



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาและออกแบบลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์สำหรับการประยุกต์ใช้สมบัติทางแสง
ในการตรวจวัดโลหะสังกะสี

A Study and Design of Organic Molecule Ligands for Optical
Properties and Applications of Zinc ions Detection

นางสาวดารีนี พรหมโยธิน

นายสุธี ชูดีไพจิตร

นายอนันต์ จารุวรรณวัฒน์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบวิจัยเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การศึกษาและออกแบบลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์สำหรับการประยุกต์ใช้สมบัติทางแสง
ในการตรวจวัดโลหะสังกะสี

แหล่งเงิน เงินวิจัยเงินรายได้ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2561 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 188,800. บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2560 ถึง 30 กันยายน 2561

ชื่อ-สกุล นางสาวดารินี พรหมโยธิน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

นาย สุธี ชุดไพจิตร วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

นาย อนุชิต จารุวนาวัดน์ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาและออกแบบโครงสร้างฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ที่มีการตรวจวัดไอออน
ของโลหะสังกะสี ทำการศึกษาผลการทดสอบการตอบสนองทางลวดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนต์
ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ โดยการตอบสนองการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนต์ของสารเชิงซ้อนนี้
สามารถตอบสนองได้ทันทีโดยมีการทดสอบผลของเวลาต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรส
เซนซ์ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนต์เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และผลของไอออน
ชนิดอื่นในสารละลายไอออนสังกะสีมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มฟลูออเรสเซนต์เพียงเล็กน้อย
โดยปริมาณความเข้มขั้นต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ในระดับหนึ่งในล้านส่วน และในสภาวะที่มี
ไอออนร่วมการตอบสนองทางฟลูออเรสเซนต์ของไอออนสังกะสีสามารถตรวจวัดและจำแนกได้ดีใน
ขณะที่มีการตอบสนองทันที จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์โดยคำนวณทาง
เคมีควอนตัม โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอนและการจำลองการเข้าจับกับไอออนโลหะที่
ตำแหน่งไอออนแต่ละส่วน การวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์ที่ศึกษา สามารถเกิดอันตรกิริยา
กับไอออนของโลหะที่มีความสนใจได้ และมีความจำเพาะเจาะต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่
แตกต่างกัน โดยผ่านการออกแบบโครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสม จึงเป็นอีกทางเลือกที่สามารถนำเป็น
ฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์อีกทั้งยังสามารถประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนของซิงค์ในสิ่งแวดล้อมได้
เป็นอย่างดี

คำสำคัญ : ฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์, ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน, ไอออนสังกะสี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: A Study and Design of Organic Molecule Ligands for Optical Properties and Applications of Zinc ions Detection

Researcher: Darinee Phromyothin College of Nanotechnology

Sutee Chutipaijit College of Nanotechnology

Anuchit Jaruvanawat. College of Nanotechnology

ABSTRACT

This study was initially conducted through the design and characterization of new organic fluorescence sensor. The receptor derivative revealed “off-on” mode with high selectivity and significant sensitivity to Zn^{2+} ions while the selectivity of an optical sensor for Zn^{2+} ions occurred as the consequence of chelation-enhanced fluorescence. The possible interference of other metal ions in solution was examined in the presence of different types of metal ions whereby the result showed high selectivity and sensitivity with low detection limit at ppm. Furthermore, the geometry of the molecular structure and electronic properties were examined using the density functional theory and time-dependent density functional theory. Comparison between calculation and experimental data yielded results indicating the compound having potential applications in chemosensors.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งเงินวิจัยเงินรายได้ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีด้วยความร่วมมือของผู้ที่เกี่ยวข้องหลายฝ่ายโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ผศ.ดร.จิติ หนูแก้ว ที่ให้ข้อเสนอแนะและแก้ปัญหาเกี่ยวกับงานวิจัยทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำหรับการสนับสนุนการทำงานวิจัยในทุกๆด้าน โดยเฉพาะการอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ และโปรแกรมทางเคมีสำหรับการคำนวณ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีทุกคน สำหรับความสำเร็จของงานวิจัยนี้



นางสาวดารินี พรหมโยธิน
นาย สุธี ชูดีไพจิตร
นายอนุชิต จารุณาววัฒน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญภาพ.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ (Fluorescence sensors).....	4
2.1.1 ส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์.....	4
2.1.2 หลักการออกแบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์.....	5
2.1.3 การพัฒนาไอโคโนฟอร์ที่มีขนาดพอเหมาะสำหรับชนิดไอออน.....	5
2.1.4 การพัฒนาไอโคโนฟอร์ที่ใช้ชนิดอะตอมที่มีอันตรกิริยาเหมาะสมกับชนิดไอออน.....	6
2.1.5 กลไกการเกิดตรวจจับด้วยฟลูออเรสเซนซ์.....	6
2.2 สารเชิงซ้อนของโลหะ.....	8
2.2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของสารเชิงซ้อน.....	9
2.3 การปนเปื้อนของไอออนโลหะในแหล่งน้ำ.....	10
2.4 การคำนวณทางเคมีควอนตัมของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนโลหะ.....	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	13
3.1 แผนการดำเนินงาน.....	13
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์.....	14
3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์	14
3.2.1 สารเคมี	14
3.3 วิธีการทดลอง	16
3.3.1 การวิเคราะห์การตอบสนองต่อไอออนของโลหะ	16
3.3.2 การคำนวณทางเคมีควอนตัม	19
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	20
4.1 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์กับไอออนสังกะสี	20
4.1.1 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี	20
4.1.2 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	21
4.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะด้วยเทคนิคยูวี- วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	22
4.2.1 การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อน	22
4.2.2 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อน	23
4.2.3 การศึกษาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้	25
4.2.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนของสังกะสีกับไอออนโลหะ ชนิดอื่น	26
4.2.5 การหาอัตราส่วนของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออน สังกะสี	27
4.3 การคำนวณทางเคมีควอนตัม	29
4.3.1 การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์	29
4.3.2 การศึกษาโครงสร้างของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5 สรุปลผลการทดลอง	35
บทที่ 6 สรุปลผลผลิตงานวิจัย.....	36
เอกสารอ้างอิง.....	37
ภาคผนวก.....	41



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
ภาพที่ 2.1	ลักษณะการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ	6
ภาพที่ 2.2	ชนิดของโครงสร้างลิแกนด์.....	9
ภาพที่ 3.1	แผนภาพการทำงานของงานวิจัย.....	14
ภาพที่ 3.2	การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์	16
ภาพที่ 3.3	การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี ตั้งแต่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์	17
ภาพที่ 4.1	สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี	20
ภาพที่ 4.2	สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	21
ภาพที่ 4.3	การดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ.....	22
ภาพที่ 4.4	ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนของโลหะ.....	23
ภาพที่ 4.5	ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์	24
ภาพที่ 4.6	ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรง ตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของสังกะสี	25
ภาพที่ 4.7	ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ กับไอออนผสมระหว่าง ไอออนของสังกะสีกับไอออนของโลหะ.....	26
ภาพที่ 4.8	Job's plot ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี	27
ภาพที่ 4.9	การเรืองแสงของซิงิเปสเมื่อทำการตรวจวัดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ.....	28
ภาพที่ 4.10	อัตราส่วนระหว่างไอออนของซิงค์กับซิงิเปสลิแกนด์ในการตรวจ โดยใช้ความยาวคลื่นในการกระตุ้น 354 นาโนเมตร.....	28
ภาพที่ 4.11	สมการเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนของซิงค์.....	29
ภาพที่ 4.12	การดูดกลืนแสงของอิเล็กตรอนในแต่ละส่วนของโมเลกุลเซนเซอร์.....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างขนาดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ.....	5
ตารางที่ 2.2 ค่ามาตรฐานโลหะที่กำหนดมาตรฐานโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ...	11
ตารางที่ 3.1 เครื่องมือวิเคราะห์ในงานวิจัย	14
ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	15
ตารางที่ 3.3 ปริมาณการทดสอบหาอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี	18
ตารางที่ 4.1 ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร	25
ตารางที่ 4.2 ระดับพลังงานที่สภาวะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง	31
ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gap}) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength, f) และการทรานสิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) ในสภาวะแก๊ส	33
ตารางที่ 4.5 ระดับพลังงานที่สภาวะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

สังกะสีเป็นโลหะไอออนที่พบมากเป็นอันดับสองในร่างกายมนุษย์ ซึ่งมีบทบาทสำคัญในกระบวนการทางชีวเคมี อาทิเช่น ทำหน้าที่เป็นปัจจัยร่วมของเอนไซม์หลายร้อยชนิด และเป็นส่วนประกอบของตัวควบคุมการแสดงออกของยีน นอกจากนี้ยังมีความสำคัญในด้านพยาธิสรีรวิทยาของมนุษย์ระบบประสาทและการตายของเซลล์ โดยองค์การอนามัยโลกได้แนะนำให้มีความเข้มข้นของไอออนสังกะสีสูงสุดในน้ำดื่มได้ไม่ 5.0 มิลลิกรัม/ลิตร เพราะถึงแม้ว่าไอออนสังกะสีโดยปกติจะมีความจำเป็นต่อการพัฒนาและการเจริญเติบโต แต่การสะสมของไอออนสังกะสีมากเกินไปอาจทำให้เซลล์ตายได้ ยกตัวอย่างเช่นไอออนสังกะสีในดินที่มากเกินไปจะลดกิจกรรมของจุลินทรีย์ซึ่งก่อให้เกิดสารพิษจากเชื้อรา [1-4] ดังนั้นการตรวจจับไอออนของสังกะสีที่มีความแม่นยำ และละเอียดอ่อน จึงมีความจำเป็น [5-7]

งานวิจัยที่ใช้โพรบเรืองแสง เพื่อตรวจจับไอออนของโลหะได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก [8-9] เนื่องจากมีความสามารถในการแยกแยะ และมีความไวสูงในการตอบสนองแบบทันที ตลอดจนมีความเป็นไปได้ในการตรวจหาด้วยตาเปล่า [10] โดยโพรบเรืองแสงจะประกอบด้วยพื้นฐานสองประการคือ ลิแกนด์ของโมเลกุลจะต้องสร้างสัญญาณเรืองแสง (การคัดสรรสัญญาณ) และตัวรับจะต้องมีความสัมพันธ์กันอย่างใกล้ชิดกับไอออนที่สนใจ (การคัดสรรความสัมพันธ์) [11] โดยโพรบเรืองแสงสามารถถูกปรับปรุงเพื่อให้สัมพันธ์กับไอออนได้ดียิ่งขึ้น เช่นทำให้มีความจำเพาะมากขึ้น โดยการใช้ลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ที่เหมาะสม [12].

ลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในการประยุกต์ใช้งานต่างๆ เนื่องจากมีคุณสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว ลักษณะเด่นของลิแกนด์ของโมเลกุลสารอินทรีย์ คือโครงสร้างที่ง่ายต่อการออกแบบและสังเคราะห์ และมีความสามารถในการกระบวนการผลิตสูง [13-15] งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาและออกแบบลิแกนด์ที่มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะสังกะสี ที่เป็นโมเลกุลสารอินทรีย์ โดยลิแกนด์นี้ต้องมีเสถียรภาพ และคุณสมบัติด้านการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ดีเยี่ยม มีสมบัติคอนจูเกตและมีความสามารถในการเรืองแสงที่มีความเข้มสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับแต่ละไอออนโดยเฉพาะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. การศึกษาองค์ประกอบลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ กลไกการตอบสนองทางแสงและการออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์
2. การทดสอบสมบัติทางแสงของลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี
3. การทดสอบสมบัติทางแสงของลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์เมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะสังกะสี เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์
4. การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์และโครงสร้างสารเชิงซ้อนไอออนของโลหะ โดยจำลองโครงสร้างโมเลกุลผ่านการคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยระเบียบวิธีทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยเริ่มจากการศึกษางานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง ภาระบ่งการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ลักษณะของโครงสร้างสารอินทรีย์ การวิเคราะห์โครงสร้าง ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิด พร้อมทั้งปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อ การตอบสนอง เช่น ความเข้มข้นของไอออนที่ตอบสนอง และทำการศึกษาก่อเกิดสารเชิงซ้อนด้วยการคำนวณเคมีควอนตัมเพื่อศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล และสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับหลักการการทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ลักษณะโครงสร้างที่มีผลต่อการตอบสนองของไอออนของโลหะ และการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงเมื่อมีการตรวจจับไอออนของโลหะที่ต่างชนิดกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีพันธะคู่ส่วนใหญ่จะถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่นวัสดุอินทรีย์เรืองแสง, ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้า และเซนเซอร์ เนื่องจากสารอินทรีย์ที่มีพันธะคู่สามารถออกแบบและปรับปรุงโครงสร้างซึ่งส่งผลต่อสมบัติสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญในอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ โดยสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์จะขึ้นกับปริมาณของพันธะคู่ภายในโครงสร้างและการปรับปริมาณพันธะคู่ภายในโครงสร้างนั้นจะขึ้นกับโครงแนวระนาบ (backbone planarity) อย่างไรก็ตามสารอินทรีย์ต้องคำนึงผลของการละลาย เนื่องจากสารอินทรีย์มีความสามารถในการละลายที่ต่ำ ดังนั้นจึงต้องมีการต่อหมู่แขนงข้าง (side chain) เพื่อเพิ่มความสามารถในการละลาย แต่ผลของแขนงข้างจะไปทำลายโครงแนวระนาบ ทำให้เกิดการขัดขวางกันในการเกิดอันตรกิริยากับสารอื่น ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยควบคุมความหนาแน่นของหมู่แขนงข้างและขนาดของหมู่เกาะ

