



โครงการ การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ เซนเซอร์เคมีเรืองแสงสำหรับไอออนของโลหะจากอนุพันธ์เอ็น-ฟีนิล-1,8-
แนพทาลิไมด์
Fluorescence chemosensors for metal ion from N-phenyl-1,8-
naphthalimide derivatives

ชื่อนิสิต นายวรารกร อัครเสรินนท์

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เซนเซอร์เคมีเรืองแสงสำหรับไอออนของโลหะจากอนุพันธ์เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาไลไมด์

Fluorescence chemosensors for metal ion from
N-phenyl-1,8-naphthalimide derivatives

โดย

นายวรากร อัครเสรินนท์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

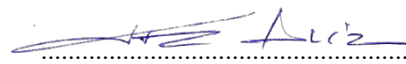
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

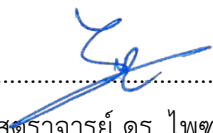
ปีการศึกษา 2559

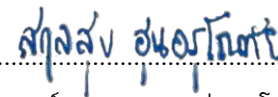
โครงการ เซนเซอร์เคมีเรืองแสงสำหรับไอออนของโลหะจากอนุพันธ์เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์
โดย นายวรารกร อัครเสรินนท์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

 ประธานกรรมการ
.....
(ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินีทธิ์)

 อาจารย์ที่ปรึกษา
.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร)

 กรรมการ
.....
(อาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ่นอรุโณทัย)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2560

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ เซนเซอร์เคมีเรืองแสงสำหรับไอออนของโลหะจากอนุพันธ์เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์
ชื่อนิสิตในโครงการ นายวรากร อัครเสรินนท์ เลขประจำตัว 5633140623
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

บทคัดย่อ

อนุพันธ์ของเอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์จำนวน 3 ชนิดได้ถูกออกแบบและสังเคราะห์ได้สำเร็จโดยใช้ปฏิกิริยาควบแน่นและการแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยนิวคลีโอไฟล์ จากการศึกษาพบว่าหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันบนตำแหน่งที่ 4 จะส่งผลต่อสมบัติเชิงแสง โดยหมู่แอลคอกซีจะทำให้สารมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นต่ำและให้สัญญาณการเรืองแสงสีน้ำเงิน ในขณะที่หมู่อะมิโนจะให้ค่าดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นสูงและให้สัญญาณการเรืองแสงสีเขียว จากผลการทดสอบในการนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดไอออนของโลหะพบว่า อนุพันธ์ที่มีหมู่ไดฟิโคลิลเอมีน (6) สามารถถูกระงับสัญญาณได้อย่างจำเพาะต่อไอออนของซิลเวอร์ คอปเปอร์ และปรอท ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ (9/1 โดยปริมาตร) โดยสามารถคำนวณค่า limit of detection ในการตรวจวัดไอออน Hg^{2+} ได้เท่ากับ 5.82 ไมโครโมลาร์

คำสำคัญ: 1,8-แนพทาลิไมด์, ฟลูออเรสเซนซ์, อะมิโน, แอลคอกซี, ไอออนของโลหะ

Project Title Fluorescence chemosensors for metal ion from *N*-phenyl-1,8-naphthalimide derivatives

Student Name Mr. Warakorn Akarasareenon Student ID 5633140623

Advisor Name Assoc. Prof. Dr. Paitoon Rashatasakhon

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2016

Abstract

Three derivatives of *N*-phenyl-1,8-naphthalimide are designed and successfully synthesized via condensation and nucleophilic aromatic substitution reactions. The study reveals that substituent at the 4-position can affect the photophysical properties of these compounds. The alkoxy groups cause lower absorption maxima and emission in the blue region, while the amino groups lead to higher absorption maxima and emission of the green light. The sensing property screening indicates that the fluorescence signal of compound **6** with dipicolylamine group can be selectively quenched by Ag^+ , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions in ethanol-water solvent system (9:1 v/v). The detection limit for analysis of Hg^{2+} ion can be determined to 5.82 micromolar.

