X. Zhang, Z. Chi, B. Xu, H. Li, W. Zhou, X. Li Y. Zhang, S. Liu and J. Xu, “Comparison of responsive Behaviors of two Cinnamic Acid Derivatives Containing Carbozoyl Triphenylethylene,” *J Fluoresc*, vol. 21, pp 133-140, 2011.
- [39] G. Q. Yang, F. Morlet-Savary, Z. K. Peng, S. K. Wu, J. P. Fouassier, *J. P. Chem. Physical Letter*, vol. 256, pp 536-542, 1996.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [40] J. Lu, L. Zhang, L. Liu, G. Liu, D. Jia, D. Wu and G. Xu, "Study of fluorescence properties of several 4-acyl pyrazolone derivatives and their Zn(II) complexes," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 71, pp 1036-1041, 2008.
- [41] L. Li, Y. Dang, H. Li, B. Wang and Y. Wu, "Fluorescent chemosensor based on Schiff base for selective detection of zinc(II) in aqueous solution," *Tetrahedron*, vol. 51, pp 618-621, 2010.
- [42] B. Kupcewicz, A. Kaczmarek-Kedziera, K. Lux, P. Mayer and E. Budzisz, "Novel bright-blue luminescent complex of Zn(II) with 7-amino-methylchromen-4-one: Synthesis, Photophysical properties DFT calculation," *Polyhedron*, vol. 55, pp 259-269, 2013.
- [43] D. Qin, Z. Yang and G. Qi, "Synthesis, fluorescence study and biological evaluation of three Zn(II) complexes with Paeonol Schiff base," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 74, pp 415-420, 2009.
- [44] J. Wang and C. Ha, "A colorimetric and fluorescent turn-on chemosensor for Zn<sup>2+</sup> based on an azobenzene-containing compound," *Tetrahedron*, vol. 65, pp 6959-6964, 2009.
- [45] เยาวรัตน์ สุระโคตร, ทิตยา สุนันทนาม, ทวีศักดิ์ สุดยอดสุข, ทินกร แก้วอินทร์, สายันต์ แสงสุวรรณ, วินิช พรหมอารักษ์ และ ศิริพร จิ่งสุทธิวงษ์, "การศึกษาเชิงทฤษฎีของสารอนุพันธ์ของเอ็น-คูมาริน ที่ใช้เป็นสารเรืองแสงสำหรับเป็นสารเรืองแสงในไดโอดเรืองอินทรีย์โดยการคำนวณแบบทีดี-ดีเอฟที," วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี, ปีที่ 12 ฉบับที่ 3 กันยายน-ธันวาคม, 2553.
- [46] C. I. Oprea, F. Moscalu, A. Duumbra, S. Ioannou, A. Nicoladies and M. A. Girtu, "DFT study of the optical and vibration spectra of a series of platinum-olefin complexes," *Rom. Journ. Phys.*, vol. 56, pp 125-133, 2011.