สารอินทรีย์ได้รับความสนใจในการนำมาใช้ประโยชน์ในงานทางด้านฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการมีพันธะคู่สลับเดียวในโครงสร้าง ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์ โดยสารอินทรีย์นั้นสามารถออกแบบโครงสร้างและสังเคราะห์ได้ง่าย รวมทั้งยังมีความเสถียรสูง ทนความร้อนได้สูง และยังสามารถเคลือบบนพื้นผิวที่มีความยืดหยุ่นได้ด้วย สมบัติทางแสงและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ยังขึ้นกับปริมาณการมีพันธะคู่สลับเดียวในโครงสร้างรวมทั้งยังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากกับออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นจึงมีการค้นคว้าหาสารอินทรีย์ชนิดใหม่ๆขึ้น เพื่อพัฒนาสมบัติบางชนิด โดยทั่วไปโมเลกุลเซนเซอร์ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ฟลูออโรฟอร์เป็นส่วนที่แสดงสมบัติทางแสง และไอโอโนฟอร์เป็นส่วนที่ทำหน้าที่ดักจับไอออนของโลหะ โดยสองส่วนนี้จะมีการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะหรือตัวเชื่อมเพื่อให้ทำงานผ่านกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือการถ่ายเทประจุ เมื่อมีการดักจับไอออนโลหะที่ตำแหน่งของหมู่ไอโอโนฟอร์แล้วจะเกิดการแสดงสัญญาณทางแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์นั่นเอง ซึ่งระบบฟลูออเรสเซนซ์นี้เรียกรวมกันว่าฟลูออโรไอโอโนฟอร์ เนื่องจากโมเลกุลฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์มีข้อจำกัด เช่น การดักจับไอออนมีการตอบสนองที่ช้า ความจำเพาะเจาะต่อไอออนที่ต่ำและมีประสิทธิภาพควอนตัมทางแสงที่ต่ำ (fluorescence quantum yield) เป็นต้น ซึ่งจำเป็นต้องมีการพัฒนาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ชนิดลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ เพื่อให้มีการตอบสนองต่อไอออนที่เร็ว สามารถตรวจวัดปริมาณไอออนได้ในปริมาณน้อย อีกทั้งยังต้องมีกระบวนการการสังเคราะห์ที่ง่ายและนำไปใช้ได้จริง โดยทั่วไปการปรับปรุงโครงสร้างเซนเซอร์สามารถปรับปรุงได้โดย การปรับเปลี่ยนชนิดของฟลูออโรฟอร์ให้มีการตอบสนองที่ไวในการตรวจวัด และการปรับเปลี่ยนโครงสร้างไอโอโนฟอร์ให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่สูงขึ้น นอกจากนี้การถ่ายเทสัญญาณจากส่วนไอโอโนฟอร์ไปส่วนฟลูออโรฟอร์ก็มีความสำคัญ ดังนั้นจึงต้องมีการเลือกตัวเชื่อมที่เหมาะสมในการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ่ายเทสัญญาณอีกด้วย การพัฒนาไอโอโนฟอร์ทำได้โดยการปรับปรุงไอโอโนฟอร์ให้มีขนาดพอเหมาะ และมีอันตรกิริยาที่เหมาะสมกับชนิดไอออน

2.1 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ (Fluorescence sensors)

เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจวิเคราะห์ไอออนโลหะ ทั้งทางคุณภาพและปริมาณ วิธีนี้มีข้อดีโดยไม่ทำลายสารตัวอย่าง ใช้สารปริมาณที่น้อย มีค่าใช้จ่ายต่ำ อีกทั้งสามารถตรวจวัดได้ในระดับที่ใกล้เคียงกับเทคนิคมาตรฐานอื่น แต่เนื่องจากการตรวจวัดสมบัติทางแสง ดังนั้นจึงมีการออกแบบระบบเซนเซอร์ที่โครงสร้างโมเลกุลสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงได้เมื่อมีแสงมากระตุ้น และเมื่อมีการตรวจจับไอออนของโลหะจะเกิดการแสดงผลการเปลี่ยนแปลงทางแสง โดยโครงสร้างของเซนเซอร์ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ฟลูออโรฟอโรเป็นส่วนที่แสดงสมบัติทางแสง และไอโอโนฟอร์เป็นส่วนที่ทำหน้าที่ดักจับไอออนของโลหะ โดยสองส่วนนี้จะมีการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะหรือตัวเชื่อมเพื่อให้ทำงานผ่านกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือการถ่ายเทประจุ เมื่อมีการดักจับไอออนโลหะที่ตำแหน่งของหมู่ไอโอโนฟอร์แล้วจะเกิดการแสดงผลสัญญาณทางแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์นั่นเอง ซึ่งระบบฟลูออเรสเซนซ์นี้เรียกรวมกันว่า ฟลูออโรไอโอโนฟอร์ [16]

2.1.1 ส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

ส่วนประกอบของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ประกอบด้วย 2 ส่วน

1.) ฟลูออโรฟอโร (fluorophore) เป็นส่วนที่แสดงสมบัติทางแสงซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างภายในของสาร เนื่องจากประกอบไปด้วยพันธะเดี่ยวสลับคู่ (π -conjugate) ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างที่มีความเสถียร เมื่อได้รับพลังงานอิเล็กตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น และคายพลังงานออกมาในรูปแสงเพื่อกลับสู่สถานะพื้น เป็นผลให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ โดยผลของขนาดโครงสร้างของฟลูออโรฟอโรส่งผลต่อแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้น

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 หลักการออกแบบฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์

โมเลกุลฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์มีข้อจำกัด เช่น การดักจับไอออนมีการตอบสนองที่ช้า ความจำเพาะเจาะต่อไอออนที่ต่ำและมีประสิทธิภาพควอนตัมทางแสงที่ต่ำ (fluorescence quantum yield) เป็นต้น ซึ่งจำเป็นต้องมีการพัฒนาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์เพื่อให้มีการตอบสนองต่อไอออนที่เร็ว สามารถตรวจวัดปริมาณไอออนได้ในปริมาณน้อย อีกทั้งยังต้องมีกระบวนการการสังเคราะห์ที่ง่ายและนำไปใช้ได้จริง โดยทั่วไปการปรับปรุงโครงสร้างเซนเซอร์สามารถปรับปรุงได้โดย 1.) การปรับเปลี่ยนชนิดของฟลูออโรฟอร์ให้มีการตอบสนองที่ไวในการตรวจวัด 2.) การปรับเปลี่ยนโครงสร้างไอโอโนฟอร์ให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่สูงขึ้น นอกจากนี้การถ่ายเทสัญญาณจากส่วนไอโอโนฟอร์ไปส่วนฟลูออโรฟอร์ก็มีความสำคัญ ดังนั้นจึงต้องมีการเลือกตัวเชื่อมที่เหมาะสมในการถ่ายเทสัญญาณอีกด้วย แต่การพัฒนาโครงสร้างส่วนใหญ่มักจะทำให้ความสนใจในส่วนไอโอโนฟอร์ เนื่องจากเป็นส่วนที่มีความสำคัญในการดักจับไอออน โดยกระบวนการดักจับไอออนเกิดขึ้นได้เนื่องจาก 1.) มีขนาดช่องว่างที่เหมาะสมกับขนาดของไอออน 2.) เกิดอันตรกิริยาที่เหมาะสม โดยที่มีความคล้ายคลึงทางเคมี (Chemical affinity) ที่เหมาะสมกับไอออน ซึ่งการเกิดอันตรกิริยานั้นจะเกิดแบบนอนโคเวเลนต์ ได้แก่ อันตรกิริยาเมทัลโคออดิเนชัน แคทไอออน-ไพ (Metal coordination cation- π interaction) และอันตรกิริยาแคทไอออน-ขั้วคู่ (Cation-dipole interaction) และขึ้นกับชนิดของไอออนและชนิดของไอโอโนฟอร์

2.1.3 การพัฒนาไอโอโนฟอร์ที่มีขนาดพอเหมาะกับชนิดไอออน

การพัฒนาไอโอโนฟอร์ที่มีขนาดพอเหมาะกับชนิดไอออนส่วนใหญ่จะเป็นเซนเซอร์สำหรับไอออนแอลคาไลน์และไอออนแอลคาไลน์เอิร์ธ จะใช้หลักการของขนาดช่องว่างที่เหมาะสมกับขนาดของไอออนและ preorganization เป็นหลัก โดยควบคุมให้ไอโอโนฟอร์มีขนาดที่เหมาะสมกับขนาดไอออน ขนาดไอออนของโลหะมีความสำคัญอย่างมากผลต่อการออกแบบวงไอโอโนฟอร์ เพื่อให้มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะ [16]

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างขนาดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

ขนาดไอออน (Å)	ขนาดไอออน (Å)	ขนาดไอออน (Å)	ขนาดไอออน (Å)
Li(I) 0.6	Ba(II) 0.31	Cr(II) 0.84	Cu(II) 0.96
Na(I) 0.97	Mg(II) 0.65	Cr(III) 0.64	Zn(II) 0.83
K(I) 1.33	Ca(II) 0.99	Co(II) 0.82	Cd(II) 0.97
Rb(I) 1.48	Sr(II) 1.13	Co(III) 0.64	Hg(II) 1.10
Cs(I) 1.67	Ba(II) 1.35	Ni(II) 0.78	Ti(II) 1.49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 การพัฒนาไอโอโนฟอร์ที่ใช้ชนิดอะตอมที่มีอันตรกิริยาเหมาะสมกับชนิดไอออน

การพัฒนาไอโอโนฟอร์ที่เกิดจากการเกิดอันตรกิริยาใช้ทฤษฎีกรด-เบสแบบฮาร์ด-ซอฟต์ นั่นคือ ซอฟต์เอซิดสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแรงกับซอฟต์แวร์เบส ในขณะที่ฮาร์ดเอซิดสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและพันธะที่แข็งแรงกับฮาร์ดเบส เช่น ไอออนโลหะที่มีสมบัติซอฟต์แวร์เอซิดเช่น ไอออนปรอท, ไอออนทองแดง, ไอออนเงิน, ไอออนแคดเมียม มักจับกับอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนที่มีสมบัติเป็นซอฟต์แวร์เบส ซึ่งทำให้มีความจำเพาะที่มากขึ้น สำหรับไอออนโลหะที่มีสมบัติอยู่ระหว่างฮาร์ด-ซอฟต์เอซิด เช่น ไอออนโคบอลต์ ไอออนนิกเกิล ไอออนตะกั่วและไอออนสังกะสี มักชอบที่จะจับกับอะตอมไนโตรเจนและอะตอมออกซิเจน ส่วนไอออนโลหะที่มีสมบัติฮาร์ดเอซิด เช่น ไอออนโครเมียมและไอออนอลูมิเนียม จึงมักชอบจับกับอะตอมออกซิเจน การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนของโลหะจะเกิดได้ดีที่อะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ตำแหน่งเหมาะสมต่อการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ เช่น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมต่างๆในโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนทองแดงด้วยนอนโควาเลนต์ โคออดิเนชัน มีเลขโคออร์ดิเนตเท่ากับ 4 และมีโครงสร้างแบบระนาบสี่เหลี่ยม (square planar) [17] หรือการดักจับไอออนปรอทจะมีเลขโคออร์ดิเนตเท่ากับ 4 และมีโครงสร้างแบบรูปทรงสี่หน้า (tetrahedron) [18] การทำงานของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยการวิเคราะห์เชิงคุณภาพจะขึ้นกับการเลือกใช้ชนิดของไอโอโนฟอร์ ในขณะที่การวิเคราะห์เชิงปริมาณนั้นจะเกี่ยวกับชนิดของ ฟลูออโรฟอร์และประสิทธิภาพของกระบวนการส่งสัญญาณการดักจับไอออนจากส่วนไอโอโนฟอร์ไปฟลูออโรฟอร์



ภาพที่ 2.1 ลักษณะการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ [17-18]

2.1.5 กลไกการเกิดตรวจจับด้วยฟลูออเรสเซนซ์

ตัวอย่างกลไกการเกิดตรวจจับด้วยฟลูออเรสเซนซ์มีหลายแบบ เช่น

1.) กระบวนการ Paramagnetic fluorescence quenching

เป็นกระบวนการที่โมเลกุลเซนเซอร์ของส่วนฟลูออโรฟอร์แสดงสมบัติทางแสงออกมา แต่เมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะที่มีสมบัติเป็นพาราแมกเนติกจะไม่สามารถแสดงผลทางแสงได้ เนื่องจากสมบัติพาราแมกเนติกของไอออนโลหะจะไปขัดขวางการเกิด intersystem crossing (ISC) ของส่วนฟลูออโรฟอร์ โดยพลังงานจะถ่ายเทจากสถานะกระตุ้นของส่วนฟลูออโรฟอร์ไปยังสถานะกระตุ้นของไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลหะแล้วจึงคายพลังงานลงสู่สถานะพื้น พลังงานที่คายออกจะไม่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงทางแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์

2.) กระบวนการ Photoinduced Electron Transfer (PET)