Keywords: 1,8-naphthalimide, fluorescence, alkoxy, amino, metal ion

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำและแนวทางในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ อีกทั้งสละเวลาให้ความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ โดยตลอดในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธิ์ และอาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ๋นอรุโณทัย ที่กรุณาให้เกียรติเป็นประธาน และกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ นางสาวกรรณิการ์ วงษ์นาม นิสิตปริญญาเอก ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะ และให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคในการวิจัยครั้งนี้ รวมถึงนายวรินทร์ อัครสุทธิพันธ์ นางสาวนพรัตน์ ถาวรสิน นิสิตปริญญาเอก นางสาวสุชมาภรณ์ โชตินิธิกรกุล นายคมเทพ ศิลป์จารุ นายชิววัฒน์ แก้วใหญ่ นิสิตปริญญาโท ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ ในการวิจัย ตลอดจนนิสิตปริญญาโทและเอกในหน่วยวิจัยทุกคนที่ให้ความรู้ ดูแลการใช้เครื่องมือและสารเคมีต่าง ๆ และให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ทางเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์-แมกเนติกเรโซแนนซ์เป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ของฝ่ายวิชาการ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากครอบครัว รวมทั้งเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมี ผู้วิจัยขอระลึกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาในข้างต้น และบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
สารบัญแผนภาพ	ฎ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ฏ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	2
1.2.1 หลักการของฟลูออเรสเซนซ์ (principles of fluorescence)	2
1.2.2 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์	3
1.2.3 กลไกการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์	4
1.2.3.1 Photoinduced Electron Transfer (PET)	4
1.2.3.2 Internal Charge Transfer (ICT)	5
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
1.4 จุดประสงค์ของโครงการ	11
บทที่ 2 การทดลอง	12
2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี	12
2.2 วิธีการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์	14
2.2.1 4-โบรมอ-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (1)	14
2.2.2 4-ไฮดรอกซี-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (2)	15
2.2.3 4-[(7-ไนโตรเบนโซฟิวราซาน-4-อิล)ออกซี]-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (3)	16
2.2.4 4-(2-ฟิรดินิลเมทอกซี)-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (4)	20
2.2.5 4-[(2-ฟิโคลิล)อะมิโน]-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (5)	25
2.2.6 4-[(2-ฟิโคลิล)อะมิโน]-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (6)	26

2.3	วิธีการศึกษาสมบัติเชิงแสงและความสามารถในการตรวจวัดไอออนของโลหะ	30
2.3.1	การเตรียม Stock solution	30
2.3.2	การหาค่าโมลาร์แอบซอร์ปติวิตี (molar absorptivity)	30
2.3.3	การศึกษาความสามารถในการใช้เป็นตัวตรวจวัดไอออนของโลหะ	30
2.3.4	การคำนวณค่า Detection limit ในการตรวจวัดไอออน Hg^{2+} ของสาร 6	30
บทที่ 3	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	31
3.1	การสังเคราะห์	31
3.2	การศึกษาสมบัติเชิงแสง	37
3.2.1	การดูดกลืนแสง	37
3.2.2	การคายแสง	38
3.2.3	การหาความจำเพาะในการตรวจวัดไอออนของโลหะ	39
บทที่ 4	สรุปผลการทดลอง	49
	เอกสารอ้างอิง	50
	ภาคผนวก	53
	ประวัติผู้วิจัย	57



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงการเปรียบเทียบความยาวคลื่น (นาโนเมตร) ของสาร 4 , 5 และ 6 ในเอทานอล	39
ตารางที่ 3.2 แสดงการเปรียบเทียบความยาวคลื่นแสงสูงสุดที่คายออกมา (นาโนเมตร) และ I/I_0	48



สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1	ระดับพลังงานจาบลอนสกีเกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสีของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์	2
รูปที่ 1.2	Stokes shift ในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการคายแสง	3
รูปที่ 1.3	แสดงการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของเซนเซอร์เรืองแสง	3
รูปที่ 1.4	กลไกเซนเซอร์สำหรับไอออนโลหะที่ใช้กระบวนการ PET	4
รูปที่ 1.5	กลไกเซนเซอร์สำหรับไอออนโลหะที่ใช้กระบวนการ ICT	5
รูปที่ 1.6	แสดงโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ A	6
รูปที่ 1.7	แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ B และ Hg^{2+}	7
รูปที่ 1.8	แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ C และ Hg^{2+}	8
รูปที่ 1.9	แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ D และ Hg^{2+}	8
รูปที่ 1.10	แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ E และ Hg^{2+}	9
รูปที่ 1.11	แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ F และ Hg^{2+}	10
รูปที่ 1.12	แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ G และ Hg^{2+}	10
รูปที่ 1.13	แสดงลักษณะโครงสร้างของสารเป้าหมาย 3 ชนิด	11
รูปที่ 3.1	แสดง 1H -NMR ของสาร 1 ใน $CDCl_3$	32
รูปที่ 3.2	แสดง 1H -NMR ของสาร 2 ใน $CDCl_3$	33
รูปที่ 3.3	แสดง 1H -NMR ของสาร 4 ใน $CDCl_3$	34
รูปที่ 3.4	แสดง 1H -NMR ของสาร 5 ใน $CDCl_3$	35
รูปที่ 3.5	แสดง 1H -NMR ของสาร 6 ใน $CDCl_3$	36
รูปที่ 3.6	แสดง normalized absorption spectra ของสาร 4, 5 และ 6 ในเอทานอล	37
รูปที่ 3.7	แสดง normalized emission spectra ของสาร 4, 5 และ 6 ในเอทานอล	38
รูปที่ 3.8	แสดงแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 4, 5 และ 6 ในเอทานอล	39
รูปที่ 3.9	สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 4 หลังจากเติมไอออนของโลหะ ในเอทานอล	40
รูปที่ 3.10	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของไอออน Fe^{3+}	40
รูปที่ 3.11	สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5 หลังจากเติมไอออนของโลหะ	41
รูปที่ 3.12	อิทธิพลจาก pH ที่ส่งผลต่อสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5	41
รูปที่ 3.13	แสดงอิทธิพลจากน้ำต่อการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5	42
รูปที่ 3.14	เปรียบเทียบโครงสร้างของเซนเซอร์ 5 และเซนเซอร์จากงานวิจัยที่ผ่านมา	42
รูปที่ 3.15	แสดงอิทธิพลจากเมลามีนต่อสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5	43

รูปที่ 3.16 แสดงการตรวจวัดไอออนชนิดต่าง ๆ ของ 6 ในเอทานอล	44
รูปที่ 3.17 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมไอออนโลหะลงไปในสาร 6	44
รูปที่ 3.18 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมไอออนลบลงไปใน $6+Cu^{2+}$	45
รูปที่ 3.19 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมไอออนเฮไลด์ลงไปใน $6+Ag^+$	46
รูปที่ 3.20 แสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ในการไทเทรตระหว่างสาร 6 กับไอออน Hg^{2+}	46
รูปที่ 3.21 แสดงค่า I_0-I ของสาร 6 (20 ไมโครโมลาร์) ที่ความยาวคลื่น 525 นาโนเมตร ต่อการเพิ่มความเข้มข้นของไอออน Hg^{2+}	47
รูปที่ 3.22 แสดงโครงสร้างสารที่มีลักษณะคล้ายเมลามีน	47
รูปที่ 3.23 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมเมลามีนและสารรบกวนลงไปใน $6+Hg^{2+}$	48
รูปที่ 3.24 แสดงการตรวจวัดไอออน Hg^{2+} และสารที่มีไนโตรเจนในเอทานอล	48



สารบัญแผนภาพ

	หน้า
แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1	14
แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2	15
แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 1	16
แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 2	17
แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 3	17
แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 4	18
แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 5	19
แผนภาพที่ 2.8 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 6	19
แผนภาพที่ 2.9 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 1	20
แผนภาพที่ 2.10 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 2	21
แผนภาพที่ 2.11 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 3	22
แผนภาพที่ 2.12 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 4	23
แผนภาพที่ 2.13 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 5	24
แผนภาพที่ 2.14 แสดงการสังเคราะห์สาร 5	25
แผนภาพที่ 2.15 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 1	26
แผนภาพที่ 2.16 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 2	27
แผนภาพที่ 2.17 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 3	28
แผนภาพที่ 2.18 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 4	29
แผนภาพที่ 3.1 แสดงวิธีการสังเคราะห์สารเป้าหมายทั้ง 4 ชนิด	31
แผนภาพที่ 3.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสาร 1	32