## เอกสารอ้างอิง

- [47] T. Tugsuz and F. Sevin, "A DFT study on the structure and absorption spectra of the M-1-nitroso-2-naphthol complexes (M = Ni, Cu, Cr, Cd, Pb)," *Journal of Molecular structure: THEOCHEM*, vol. 775, pp 29-37, 2006.
- [48] H. Zhou, Y. Zhang and D. Zhu, "DFT studies on some properties of maleonitriledithiolate complexes  $[M(mnt)_2]^{2-}$  (M=Ni,Pd,Pt and Zn,Cd,Hg)," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 86, pp 2-26, 2012.
- [49] S. Jana, S. Dalapati, Md. A. Alam and N. Guchhait, "Fluorescent chemosensor for Zn(II) ion by ratiometric displacement of Cd(II) ion: A spectroscopic study and DFT calculation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 238, pp 7-15, 2012.
- [50] M. L. Ramos, L. L. G. Justino, A. Branco, S. M. Fonseca and H. D. Burrows, "Theoretical and experimental insights into the complexation of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate with divalent ions of Group 12 metals," *Polyhedron*, vol. 52, pp 743-749, 2013.
- [51] M. Yan, C. Zheng, J. Yin, Z. An, R. Chen, Z. Feng and J. Song, "Theoretical study of organic molecules containing N or S atoms as receptors for Hg(II) fluorescent sensors," *Synthetic Metals*, vol. 162, pp 641-649, 2012.
- [52] L. Zhou, P. Cai, Y. Feng, J. Cheng, H. Xiang and J. Liu, "Synthesis and Photophysical properties of water-soluble sulfonato-Salen-type Schiff bases and their applications of fluorescence sensors for  $Cu^{2+}$  in water and living cells," *Analytica Chimica Acta*, vol. 735, pp 96-106, 2012.
- [53] Q. Xu, D. Wang, S. Chi, X. Gan and W. Fu, "Synthesis, structures and spectroscopic properties of platinum(II), copper(I) and zinc(II) complexes bearing 4-(p-dimethyl aminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine ligand," *Inorganic Chimica Acta*, vol. 362, pp 2529-2536, 2009.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [54] A. S. Guram, S. L. Buchwald, "Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes," *J. Am. Chem.*, vol. 116, pp 7901–7902, 1994.
- [55] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, "Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides," *J. Am. Chem.*, vol. 116, pp 5969–5970, 1994.
- [56] G. Koeckelberghs, L. D. Cremer, W. Vanormelingen, W. Dehaen, T. verbiest, A. Persoons and C. Samyn, "Improved synthesis of N-alkyl substituted dithieno[3,2-b:2'3'-d]pyrroles," *Tetrahedron*, vol. 61, pp 687-691, 2005.
- [57] J. P. Wolfe, S. Wagaw and S. L. Buchwald, "An Improved Catalyst System for Aromatic Carbon – Nitrogen Bond Formation: The Possible Involvement of Bis(Phosphine) Palladium Complexes as Key Intermediates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp 7215-7216, 1996.
- [58] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides," *Tetrahedron Letters*, vol. 20, pp 3437–3440, 1979.
- [59] N. Miyaura, A. Suzuki, "Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst," *Chem. Comm.*, vol. 19, pp 866–867, 1979.
- [60] N. Miyaura, A. Suzuki, "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organo boron Compounds," *Chemical Reviews*, vol. 7, pp 2457–2483, 1995.
- [61] H. Nam, M. Jeong, O. Sohn, J. I. Rhee, J. Oh, Y. Kim and S. Lee, "Synthesis of phenanthroline derivative by Suzuki coupling reaction and the use of its ruthenium complex as an optical pH sensor," *Inorganic Chemistry Communication*, vol. 10, pp 195-198, 2007.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [62] E. Knoevenagel, "Condensation von Malonsäure mit Aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol 31(3), pp 2596–2619, 1898.
- [63] นิพนธ์ ตั้งคณานุรักษ์ และคณิดา ตั้งคณานุรักษ์. 2547. สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [64] รศ. ดร. สมเดช กนกเมธากุล. 2547. สเปกโทรสโกปี ในการพิสูจน์โครงสร้างของสารอินทรีย์. ขอนแก่น: ขอนแก่นการพิมพ์.
- [65] รศ. มั่น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2552. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์.
- [66] เย็นหทัย แน่นหนา. 2549. สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์, กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [67] ศร. อภิวัฒน์ บารมี. 2549. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์พื้นฐาน. เชียงใหม่: สถาบันบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [68] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [69] M. H. N. Assadi, et al., "Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO<sub>2</sub> polymorphs," *Journal of Applied Physics*, vol. 113(23), pp 233913, 2013.
- [70] V. T. Mourik, R. J. Gdanitz, "A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimmers," *Journal of Chemical Physics*, vol. 116(22), pp 9620–9623, 2002.
- [71] J. Vondrášek, L. Bendová, V. Klusák, and P. Hobza, "Unexpectedly strong energy stabilization inside the hydrophobic core of small protein rubredoxin mediated by aromatic residues: correlated ab initio quantum chemical calculations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127(8), pp 2615–2619, 2005.
- [72] S. Grimme, "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation," *Journal of Chemical Physics*, vol. 124(3), pp 034108, 2006.
- [73] U. Zimmerli, M. Parrinello, and P. Koumoutsakos, "Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 120(6), pp 2693–2699, 2004.
- [74] S. Grimme, "Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25(12), pp 1463–1473, 2004.
- [75] Von Lilienfeld, O. Anatole; Tavernelli, Ivano; Rothlisberger, Ursula; and Sebastiani, Daniel, "Optimization of effective atom centered potentials for London dispersion forces in density functional theory," *Physical Review Letters*, vol. 93(15), pp 153004, 2004.
- [76] C. Salter and J. B. Foresman, "Naphthalene and Azulene I: Semimicro Bomb Calorimetry and Quantum Mechanical Calculations," *J. Chem. Ed.*, vol. 75, pp 1341, 1998.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ (ภาษาไทย) นางสาวปวรวรรณ ธนากิจ  
 ชื่อ (ภาษาอังกฤษ) Prawonwan Thanakit  
 วันเดือนปีเกิด 28 กันยายน 2530 จังหวัดตราด  
 ที่อยู่ 1140/72 หมู่ 12 ต.วังกระแจะ อ.เมือง จ.ตราด 23000  
 เบอร์โทร 086-7596226

### ประวัติการศึกษา

มัธยมศึกษา โรงเรียนเตรียมอุดมศึกษาพัฒนาการ รัชดา

จบการศึกษาปี พ.ศ. 2548

ปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาปิโตรเคมีและ  
 วัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร จบการศึกษาปี  
 พ.ศ. 2552

ปริญญาโท วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
 สาขานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี สถาบัน  
 เทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
 จบการศึกษาปี พ.ศ. 2556

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวิทยานานี้

Prawonwan Thanakit, Sirapat Pratontep, Darinee Phromyothin “THEORETIAL STUDY OF THE PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NOVEL FLUORESCENT THIENO-PYRROLE DERIVATIVES” PACCON (2012)

Prawonwan Thanakit, Pakawat Chittratan, Wirat Jarernboon, Sirapat Pratontep, Darinee Sae-tang Phromyothin “Synthesis and Optical Properties of Carbazole derivative for organic light-emitting diode” SPC (2012)

Prawonwan Thanakit, Pakawat Chittratan, Wirat Jarernboon, Sirapat Pratontep, Darinee Sae-tang Phromyothin “Dithieno-pyrroles Direvative Organic dye for efficient dye sensitized solar cell” SPC (2013)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Prawonwan Thanakit**, Pakawat Chittratan, Sirapat Pratontep, Darinee Phromyothin  
“Effect of Functional Chemosensor Based on Dithienopyrole Derivatives: A DFT Study” The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7)

#### ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

**Prawonwan Thanakit**, T. Chodjarusawad, Sirapat Pratontep, Darinee Phromyothin  
“A Study of Fluorescent Chemosensor for Fe(II) Based On Cyanoacrylic Derivatives”  
Advanced Materials Reseach Vol. 802(2013) 94-98



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้