เป็นกระบวนการที่ไม่แสดงพลังงานในรูปแสงโดยจะเกิดการปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันระหว่างส่วนฟลูออโรฟอร์และส่วนไอโอโนฟอร์หรืออีกทางหนึ่งคือตัวให้อิเล็กตรอนและตัวรับอิเล็กตรอน โดยมีการออกแบบให้ส่วนฟลูออโรฟอร์ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน และส่วนของไอโอโนฟอร์ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน การทำงานของกระบวนการนี้ปกติจะถูกกระตุ้นด้วยแสง เมื่อได้รับพลังงานถึงค่าหนึ่งอิเล็กตรอนในส่วนฟลูออโรฟอร์จะเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น และหลังจากนั้นอิเล็กตรอนจากส่วนของไอโอโนฟอร์จะเคลื่อนที่ไปสถานะพื้นของส่วนฟลูออโรฟอร์ หรือการเกิด intramolecular electron transfer quenching ซึ่งในสถานะนี้จะไม่เกิดแสงฟลูออเรสเซนซ์ แต่เมื่อมีการดักจับไอออนของโลหะที่ส่วนของไอโอโนฟอร์ทำให้อิเล็กตรอนในสถานะพื้นของไอโอโนฟอร์มีพลังงานที่ต่ำกว่าพลังงานที่สถานะพื้นของส่วนฟลูออโรฟอร์ จึงทำให้ไม่สามารถเกิดการส่งผ่านของอิเล็กตรอนระหว่างไอโอโนฟอร์ไปสู่ฟลูออโรฟอร์ได้ ดังนั้นในสถานะที่มีการดักจับไอออนของโลหะเกิดขึ้นจะเกิดแสงฟลูออเรสเซนซ์ โดยความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์จะแปรผันตรงปริมาณไอออนของโลหะ [19]

3.) กระบวนการ Photoinduced Charge Transfer (PCT)

เป็นกระบวนการที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากตัวให้อิเล็กตรอนไปยังตัวรับอิเล็กตรอน โดยส่วนฟลูออโรฟอร์ทำหน้าที่เป็นทั้งส่วนที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน และตัวดึงอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากตัวให้อิเล็กตรอนไปสู่ตัวดึงอิเล็กตรอนของฟลูออโรฟอร์ หรือการเกิด internal charge transfer (ICT) ซึ่งในสถานะนี้จะเกิดฟลูออเรสเซนซ์ เมื่อได้รับไอออนของโลหะฟลูออเรสเซนซ์จะเปลี่ยนแปลงไป โดยความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนไปแปรผันตรงกับปริมาณไอออนโลหะ [19]

4.) กระบวนการ Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)

เป็นกระบวนการที่มีส่วนฟลูออโรฟอร์อยู่ส่วนปลายทั้งสองข้างและเชื่อมด้วยส่วนไอโอโนฟอร์ ขนาดวงที่สามารถล้อมจับไอออนของโลหะได้มีขนาด 10-100 อังสตรอม โดยกระบวนการจะเกิดเมื่อส่วนฟลูออโรฟอร์ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (donor) ได้รับพลังงานค่าหนึ่งที่ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังส่วนไอโอโนฟอร์ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน (acceptor) หลังจากนั้นจะคายพลังงานออกมาในรูปแสง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่ไอโอโนฟอร์จะทำการล้อมจับไอออนของโลหะ ทำให้เกิดการซ้อนทับกันของระดับพลังงานการดูดกลืนพลังงานและคายพลังงานของหมู่ให้และหมู่รับอิเล็กตรอน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่คายออกมาหรือเกิดการชิฟของพลังงาน [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สารเชิงซ้อนของโลหะ

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

ลิแกนด์เป็นเบสตามนิยามของลิวอิส ซึ่งต้องมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอย่างน้อย 1 คู่ เพื่อใช้ในการสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับไอออนของโลหะ โดยทั่วไปลิแกนด์แบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ได้แก่

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

2.) พอลิเดนเทต (Polydentate) หมายถึงลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งอะตอม เช่น เอธิลีนไดเอมีน (en) มีอะตอมไนโตรเจนที่มีอิเล็กตรอนผู้ให้อิเล็กตรอน 2 อะตอม จึงเรียกว่าไบเดนเทต (bidentate) เอธิลีนไดเอมีนเตตราอะซิเตตไอออน (EDTA^{4-}) เป็นลิแกนด์ที่เรียกว่าเฮกซะเดนเทต เนื่องจากมีไนโตรเจน 2 อะตอมและออกซิเจน 4 อะตอมเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน

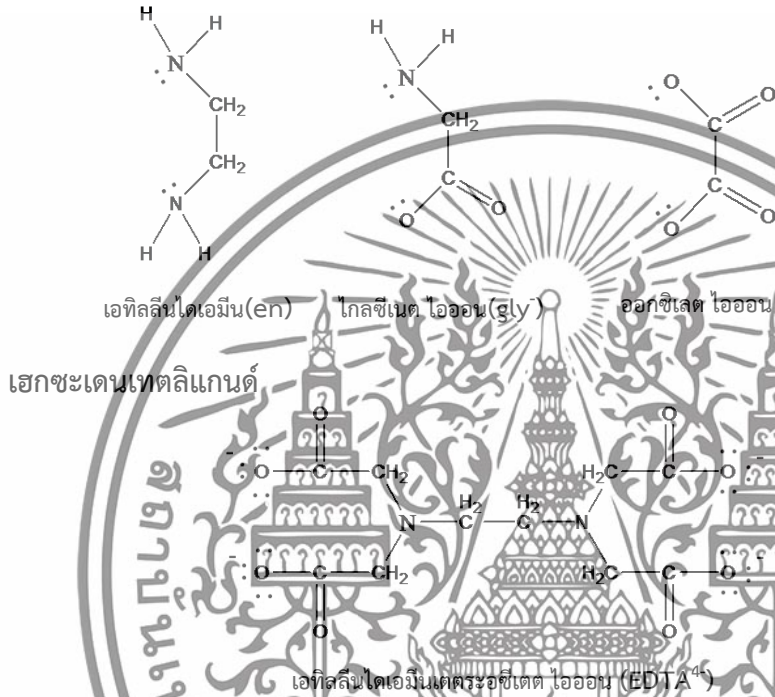
นอกจากนี้แล้วมอนอดेंटลิแกนด์ที่สามารถใช้อะตอมได้มากกว่า 1 ชนิดในการจับกับไอออนของโลหะ เช่น NO_2^- , CN^- , SCN^- เป็นต้น เรียกว่าแอมไบเดนเทตลิแกนด์ ในบางครั้งอาจเรียกพอลิเดนเทตลิแกนด์ว่าตัวกระทำคีเลต (Chelating agent) เนื่องจากพอลิเดนเทตเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ เมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะแล้วจะมีลักษณะคล้ายการโอบล้อมเกิดเป็นลักษณะที่เป็นวง เรียกว่าวงคีเลต เรียกสารหรือไอออนเชิงซ้อนแบบนี้ว่าโลหะคีเลต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มอนเดนเททลิแกนด์



ไบเดนเททลิแกนด์



ภาพที่ 2.2 ชนิดของโครงสร้างลิแกนด์ [20-21]

2.2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของสารเชิงซ้อน

ปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของสารเชิงซ้อนมีหลายปัจจัยทั้งที่มีจากไอออนโลหะหรือลิแกนด์ โดยในที่นี้จะกล่าวถึง 4 ปัจจัย ดังนี้

1.) พลังงานเสถียรของสนามผลึก (CFSE)

เป็นการคำนวณผลของพลังงานอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัล โดยหาการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่มีความเป็นไปได้ โดยสารเชิงซ้อนที่มีการเกิดปฏิกิริยาได้เร็วจะมีค่า CFSE ที่ต่ำ ส่วนสารเชิงซ้อนที่เกิดปฏิกิริยาช้าจะมีค่า CFSE ที่สูง

2.) ทฤษฎีกรด-เบสแบบฮาร์ด-ซอฟต์ (HSAB)

อธิบายถึงความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้หลักที่ว่า กรดแก่จะเกิดพันธะกับเบสแก่ และกรดอ่อนจะเกิดพันธะกับเบสอ่อน จึงจะได้สารเชิงซ้อนที่เสถียร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.) อิทธิพลของการเกิดวง

ลิแกนด์ที่จับกับไอออนโลหะแล้วทำให้เกิดวงได้จะมีความเสถียรเพิ่มขึ้น และยิ่งปริมาณวงซีเลตเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเสถียรเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้สารเชิงซ้อนที่มีวงซีเลตขนาดเล็กจะมีความเสถียรที่มากกว่าขนาดใหญ่และอะตอมผู้ให้ในวงซีเลตก็มีผลต่อความเสถียรโดยถ้าเป็นอะตอมไนโตรเจนทั้งคู่จะมีความเสถียรมากกว่าอะตอมออกซิเจนทั้งคู่

4.) ผลความเกะกะของโครงสร้าง (Steric effect)

เป็นผลเกะกะของโครงสร้างลิแกนด์ โดยถ้ามีหมู่เกะกะอยู่ใกล้อะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนทำให้เกิดการผลักกันระหว่างหมู่ดังกล่าวส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างลิแกนด์กับไอออนของโลหะที่ไม่แข็งแรง

2.3 การปนเปื้อนของไอออนโลหะในแหล่งน้ำ

การปนเปื้อนของไอออนโลหะเป็นปัญหาสำคัญที่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อสิ่งแวดล้อม คุณภาพผลผลิตพืชอาหารและสุขภาพของมนุษย์ โดยทั่วไปการปนเปื้อนโลหะหนักทั้งในดินและในน้ำเกิดจากการใช้สารเคมีทางการเกษตร เช่น สารเคมีปราบศัตรูพืช ทั้งยกฆ่าหญ้า ยาฆ่าแมลง ปุ๋ยเคมี และปุ๋ยอินทรีย์ประเภทต่างๆ อีกทั้งอาจมีการปนเปื้อนจากการปล่อยของเสียออกจากโรงงานอุตสาหกรรม หรือจากกิจกรรมเหมืองแร่ประเภทต่างๆ [22] แม้ว่าโรงงานจะมีระบบบำบัดของเสียที่ได้มาตรฐาน แต่ต้องมีการตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะในธรรมชาติ เนื่องจากการได้รับปริมาณโลหะเข้าสู่ร่างกายมากเกินไปส่งผลต่อการทำงานของร่างกายที่ผิดปกติ เช่น โลหะปรอทและตะกั่ว ส่งผลต่อการทำงานของระบบประสาทส่วนกลางผิดปกติ โลหะทองแดง แคดเมียม และปรอท ส่งผลต่อการทำงานของตับและไต ส่วนโลหะนิกเกิล โครเมียม และแคดเมียม ส่งผลต่อกระดูก ผิวหนัง และฟัน เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะที่ปนเปื้อนในธรรมชาติซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic Absorption Spectrophotometry), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), เป็นต้น แต่เนื่องจากกระบวนการตรวจวัดด้วยเทคนิคดังกล่าวมีความยุ่งยาก และมีต้นทุนในการตรวจวัดที่ค่อนข้างสูง [23-24] จึงได้มีการพัฒนาการตรวจวัดไอออนของโลหะโดยใช้สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ พร้อมทั้งพัฒนาโมเลกุลของสารอินทรีย์เพื่อให้ความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะที่สูงและสามารถตรวจวัดได้ในปริมาณความเข้มข้นที่น้อย ซึ่งการปนเปื้อนของไอออนของโลหะที่สามารถเข้าสู่ร่างกายได้นั้นส่วนใหญ่มาจากแหล่งน้ำ จึงมีการสนใจในการควบคุมปริมาณไอออนของโลหะในน้ำซึ่งแสดงในตารางที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 ค่ามาตรฐานโลหะที่กำหนดมาตรฐานโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม [25]

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) (เมทิลลอยด์)	ไม่เกิน 0.25
11. เซเลเนียม (Se)	ไม่เกิน 0.02
12.ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 0.005

2.4 การคำนวณทางเคมีควอนตัมของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนโลหะ

การศึกษาทางด้านทฤษฎีโดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับในกลุ่มนักวิจัยด้านเคมีคำนวณ และสามารถให้ข้อมูลที่ถูกต้องทำให้เข้าใจถึงสมบัติในระดับโมเลกุล ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีนี้สามารถทำนายแนวโน้มสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงานสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลที่เหมาะสม [26-27] เพื่อนำเป็นโมเลกุลต้นแบบก่อนการสังเคราะห์เฉพาะโมเลกุลที่มีสมบัติที่ดีสำหรับเซนเซอร์ และใช้ในการปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลเพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่ต้องการตรวจวัด นอกจากนี้ยังใช้เป็นข้อมูลในการอธิบายผลด้านสมบัติทางโมเลกุลควบคู่กับงานวิจัยอีกด้วย

การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนของโลหะมีการคำนวณทางเคมีควอนตัม โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอนและระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) [26-27,30-32] การศึกษาสมบัติของโมเลกุลเซนเซอร์ เช่น โครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสมมีความเสถียรสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโมเลกุล เป็นต้น จะต้องมีการคำนวณหาโครงสร้างโมเลกุลที่มีความเสถียร ซึ่งพลังงานความเสถียรนี้ต้องมีค่าพลังงานในการหมุนและบิดโครงสร้างที่ต่างกันน้อยกว่า 0.01 กิโลแคลอรีต่อโมล [28-29] การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานจะใช้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP/6-31G(d) เพื่อนำไปใช้หาการดูดกลืนแสงและความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นของโมเลกุล

การศึกษาสารเชิงซ้อนโลหะโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/lanl2dz [27-31] ใช้คำนวณพลังงานการจับ (binding energy) ของสารเชิงซ้อนโลหะ สมบัติทางโครงสร้างของสารเชิงซ้อน ความเสถียรทางโครงสร้างและการเคลื่อนที่ระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะระดับพลังงานสถานะพื้นและกระตุ้น เป็นต้น ซึ่งการคำนวณเหล่านี้สามารถบอกถึงความเสถียรของสารเชิงซ้อนโลหะและโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ที่เหมาะสมในการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะได้ โดยไอออนของแต่ละชนิดสามารถเกิดอันตรกิริยาที่ตำแหน่งอะตอมของโมเลกุลเซนเซอร์ที่ต่างกัน และความยาวพันธะของสารเชิงซ้อนโลหะต่างชนิดกันจะมีความยาวพันธะที่แตกต่างกันขึ้นกับความแรงในการเกิดอันตรกิริยาของสารเชิงซ้อนโลหะหรือความเสถียรของสารเชิงซ้อน การคำนวณค่าพลังงานความเสถียรของสารเชิงซ้อนของโลหะและสามารถคำนวณหาพลังงานการจับ (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 โดยค่าพลังงาน binding จะแสดงถึงความเสถียรต่อการเกิดสารเชิงซ้อนโลหะ พบว่าค่าพลังงาน binding ที่น้อยที่สุดแสดงถึงการเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะชนิดนั้นได้ดีที่สุด [28-29,32] และยังมีการศึกษาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น เพื่อดูแนวโน้มการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล โดยพิจารณาจากการดูดกลืนพลังงานที่ oscillator strength ที่ต่ำสุดเป็นการแสดงถึงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะ [28-29] การเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้นแบบ LLCT เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุล, LMCT เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากโมเลกุลเซนเซอร์ไปไอออนโลหะ และ MLCT เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากไอออนของโลหะไปโมเลกุลเซนเซอร์ ซึ่งการเคลื่อนที่แบบ LMCT และ MLCT เป็นการแสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารเชิงซ้อนโลหะได้ด้วย [33] จากที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการศึกษาเพื่อใช้อธิบายผลทางด้านโมเลกุลและสมบัติบางประการ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านเซนเซอร์ และเป็นการศึกษาการคำนวณด้วยระเบียบวิธีหนึ่งเท่านั้น นอกจากนี้สารเชิงซ้อนโลหะยังสามารถศึกษาสมบัติได้อีกหลายอย่าง เช่น มุมระหว่างอะตอมที่มีการเกิดอันตรกิริยากับไอออนโลหะ พลังงานของแถบช่องว่างและผลของสารละลาย เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

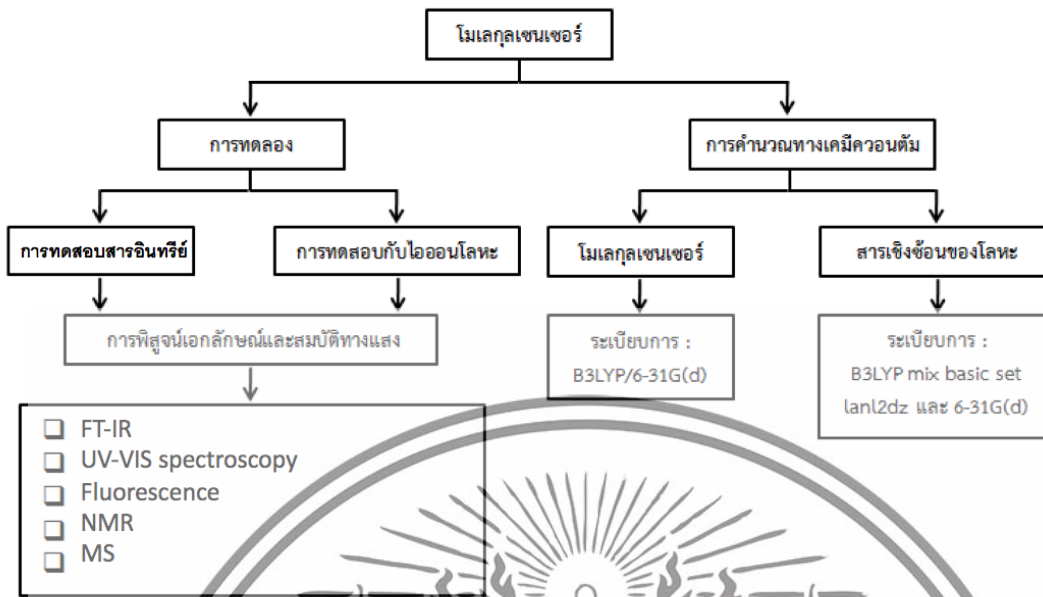
3.1 แผนการดำเนินงาน

แผนดำเนินงานโครงการวิจัย

การดำเนินงาน	ระยะเวลา											
	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.
การศึกษาและออกแบบ ลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ เพื่อทำ หน้าที่เป็นฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์	←————→											
การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติ ทางแสงของลิแกนด์โมเลกุล สารอินทรีย์ กับไอออนโลหะ	←————→											
การวิเคราะห์กระบวนการเกิดสาร เชิงซ้อน เพื่อระบุตำแหน่งการเข้าจับ ของลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์	←————→											
การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์	←————→											
เขียนรายงานการวิจัยและเผยแพร่ ผลงานในงานประชุมวิชาการ	←————→											
สรุปเนื้อหาและทำรายงานฉบับ สมบูรณ์	←————→											

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยนี้เริ่มจากการศึกษางานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง และกระบวนการทำงานของฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ ลักษณะของโครงสร้างสารอินทรีย์ การวิเคราะห์โครงสร้างและปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ จากนั้นทำการสังเคราะห์สารอินทรีย์และศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิด พร้อมทั้งปัจจัยที่ส่งผลต่อการตอบสนอง เช่น ความเข้มข้นของไอออนที่ตอบสนอง เวลาในการตอบสนอง ผลของไอออนร่วม และอัตราการเกิดสารเชิงซ้อน สุดท้ายทำการศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนด้วยการคำนวณเคมีควอนตัมเพื่อศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลเซนเซอร์และสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 3.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.1 แผนภาพการทำงานของงานวิจัย

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์

ตารางที่ 3.1 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 ⁺
Fluorescence spectroscopy	PerkinElmer LS 55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 สารเคมี

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	ผู้ผลิต/ผู้จำหน่าย
3,3'-dibromo 2,2'-dithiophene (C ₈ H ₄ Br ₂ S ₂)	SIGMA ALDRICH
2-methylbutylamine (C ₅ H ₁₃ N)	SIGMA ALDRICH
Sodium tertbutoxide (NaO-tBu)	SIGMA ALDRICH
Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (Pd ₂ dBa)	SIGMA ALDRICH
2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((s)-BINAP)	SIGMA ALDRICH
N-bromosuccenamide (NBR)	MERCK
4-formylphenylboronic acid (C ₇ H ₇ BO ₃)	SIGMA ALDRICH
Tetrabutylammonium bromide (TBAB)	SIGMA ALDRICH
Potassium carbonate (K ₂ CO ₃)	CARLO ERBA REAGENT
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (Pd(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
Piperidene (C ₅ H ₁₁ 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
(CH ₃ COO) ₂ Mn	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Fe	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Co	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Ni	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Cu	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Zn	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Hg	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Cd	SIGMA ALDRICH
(CH ₃ COO) ₂ Pb	SIGMA ALDRICH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การวิเคราะห์การตอบสนองต่อไอออนของโลหะ

3.3.1.1 การทดสอบการทางแสงของสารเชิงซ้อน กับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารละลายลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์กับสารละลายไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ แมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิล, โคบอล, ทองแดง, สังกะสี, พรอท, แคดเมียมและตะกั่ว ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปีของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+ ซึ่งเป็นเครื่องแบบลำแสงคู่ สารละลายลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีความเข้มข้น 0.025 ไมโครโมลาร์ทดสอบกับสารละลายไอออนของโลหะที่มีความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ เพื่อทดสอบการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงของไอออนของโลหะแต่ละชนิด

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์กับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ แมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิล, โคบอล, ทองแดง, สังกะสี, พรอท, แคดเมียมและตะกั่ว ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี ของบริษัท PerkinElmer รุ่น LS 55 โดยกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร สารละลายลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีความเข้มข้น 0.025 ไมโครโมลาร์ทดสอบกับสารละลายไอออนของโลหะที่มีความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ เพื่อศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนโลหะแต่ละชนิด หลังจากผสมสารละลายแล้วทำการตรวจวัดทันทีโดยไม่มีการตั้งทิ้งไว้เพื่อทดสอบการตอบสนองทันที นอกจากนี้แล้วยังต้องทำการวัดตัวทำละลายที่ใช้ด้วยและพบว่าไม่มีการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงที่สารเชิงซ้อนโลหะเกิดการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์



Pt Mn Fe Ni Co Cu Hg Cd Pb Zn

ภาพที่ 3.2 การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ
ที่มีความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1.2 การทดสอบการทางแสงของสารเชิงซ้อน กับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ กับ ไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-100 ไมโครโมลาร์

หลังจากทำการทดสอบการตอบสนองของสารละลายเซนเซอร์กับสารละลาย ไอออนของโลหะแล้วพบว่าไอออนของสังกะสีมีการเปลี่ยนแปลงที่มากที่สุด จึงมีการนำสารละลายไอออน สังกะสีมาทำการทดสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์ P1 โดยทำการ ทดสอบความเข้มข้นตั้งแต่ 0-100 ไมโครโมลาร์แสดงได้จากภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี ตั้งแต่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์

การหาความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะสังกะสี และตะกั่ว โดยทำการวัดความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 ที่ความเข้มข้น 0.25 ไมโครโมลาร์ เป็นจำนวน 10 ครั้ง พิจารณาที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร ทำการคำนวณค่าเฉลี่ย (average) และค่า เบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) จากนั้นทำการคำนวณเทียบกับสมการที่พล็อตระหว่างค่าความเข้มของสาร เชิงซ้อนโลหะสังกะสีกับความเข้มของไอออนสังกะสี ซึ่งแสดงในบทที่ 4

3.3.1.3 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับ ไอออนสังกะสีต่อการเปลี่ยนแปลงของเวลา

การทดสอบผลของเวลาต่อความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลาย เซนเซอร์ P1 กับไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ตั้งแต่ 0-30 นาที โดยทำการวัดทุกๆ 5 นาที เพื่อศึกษาการตอบสนองของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น พร้อมทั้งทำการทดสอบกับไอออนของ ตะกั่วด้วย เนื่องจากไอออนตะกั่วมีการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีลักษณะเช่นเดียวกับไอออนสังกะสีแต่มี การตอบสนองที่ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ต่ำกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.1.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับ ไอออนผสมของไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่นๆ

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์ P1 กับไอออนผสมระหว่าง ไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่นที่ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะอย่างละ 50 ไมโครโมลาร์ เพื่อ ทดสอบการตอบสนองต่อการมีไอออนชนิดอื่นร่วมด้วย นอกจากนี้ยังทดสอบเพื่อดูความจำเพาะเจาะจงของ โมเลกุลเซนเซอร์ต่อสังกะสี

3.1.1.5 การทดสอบอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออน สังกะสี (Job's method)

การหาอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนสังกะสี โดยทำการทดสอบสารละลายเซนเซอร์ P1 กับสารละลายไอออนสังกะสีความเข้มข้น 0.1 ไมโครโมลาร์ ที่ปริมาตรแตกต่างกันดังตารางที่ 3.3 เพื่อใช้ในการอธิบายการเกิดสารเชิงซ้อนและใช้เป็นข้อมูลในการศึกษา การคำนวณทางเคมีควอนตัมต่อไป

ตารางที่ 3.3 ปริมาตรการทดสอบหาอัตราการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี

สัดส่วนโมล Zn^{2+}	ปริมาณของ P1 (มิลลิลิตร) ที่ความเข้มข้น 0.1 ไมโครโมลาร์	ปริมาณของ Zn^{2+} (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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การคำนวณทางเคมีควอนตัม (Quantum Chemical Calculation)

การคำนวณทางเคมีควอนตัมจะคำนวณผ่านโปรแกรม Gaussian09 [54] โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory) [55-61] และวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) [62] เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สถานะพื้น (ground state) แล้วทำการคำนวณค่าพลังงานที่สถานะกระตุ้นเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นตั้งแต่ระดับพลังงานสถานะเร้าที่ 1-10 โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory) และวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี TDDFT-B3LYP/6-31G(d) เพื่อนำไปใช้หาการดูดกลืนพลังงาน ความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพื่อศึกษาอิทธิพลของแต่ละส่วนในโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างที่มีการยึดจับกับไอออนของโลหะผ่านวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP mix basis set lan12dz และ 6-31G(d)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์กับไอออนสังกะสี

4.1.1 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์โมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล P1 กับไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีดังภาพที่ 4.1 ด้วยกระบวนการ ^1H NMR ในสารละลายไดเมทิลซัลเฟอร์ไซด์เป็นการศึกษาตำแหน่งการเข้าจับของโมเลกุล P1 กับไอออนสังกะสี



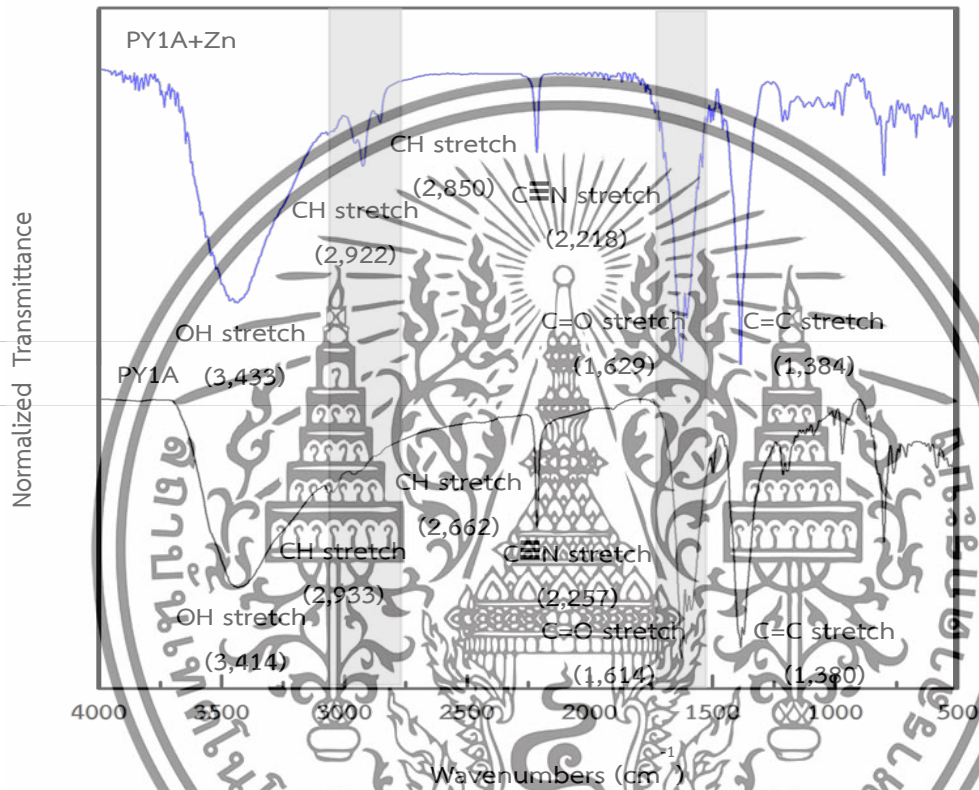
ภาพที่ 4.1 สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

สเปกตรัมของโมเลกุลของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีในภาพที่ 4.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของไฮโดรเจนในโมเลกุลเมื่อมีการดักจับไอออนสังกะสีพบว่า ^1H NMR (DMSO): δ 7.90 (s, 1H, -aromatic-CH=C) มีการเปลี่ยนความสูงของพีก CH=C ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งนี้ ทำให้มีการคาดคะเนว่าเกิดการเข้าจับไอออนที่ตำแหน่ง CH=C ซึ่งเป็นพันธะคู่ นอกจากนี้ยังทำการยืนยันการเข้าจับไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีซึ่งแสดงหัวข้อต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล P1 กับ ไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแสดงดังภาพที่ 4.2 เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลง การทรานซิชันของการสั่นและหมุนของสั่นของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี เพื่อแสดงตำแหน่งการเข้าจับไอออน สังกะสี



ภาพที่ 4.2 สเปกตรัมของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

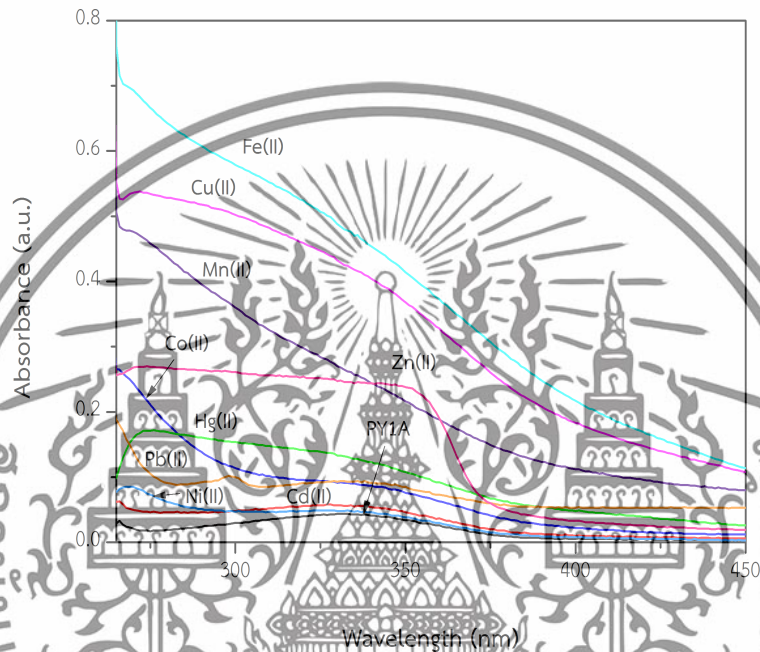
การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีการดักจับไอออนของสังกะสีในภาพที่ 4.2 เป็นการศึกษาตำแหน่งการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนสังกะสี พบว่าองค์ประกอบของโครงสร้างที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1,629 ต่อเซนติเมตร ($\text{C}=\text{O}$ stretch) และ 2,922 ต่อเซนติเมตร ($\text{C}-\text{H}$ stretch) มีลักษณะพีคที่เปลี่ยนไป ในขณะที่ตำแหน่งอื่นมีลักษณะเหมือนเดิม ซึ่งแสดงถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งดังกล่าว ดังนั้นการเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนโลหะสามารถเกิดระหว่างพันธะคู่และหมู่คาร์บอนิลของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนสังกะสี แต่เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่ชัดเจน จึงไม่สามารถสรุปตำแหน่งการเข้าจับของไอออนสังกะสีที่แน่นอนได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2. การศึกษาสมบัติทางแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

4.2.1 การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อน

การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนโลหะชนิดต่างๆ เช่น Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} และ Pb^{2+} ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์แสดงในภาพที่ 4.3 เป็นการศึกษาการตอบสนองของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ โดยทำการเปรียบเทียบความเข้มของการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร



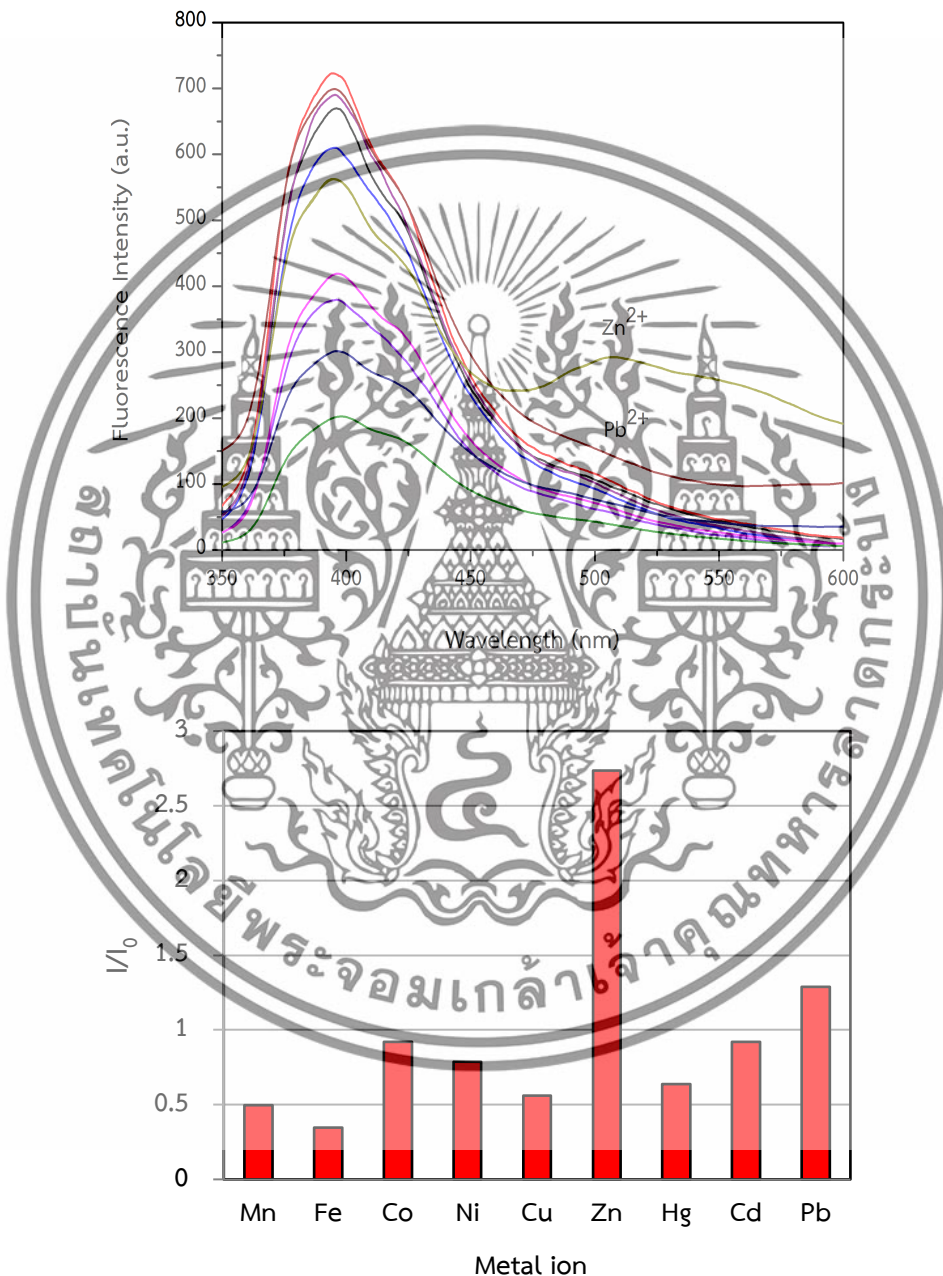
ภาพที่ 4.3 การดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ

การทดสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนโลหะดังภาพที่ 4.3 แสดงการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ โดยพิจารณาความเข้มของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร พบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงของโมเลกุล P1 กับไอออนของโลหะจากมากไปน้อย คือ $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ ตามลำดับ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่แตกต่างกันสามารถสรุปได้ว่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะไม่สามารถใช้ระบุความจำเพาะจงเจาะในการตรวจวัดไอออนได้ ดังนั้นในการพิจารณาการจำเพาะจงต่อไอออนไม่สามารถวิเคราะห์จากการตอบสนองต่อ การดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อน

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนโลหะที่มีความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์แสดงในภาพที่ 4.4 เป็นการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะเมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร โดยทำการเปรียบเทียบความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่มีความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.4 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนของโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนของโลหะในภาพที่ 4.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 395 และ 510 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่ช่วงความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร พบว่าการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนโลหะมีความจำเพาะเจาะจงในการจำแนกได้ดี ในไอออนสังกะสี รองลงมาคือไอออนตะกั่ว โดยความเข้มข้นของไอออนสังกะสีและตะกั่วเพิ่มขึ้นจะทำให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นด้วย และสารเชิงซ้อนไอออนโลหะจะเปลี่ยนฟลูออเรสเซนซ์จากแสงสีเขียวเป็นสีเขียวอมเหลือง ในขณะที่โลหะชนิดอื่นมีการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 395 นาโนเมตรในลักษณะเหมือนกัน ทำให้ไม่สามารถจำแนกความจำเพาะเจาะจงของชนิดไอออนโลหะได้ จากงานวิจัยอื่นที่มีหมู่ CN และ COOH จะมีการตอบสนองต่อไอออนสังกะสีและตะกั่วที่ดีเช่นเดียวกัน [38]

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนของสังกะสีดังภาพที่ 4.5 เป็นการทดสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะสังกะสีที่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์



ภาพที่ 4.5 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนสังกะสีในภาพที่ 4.5 แสดงการเกิดฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมที่ช่วงความยาวคลื่น 450-600 นาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไอออนสังกะสี และเป็นการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีจากแสงสีเขียวเป็นสีเขียวอมเหลือง การเพิ่มขึ้นของความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์นี้สามารถใช้ในการตรวจวัดในเชิงปริมาณการมีอยู่ของไอออนสังกะสีได้ โดยทำการพล็อตกราฟเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เส้นตรงระหว่างความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์กับความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรดังแสดงในภาพที่ 4.6 จากนั้นทำการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่โมเลกุลเซนเซอร์ P1 สามารถตรวจวัดได้

4.2.3 การศึกษาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (Limit of detection, LOD)

ตารางที่ 4.1 ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ ที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P1	91.0276	92.3618	91.5730	93.3634	92.7095	92.1451	93.8798	92.3706	93.0537	92.5102



ภาพที่ 4.6 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงตามปริมาณความเข้มข้นของไอออนของสังกะสี

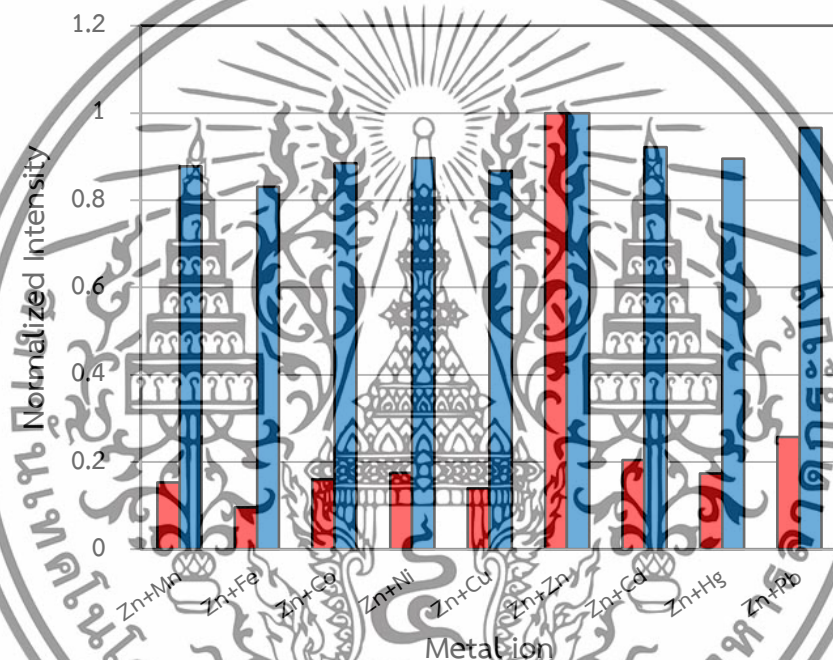
การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOD) ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนสังกะสี ทำการวัดความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 ที่ความเข้มข้น 0.25 ไมโครโมลาร์ เป็นจำนวน 10 ครั้ง พิจารณาที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากนั้นทำการคำนวณค่าเฉลี่ย (average) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ทำการคำนวณเทียบกับสมการที่พล็อตระหว่างค่าความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีกับความเข้มข้นของไอออนสังกะสีดังภาพที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีมีค่า 1.1897 ไมโครโมลาร์ หรือ 77.80 ไมโครกรัมต่อลิตร

4.2.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนผสมระหว่างไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดอื่น

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนผสมระหว่างไอออนสังกะสีกับไอออนโลหะชนิดต่างๆดังภาพที่ 4.7 แสดงการตอบสนองของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 ต่อความจำเพาะเจาะจงของไอออนสังกะสีเมื่อมีไอออนของโลหะชนิดอื่นร่วมด้วย โดยทำการทดสอบความเข้มข้นของไอออนโลหะที่ 50 ไมโครโมลาร์



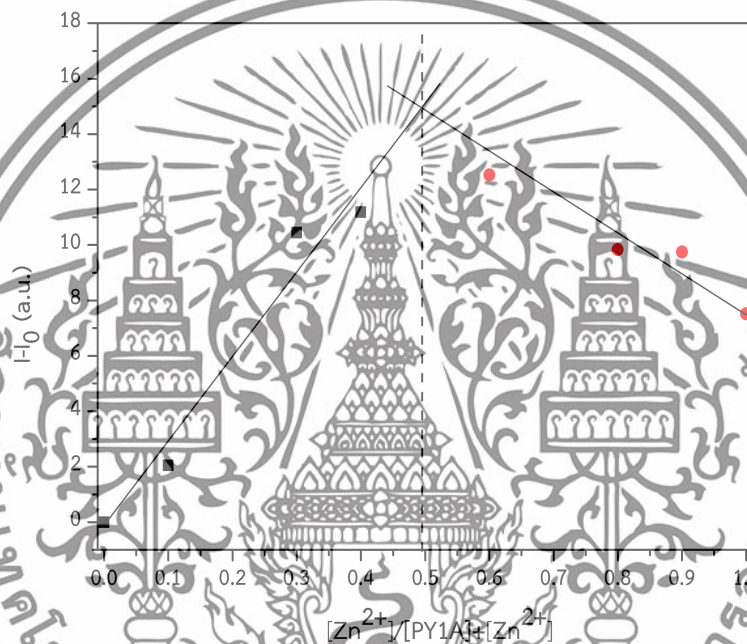
ภาพที่ 4.7 ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนผสมระหว่างไอออนของสังกะสีกับไอออนของโลหะ

การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนผสมระหว่างไอออนของสังกะสีกับไอออนของโลหะแสดงในภาพที่ 4.7 เป็นการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 ต่อไอออนสังกะสีเมื่อมีไอออนชนิดอื่น พบว่าการมีอยู่ของไอออนสังกะสีส่งผลให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่เปลี่ยนไป การเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล P1 กับไอออนโลหะชนิดอื่นสามารถตรวจวัดการมีอยู่ของไอออนสังกะสีได้ แต่ไม่สามารถระบุว่ามีปริมาณจำเพาะต่อไอออนสังกะสี เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะชนิดอื่นมีการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรที่ค่อนข้างน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.5 การหาอัตราส่วนของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนสังกะสี

การทดสอบการเกิดสารเชิงซ้อนของไอออนโลหะด้วย Job method เป็นการหาอัตรา การเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 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 $[Zn^{2+}]/[P1]+[Zn^{2+}]$ กราฟพล็อตระหว่างผลต่างความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสาร เชิงซ้อนไอออนโลหะกับเศษส่วนโมลดังภาพที่ 4.8



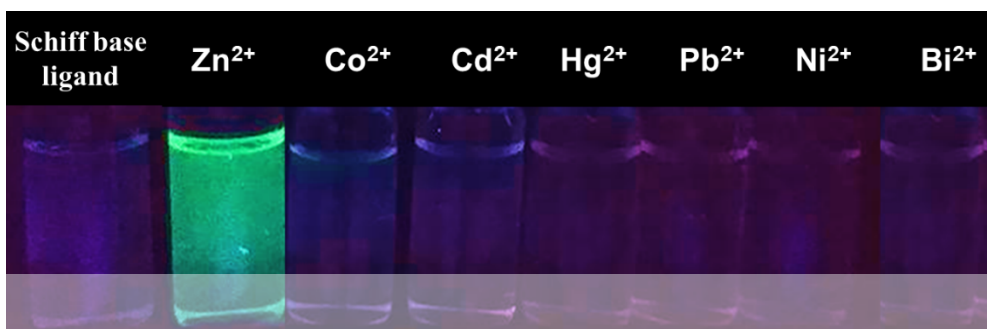
ภาพที่ 4.8 Job's plot ของสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี

อัตราการผลิตสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ P1 กับไอออนสังกะสีพบว่าอัตราส่วนเป็น 1:1 โดยมีโมเลกุล P1 ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ชนิดไบเดนเทต การเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนสังกะสีแสดงการจำลองในหัวข้อต่อไป

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาอีกหนึ่งตัวอย่างในการศึกษาการตรวจวัดไอออนของซิงค์ในสิ่งแวดล้อมด้วยการเรืองแสงโดยในกลุ่มสารอินทรีย์ซิปเบส โดยซิปเบสเป็นหนึ่งในสารประกอบออร์แกนิกที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้งานในการตรวจวัดไอออนของโลหะหนัก เนื่องจากมีคุณสมบัติในการตรวจจับไอออนของโลหะที่ดี อีกทั้งยังสังเคราะห์ได้ง่าย ในงานวิจัยนี้ซิปเบสสังเคราะห์มาจาก 1,2,4-โทอะไดอะโซล-3,5-ไดเอมีน และอะซิลาออลดีไฮด์ เพื่อประยุกต์ใช้งานในการตรวจวัดไอออนของซิงค์ เมื่อไอออนของซิงค์ทำอันตรกิริยากับโครงสร้างของซิปเบส ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเรืองแสงขึ้นมาแสดงดังภาพที่ 4.9 แต่การเรืองแสงนี้ไม่

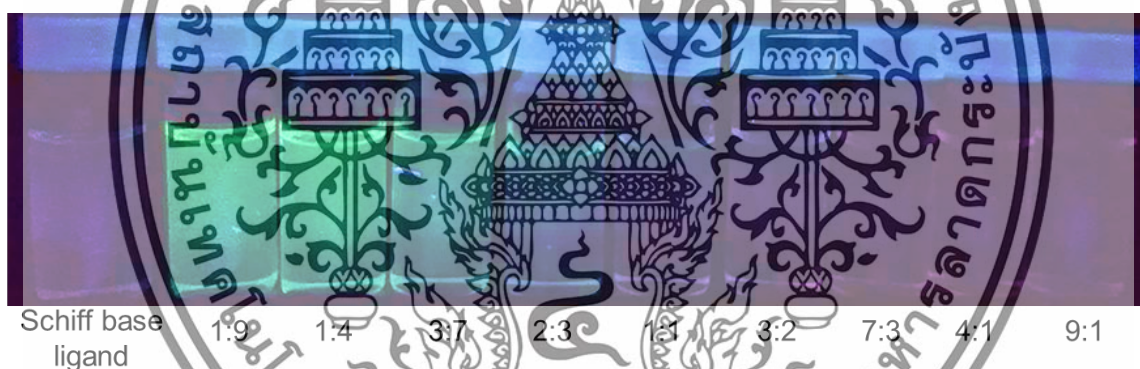
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรากฏในไอออนของโลหะอื่นๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของชิฟเบสที่สังเคราะห์ขึ้นมีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนของซิงค์เพียงชนิดเดียวเท่านั้น



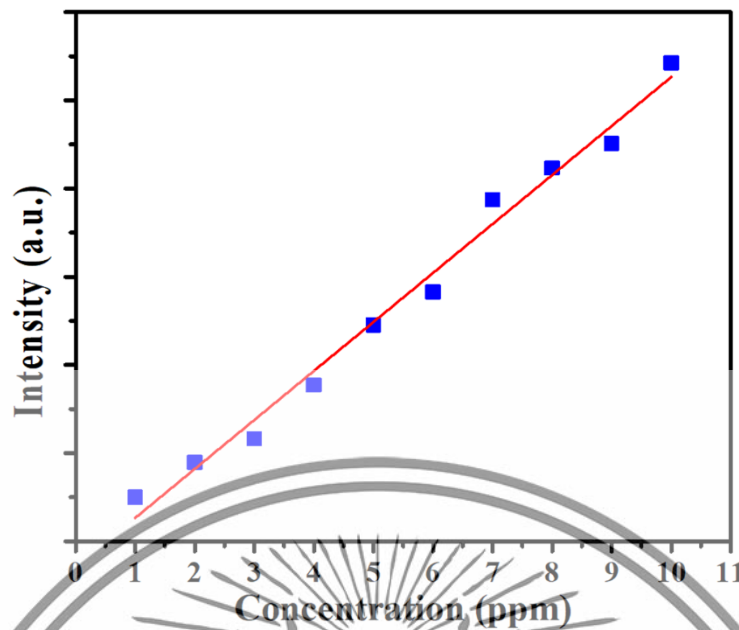
ภาพที่ 4.9 การเรืองแสงของชิฟเบสเมื่อทำการตรวจวัดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

และเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณของลิแกนด์ที่เหมาะสมที่สุดของชิฟเบสสำหรับการตรวจวัดไอออนของซิงค์พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดคือ อัตราส่วน 1:2 ของไอออนของซิงค์และชิฟเบสลิแกนด์ ยังมีปริมาณของลิแกนด์มากขึ้นความเข้มแสงในการเรืองแสงยิ่งมากขึ้นแสดงดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 อัตราส่วนระหว่างไอออนของซิงค์กับชิฟเบสลิแกนด์ในการตรวจ โดยใช้ความยาวคลื่นในการกระตุ้น 354 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.11 สมการเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนของซิงค์

สมการเส้นตรงสำหรับการตรวจวัดไอออนของซิงค์แสดงดังภาพที่ 4.11 สมการเส้นตรงสำหรับการตรวจวัดไอออนของซิงค์ คือ $y = 111102.036x - 58101.600$, $R^2 = 0.994$ โดยสามารถตรวจวัดไอออนได้ช่วงความเข้มข้นระหว่าง 0.030 ส่วนในพันล้านจนถึง 15 ส่วนในพันล้านส่วน และสามารถตรวจวัดไอออนที่ความเข้มข้นต่ำสุดได้ 0.028 ส่วนในพันล้านส่วน ระยะเวลาในการตรวจวัดที่ระบบใช้ประมาณ 3 นาที อีกทั้งยังสามารถประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนของซิงค์ในสิ่งแวดล้อม

4.3 การคำนวณทางเคมีควอนตัม

4.3.1 การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์

การศึกษารวมสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลเซนเซอร์ P1 ที่ประกอบด้วยโมเลกุลไดไฮโอโน-ไพโรโรล โมเลกุลอะโรมาติกและหมู่ไซยาโนอะคริลิกดังตาราง 4.2 เป็นการศึกษาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุล ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนแสง เพื่อใช้ในการอธิบายสมบัติของโมเลกุลแต่ละส่วนในโครงสร้างและช่วงการดูดกลืนแสง พร้อมทั้งการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง

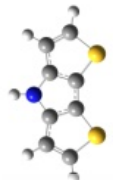
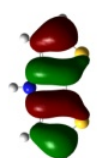

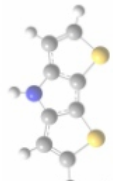

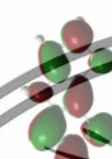
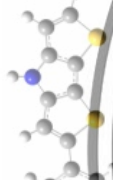


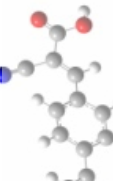
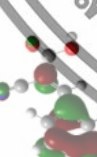

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.1.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

สมบัติอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแสดงดังตารางที่ 4.2 เป็นการแสดงการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานถึงค่าหนึ่งจะเกิดการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น พบว่าการเพิ่มของโมเลกุลในโครงสร้างแต่ละส่วนส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอน เนื่องจาก แต่ละโมเลกุลมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและการเป็นตัวให้และตัวรับอิเล็กตรอนที่ต่างกัน การเพิ่มของวงอะโรมาติกในโครงสร้างแสดงถึงการกระจายตัวของอิเล็กตรอนโดยในโครงสร้างได้ดีแบบ $\pi \rightarrow \pi^*$ และการเพิ่มหมู่ไซยาโนอะคริลิกพบว่าอิเล็กตรอนมีการกระจายไปยังหมู่ไซยาโนอะคริลิกและจำนวนของหมู่ไซยาโนอะคริลิกส่งผลต่อการกระจายของอิเล็กตรอนด้วย เนื่องจากหมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็นหมู่รับอิเล็กตรอน เปรียบเทียบการกระจายตัวของอิเล็กตรอนแสดงในตารางที่ 4.2 ใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนซึ่งคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่โมเลกุลต่างๆ โดยแบ่งเป็น 5 โมเลกุล ได้แก่ โมเลกุล DTP, A-DTP, Side-DTP และ P1 จากการคำนวณพบว่าโมเลกุล A-DTP เป็นการเพิ่มวงอะโรมาติกที่ต่อกับ DTP พบว่าที่สถานะพื้น (HOMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวหนาแน่นที่ DTP ได้ 85% และที่สถานะกระตุ้น (LUMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวหนาแน่นที่ DTP ลดลงเป็น 64% เมื่อเพิ่มหมู่ไซยาโนอะคริลิก Side-DTP ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน ที่สถานะพื้น (HOMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวหนาแน่นที่โมเลกุล DTP, วงอะโรมาติกและหมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็น 79%, 15% และ 6% และที่สถานะกระตุ้น (LUMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวเป็น 17%, 31% และ 53% ตามลำดับ พบว่าอิเล็กตรอนมีการกระจายตัวจาก DTP (หมู่ให้อิเล็กตรอน) ไปหมู่ไซยาโนอะคริลิก (หมู่รับอิเล็กตรอน) เมื่อจำนวนหมู่ไซยาโนอะคริลิกเพิ่มขึ้นเป็น 2 ข้างเป็น P1 ที่สถานะพื้น (HOMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวหนาแน่นที่หมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็น 5% และ 4% และที่สถานะกระตุ้น (LUMO) อิเล็กตรอนจะกระจายตัวเป็น 15% และ 37% ตามลำดับ พบว่าการเพิ่มจำนวนหมู่ไซยาโนอะคริลิก ทำให้อิเล็กตรอนที่หมู่ไซยาโนอะคริลิกมีความหนาแน่นลดลง สามารถสรุปได้ว่าโมเลกุล DTP เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปสถานะกระตุ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในส่วนนี้ลดลง การเพิ่มวงอะโรมาติกเป็นการเพิ่มคอนจูเกชันในโครงสร้าง ทำให้อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ในโครงสร้างได้ดีและทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างหมู่ให้และหมู่รับอิเล็กตรอน และการเพิ่มของหมู่ไซยาโนอะคริลิกและจำนวนหมู่ไซยาโนอะคริลิกทำหน้าที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน ส่งผลต่อความหนาแน่นอิเล็กตรอนในโครงสร้างและมีความสำคัญในการดักจับไอออนของโลหะ

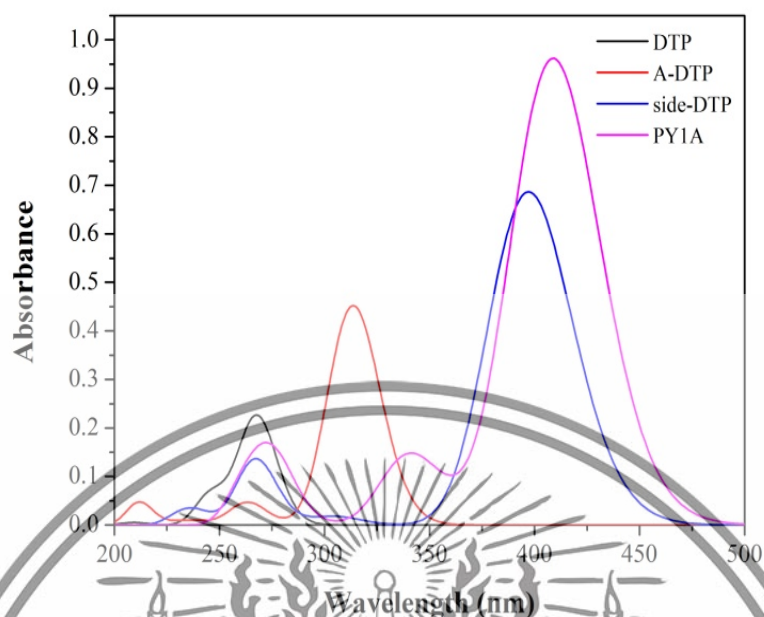
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ระดับพลังงานที่สภาวะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง

โครงสร้าง	สถานะพื้น	สถานะกระตุ้น	Orbital	Function	Aromatic	DTP	Aromatic	Function
			LUMO	-	-	100	-	-
			HOMO	-	-	100	-	-
			LUMO	-	36	64	-	-
			HOMO	15	85	-	-	-
			LUMO	53	31	17	-	-
			HOMO	6	15	79	-	-
			LUMO	15	11	18	20	37
			HOMO	5	12	70	10	4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.1.2 การดูดกลืนแสงของโมเลกุล



ภาพที่ 4.12 การดูดกลืนแสงของอิเล็กตรอนในแต่ละส่วนของโมเลกุลเซนเซอร์ P1

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gap}) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength, f) และการทรานสิชันที่โดดเด่นการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDEF-TB3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส

โมเลกุล	E_{gap} (eV)	λ_{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%)
P1	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%)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในภาพที่ 4.12 เป็นการเปรียบเทียบการดูดกลืนพลังงานเมื่อมีการเพิ่มของโมเลกุลแต่ละส่วนในโครงสร้าง พบว่าการเพิ่มของโมเลกุลในโครงสร้างส่งผลต่อการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มวงอะโรมาติกทำให้มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการวงอะโรมาติกเป็นหมู่โครโมฟอร์ชนิดหนึ่ง ส่งผลให้เกิดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรืออาจเกิดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงใหม่ได้ ส่วนการเพิ่มของหมู่ไซยาโนอะคริลิกทำให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากหมู่ไซยาโนอะคริลิกนั้นเป็นหมู่ออกโซโครม ซึ่งเป็นกลุ่มที่ไม่ดูดกลืนแสงแต่จะทำให้การดูดกลืนแสงของสเปกตรัมเปลี่ยนไปเมื่อไปเกาะกับหมู่โครโมฟอร์ โดยการดูดกลืนแสงจะเปลี่ยนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือลดลง หรืออาจทำให้การดูดกลืนแสงดีขึ้นหรือลดลงได้นั้นเอง การดูดกลืนแสงของโมเลกุลที่มีความยาวคลื่นมากที่สุดเป็น $DTP < A-DTP < Side-DTP < P1$ มีค่าเท่ากับ $267 < 313 < 396 < 408$ นาโนเมตร ตามลำดับ ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gap}) จะเป็น $DTP > A-DTP > Side-DTP > P1$ มีค่าเท่ากับ $4.64 > 3.96 > 3.05 > 3.04$ อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตามลำดับ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงาน HOMO \rightarrow LUMO ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.3

4.3.2 การศึกษาโครงสร้างของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะ

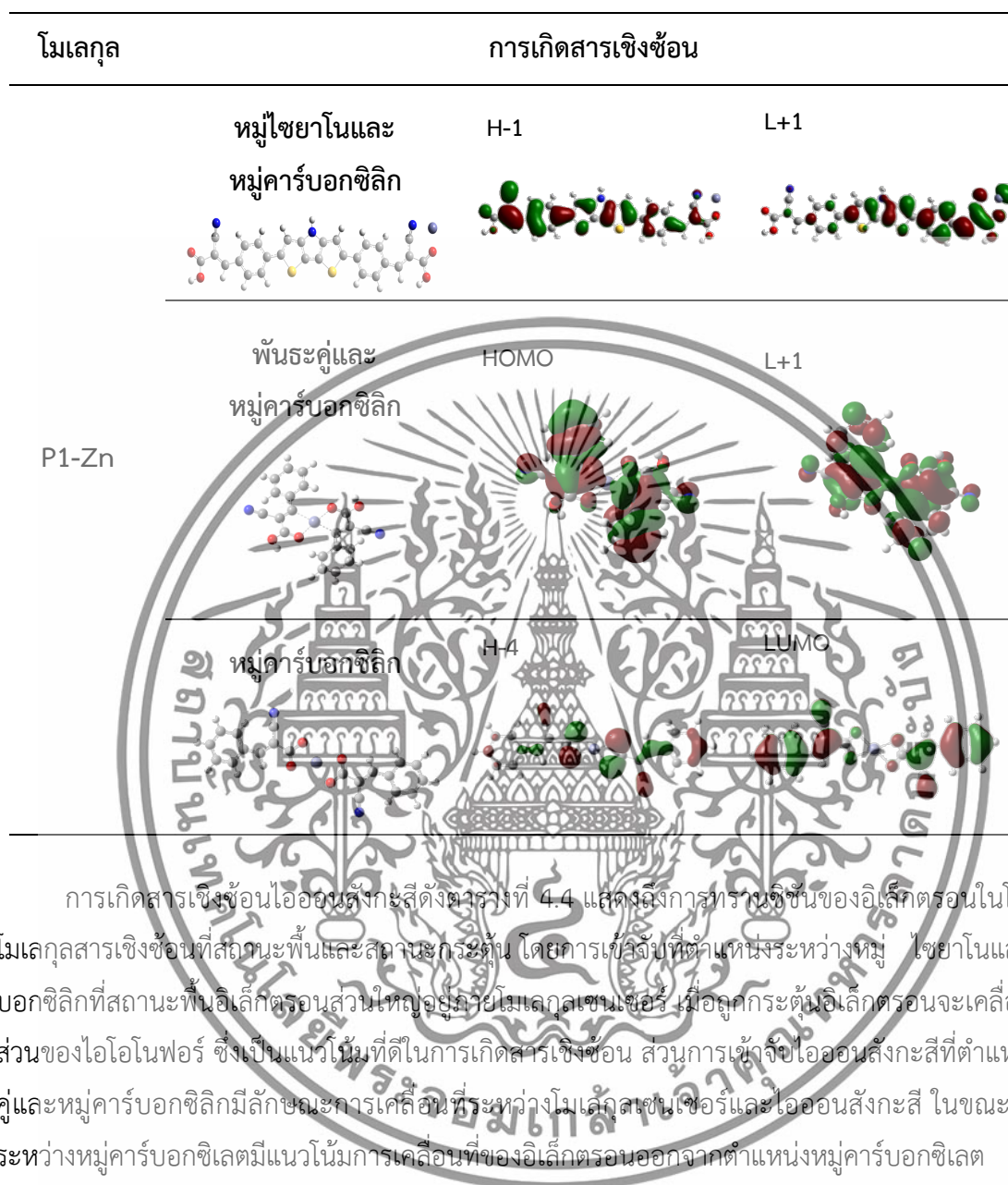
การศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่วที่มีการตอบสนองทางฟลูออเรสเซนซ์และสามารถตรวจวัดได้ด้วยโมเลกุลเซนเซอร์ P1 โดยคาดการณ์การเข้าจับของโมเลกุลเซนเซอร์ต่อไอออนสังกะสีและไอออนตะกั่ว พบว่าโอกาสในการเข้าจับได้เป็นตำแหน่งของส่วนไอออนฟอร์ ซึ่งเป็นตำแหน่งระหว่างหมู่ไซยาโนกับหมู่คาร์บอกซิลิก ระหว่างพันธะกับหมู่คาร์บอกซิลิกและระหว่างหมู่คาร์บอกซิเลต โอกาสในการเข้าจับของไอออนโลหะนี้ได้ถูกนำมาทำการศึกษาการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนและเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง

4.3.2.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

การเกิดสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสีดังตารางที่ 4.4 แสดงถึงการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยการเข้าจับที่ตำแหน่งระหว่างหมู่ไซยาโนและหมู่คาร์บอกซิลิกที่สถานะพื้นอิเล็กตรอนส่วนใหญ่อยู่ภายในโมเลกุลเซนเซอร์ เมื่อถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังส่วนของไอออนฟอร์ ซึ่งเป็นแนวโน้มที่ดีในการเกิดสารเชิงซ้อน ส่วนการเข้าจับไอออนสังกะสีที่ตำแหน่งพันธะคู่และหมู่คาร์บอกซิลิกมีลักษณะการเคลื่อนที่ระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนสังกะสี ในขณะที่การเข้าระหว่างหมู่คาร์บอกซิเลตมีแนวโน้มการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนออกจากตำแหน่งหมู่คาร์บอกซิเลต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ระดับพลังงานที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลสารเชิงซ้อนไอออนสังกะสี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

การทดสอบการตอบสนองของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนของโลหะหนัก Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} และ Pb^{2+} พบว่าฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนมีการตอบสนองที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนสังกะสี โดยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร และสามารถตรวจวัดไอออนที่ความเข้มข้นต่ำสุดได้ 77.80 ไมโครกรัมต่อลิตร การตอบสนองการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนนี้สามารถตอบสนองได้ทันที โดยมีการทดสอบผลของเวลาต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟลูออเรสเซนซ์เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และผลของไอออนชนิดอื่นในสารละลายไอออนสังกะสีมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มฟลูออเรสเซนซ์เพียงเล็กน้อย โดยพบว่าโมเลกุลเซนเซอร์ มีการดักจับไอออนสังกะสีในอัตราส่วน 1:1 โดยมีการเข้าจับที่ตำแหน่งพันธะคู่และหมู่คาร์บอนิล ซึ่งเนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและความเกะกะของโมเลกุล การคำนวณการเพิ่มของโมเลกุลแต่ละส่วนของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยกระบวนการทางเคมีคอมพิวเตอร์ สามารถยืนยันได้ว่าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนมีการกระจายตัวจากหมู่ฟลูออโรฟอร์ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนไปยังหมู่ไอโอโนฟอร์ที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอน แสดงถึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่หมู่ไอโอโนฟอร์ ทำให้มีแนวโน้มในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่ดี

การวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์ที่ศึกษา สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่มีความสนใจได้ และมีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน รวมทั้งยังสามารถทำการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ได้ง่าย ซึ่งเป็นอีกทางเลือกที่สามารถนำไปเป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์อีกทั้งยังสามารถประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนของสังกะสีในสิ่งแวดล้อมได้

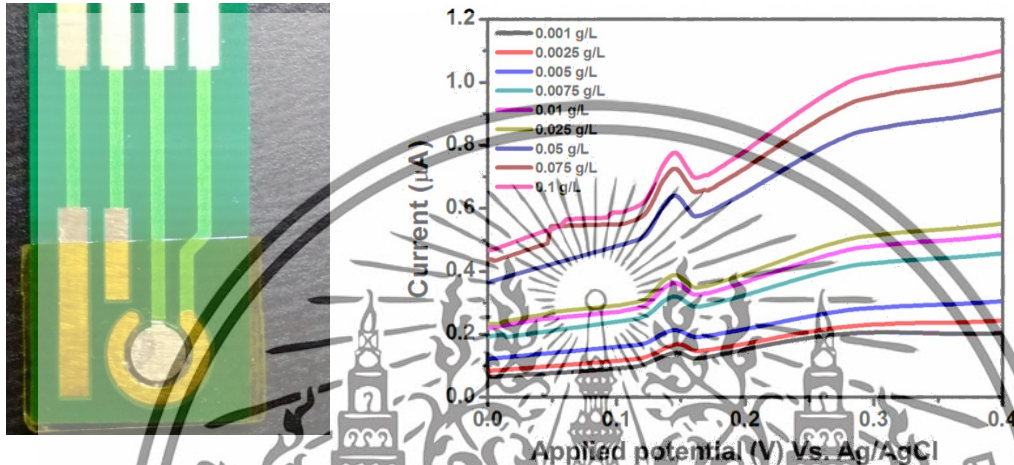
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุปผลผลิตงานวิจัย

1. ต้นแบบในห้องปฏิบัติการ

ขั้วไฟฟ้าจากแผ่น PCB ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวบนขั้วทอง สำหรับการตรวจวัดโลหะไอออน



ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้ากับไอออนโลหะสังกะสี ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้ 0.001 กรัมต่อลิตร, 0.0025 กรัมต่อลิตร, 0.005 กรัมต่อลิตร, 0.0075 กรัมต่อลิตร, 0.01 กรัมต่อลิตร, 0.025 กรัมต่อลิตร, 0.05 กรัมต่อลิตร, 0.075 กรัมต่อลิตร และ 0.1 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ

สามารถแยกแยะความเข้มข้นของโลหะสังกะสี โดยความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ และกระแสที่ได้พบว่า ในช่วงความเข้มข้นระหว่าง 0.1 กรัมต่อลิตร ถึง 0.025 กรัมต่อลิตร ความสัมพันธ์ ที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง สามารถหาสมการเส้นตรงของกราฟได้เป็น $y = 25.178x + 0.108$ ค่า $R^2 = 0.9939$ มีค่าการตอบสนอง (Sensitivity) ที่ 2.05 ไมโครแอมแปร์ ต่อกรัมต่อลิตร และค่าความเข้มข้นต่ำสุด (Limit of Detection) ที่สามารถตรวจวัดได้อยู่ที่ระดับ 0.1 ppm

2. บทความวิจัยเรื่อง A Turn-On Fluorescence for Cd^{2+} Based on Methacryloyl Amine Derivatives. *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 2018, 10 (5-6), 675-681.

3. บทความวิจัยเรื่อง Detection of Zn^{2+} ions Using a Fluorescent Compound Derived from Cyanoacrylic Acid-based Chemosensor (กำลังดำเนินการสงวนลิขสิทธิ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] M. P. Cuajungco, & G. J. Lees, Zinc and Alzheimer's disease: is there a direct link?, *Brain Research Reviews*, 1997, 23, 219-236.
- [2] A. I. Bush, The metallobiology of Alzheimer's disease, *TRENDS in Neurosciences*, 2003, 26, 207-214.
- [3] J. Weiss, S. Sensi and J. Y Koh, Zn^{2+} : a novel ionic mediator of neural injury in brain disease, *TIPS*, 2000, 21, 395-401.
- [4] M. P. Cuajungco, & G. J. Lees, Zinc Metabolism in the Brain: Relevance to Human Neurodegenerative Disorders, *Neurobiology of Disease*, 1997, 4, 137-169.
- [5] U. C. Saha, B. Chattopadhyay, K. Dhara, S. K. Mandal, S. Sarkar, A. R. Khuda-Bukhsh, M. Mukherjee, M. Helliwell and P. Chattopadhyay, A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Zinc Ion and Imaging Application in Living Cells, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 1213-1219.
- [6] E. Kimura, and S. Aoki, Chemistry of zinc(II) fluorophore sensors, *BioMetals*, 2001, 14, 191-204.
- [7] K. Kikuchi, K. Komatsu, and T. Nagano, Zinc sensing for cellular application, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2004, 8, 182-191.
- [8] S. Mizukami, S. Okada, S. Kimura, & K. Kikuchi, Design and Synthesis of Coumarin-Based Zn^{2+} Probes for Ratiometric Fluorescence Imaging, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 7630-7638.
- [9] P. Jiang, P., & Z. Guo, Fluorescent detection of zinc in biological systems: recent development on the design of chemosensors and biosensors, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 205-229.
- [10] Z. Xu, J. Yoon and D. R. Spring, Fluorescent chemosensors for Zn^{2+} , *Chem. Soc.Rev.*, 2010, 39, 1996-2006.
- [11] B. Valeur, B. and I. Leray, Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 205, 3-40.
- [12] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science, 2010.
- [13] H.G. Loehr, and F. Voegtle, Chromo- and Fluoroionophore. A New Class of Dye Reagents, *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, 65-72.
- [14] J. R. Albani, Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy, *Blackwell Science*, 2007.

[15] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Wiley-VCH, 2012.

- [16] นันทินิตย์ วานิชชาชีวะ. การออกแบบเซ็นเซอร์เพื่อใช้ตรวจวัดไอออนโลหะเชิงคุณภาพและปริมาณด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี 2554 วารสารวิทยาศาสตร์ มศว ปีที่ 27 ฉบับที่ 27, หน้า 241-262.
- [17] Q. Y. Chen and C. F. Chen, "A New Hg²⁺ -Selective Fluorescent Sensor Based on a Dansyl Amide Calix[4]-Aza-Crown," *Tetrahedron Letters*, 2005, 46, 165-168.
- [18] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi and M. Micheloni, "New fluorescent chemosensors for metal ions in solution," *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256, 170-192.
- [19] F. Y. Wu, Y. Q. Zhao, Z. H. Ji and Y. M. Mu, "A highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemodosimeter for Hg²⁺ in Neutral Aqueous Solution," *Journal of Fluorescence*, 2007, 17, 460-465.
- [20] รศ.ดร. ศักดา ไตรศักดิ์. 2543. "เคมีโคออร์ดิเนชันขั้นเบื้องต้น." พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพฯ: คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [21] J. An, M. Yan, Z. Yang, T. Li and Q. Zhou, "A turn-on fluorescent sensor for Zn(II) based on fluorescein-coumarin conjugate," *Dyes and Pigments*, 2013, 99, 1-5.
- [22] ณรงค์ วุทธเสถียร. 2540. "การปรับน้ำสำหรับอุตสาหกรรม." พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: บริษัท ประชาชน จำกัด.
- [23] ทวีวงศ์ ศรีบุรี. 2541. "การวิเคราะห์ผลกระทบทดสิ่งแวดล้อม." พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ มายด์ พับลิชชิ่ง จำกัด.
- [24] กรมควบคุมมลพิษ. "น้ำเสียชุมชน." ข้อพิพาทเกี่ยวกับปริมาณและลักษณะน้ำทิ้งชุมชนในประเทศไทย ,เอกสารประกอบการประชุม สวสท'36, สมาคมสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย 2536.
- [25] S. C. Ramussen and S. J. Evenson, "Dithieno[3,2-b:2',5'-d]pyrrole-based materials: Synthesis and application to organic electronics," *Progress in Polymer Science*, 2013, 38, 1773-1804,
- [26] 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. Jour. Phys.*, 2011, 56, 125-133.
- [27] 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*, 2006, 775, 29-37.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [28] 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*, 2012, 86, 2-26.
- [29] 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*, 2012, 238, 7-15.
- [30] 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*, 2013, 52, 743-749.
- [31] M. Yan, C. Zheng, J. Yin, Z. An, R. Chen, Z. Feng and J. Song, "Theoretical study of 32 organic molecules containing N or S atoms as receptors for Hg(II) fluorescent sensors," *Synthetic Metals*, 2012, 162, 641-649.
- [32] 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^{II} in water and living cells," *Analytica Chimica Acta*, 2012, 735, 96-106, 2012.
- [33] 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 09, Revision D.01, 2009 Gaussian, Inc., Wallingford CT.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

ประวัติคณะผู้วิจัย

- ผศ.ดร. ดารินี พรหมโยธิน
Darinee Phromyothin, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
หมายเลขติดต่อ 02-329-8000 ต่อ 3133
โทรสาร 02-3298265
ประวัติการศึกษา: PhD.(Physical Chemistry), มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- ผศ.ดร. สุธี ชูตีไพจิตร
Sutee Chutipaijit, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
หมายเลขติดต่อ 02-329-8000 ต่อ 3140
โทรสาร 02-3298265
ประวัติการศึกษา: PhD. (Biotechnology), สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- ผศ. ดร. อนุชิต จารุณาววัฒน์
Mr. Anuchit Jaruvanawat, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
หมายเลขติดต่อ 02-329-8000 ต่อ 3034
โทรสาร 02-3298265
ประวัติการศึกษา: PhD. (Nanoscience and Nanotechnology),
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560 ถึง 30 กันยายน 2561

แหล่งทุน: เงินรายได้ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีฯ

ชื่อโครงการ : การศึกษาและออกแบบลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ สำหรับการประยุกต์ใช้สมบัติทางแสง ในการตรวจวัดโลหะสังกะสี

ชื่อหัวหน้าโครงการ: ผศ.ดร.ดารินี พรหมโยธิน

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย			รายจ่าย			รวม รายจ่าย
			รับ	จ่าย	คงเหลือ	ดอกเบี้ยรับ	งบบุคลากร	งบดำเนินงาน	
28 ธ.ค. 17	ค่าผู้ช่วยวิจัย ประจำเดือน ธันวาคม 2561						15,600.00		15,600.00
28 ก.พ. 18	ค่าผู้ช่วยวิจัย ประจำเดือน กุมภาพันธ์ 2561						15,600.00		15,600.00
	รวมครั้งที่ 1						46,800.00	4,910.00 25,384.36 -	74,543.80
ครั้งที่ 2									
ว/ด/ป	1,2,4-thiadiazole-3,5-diamine	228792						12,679.50	12,679.50
	ค่าผู้ช่วยวิจัย ประจำเดือน เมษายน 2561						15,600.00		15,600.00
14 เม.ย. 61	ฟิวส์หลอดแก้ว	005-027725						857.00	857.00
19 เม.ย. 61	ค่าบริการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ S	4394-0033						6,000.00	6,000.00
23 เม.ย. 61	ค่าบริการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ S	4394-0042						5,500.00	5,500.00
23 เม.ย. 61	ค่าบริการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ S	4394-0043						5,500.00	5,500.00
24 เม.ย. 61	ค่าซ่อมกล่องจุลทรรศน์	SP6102-0023						7,490.00	7,490.00
26 เม.ย. 61	ค่าสารเคมี	IV18-061184						1,284.00	1,284.00
3 พ.ค. 61	แม่เหล็กแรงสูงนีโอไดเมียม	INV2018050073						150.00	150.00
9 พ.ค. 61	2,2 -azobis(2-methylpropionitril	IV18-060233						10,090.10	10,090.10
10 มิ.ย. 61	ค่าผู้ช่วยวิจัย ประจำเดือน มิถุนายน 2561						15,600.00		15,600.00
16 ก.ค. 61	HP 85A	HK6107-0169						1,392.52	1,392.52

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560 ถึง 30 กันยายน 2561

แหล่งทุน: เงินรายได้ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีฯ

ชื่อโครงการ : การศึกษาและออกแบบลิแกนด์โมเลกุลสารอินทรีย์ สำหรับการประยุกต์ใช้สมบัติทางแสง ในการตรวจวัดโลหะสังกะสี

ชื่อหัวหน้าโครงการ ผศ.ดร.ดารินี พรหมโยธิน

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายการรับ - จ่าย					รายการจ่าย			รวม รายการจ่าย	
			รับ	จ่าย	คงเหลือ	ดอกเบี้ยรับ	งบบุคลากร	งบดำเนินงาน				
17 ก.ค. 61	ค่าสารเคมี	HS1070454							513.01		513.01	
9 ต.ค. 60	ค่าสารเคมี	A04777							909.50		909.50	
24 ก.ค. 61	ค่าสารเคมี	A06294							1,406.60		1,406.60	
9 ส.ค. 61	cuvette quartz cap	IV6104380							4,066.00		4,066.00	
15 ส.ค. 61	ค่าจ้างเหมากลั่นสารละลาย								1,400.00			
21 ส.ค. 61	Bisphenol A	iv18-081429							9,090.00		9,090.00	
28 ส.ค. 61	โกร่ง หินแกรนิต	ss0911157							4,558.20		4,558.20	
29 ส.ค. 61	Solvent								7,600.00		7,600.00	
	รวมครั้งที่ 2							31,200.00	25,890.00	54,596.43	-	110,286.43

ลงชื่อหัวหน้าโครงการ วันที่