สัญลักษณ์และคำย่อ

λ	wavelength
ϵ	molar absorptivity
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nuclear Magnetic Resonance
$^{13}\text{C-NMR}$	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
TLC	Thin Layer Chromatography
UV-vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
eq	Equivalent
Abs	Absorption
Em	Emission
LOD	Limit of detection
pH	Potential of hydrogen ions
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
ppm	part per million
R_f	Rate of flow
Hz	Hertz
PET	Photoinduced Electron Transfer
ICT	Internal Charge Transfer
s	singlet (NMR spectroscopy)
d	doublet (NMR spectroscopy)
dd	doublet of doublet (NMR spectroscopy)
t	triplet (NMR spectroscopy)
m	multiplet (NMR spectroscopy)
J	coupling constant (NMR spectroscopy)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ เป็นสิ่งจำเป็นในกระบวนการทางชีวภาพ ตัวอย่างเช่น ไอออน Fe^{2+} เป็นองค์ประกอบในฮีโมโกลบินทำหน้าที่ขนส่งออกซิเจนในร่างกาย¹ ไอออน Ca^{2+} ในกระแสเลือดมีความจำเป็นสำหรับกระบวนการหดตัวของกล้ามเนื้อ² ถึงแม้ไอออนของโลหะจะมีประโยชน์ต่อมนุษย์ แต่ไอออนบางชนิดก็ให้โทษแก่มนุษย์ เช่น ไอออน Hg^{2+} หากเข้าสู่ร่างกายจะทำให้เกิดความผิดปกติที่ระบบประสาทส่วนกลางซึ่งเรียกว่าโรคมินามาตะ³ ไอออน Cu^{2+} ในร่างกายที่มากกว่าปกติอาจเป็นสาเหตุทำให้เกิดโรควิลสันและโรคอัลไซเมอร์⁴ ดังนั้น การวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของไอออนของโลหะต่าง ๆ ในสิ่งมีชีวิตและระบบสิ่งแวดล้อมที่มีความสะดวกรวดเร็วและความแม่นยำสูงจึงมีความสำคัญ

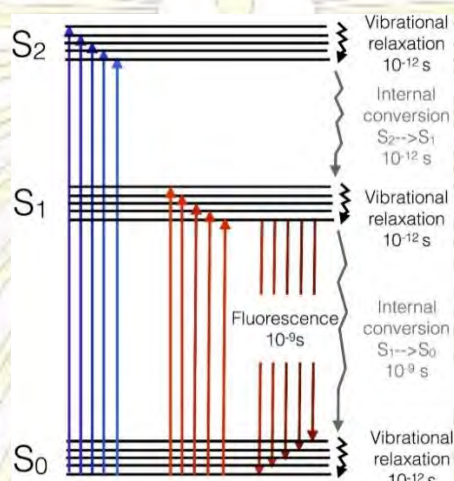
ในปัจจุบันมีการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณหรือชนิดไอออนของโลหะด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Atomic Emission Spectroscopy (AES) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) เป็นต้น⁵ อย่างไรก็ตาม วิธีเหล่านั้นยังมีข้อเสียในเรื่องความยุ่งยากในการตรวจวิเคราะห์ อีกทั้งมีขั้นตอนซับซ้อนและใช้เวลาค่อนข้างมาก จึงมีการวิจัยค้นคว้าหากระบวนการตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพสูง มีความไว มีความจำเพาะในการตรวจวัดสูง และสะดวกต่อการใช้งาน ซึ่งเทคนิคการวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีคุณสมบัติดังกล่าว

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการออกแบบและสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ใหม่ 3 ชนิด เพื่อศึกษาสมบัติเชิงแสง รวมไปถึงการนำไปใช้ในการตรวจวัดไอออนของโลหะเบื้องต้น โดยมีแนพทาลิไมด์เป็นหน่วยให้สัญญาณ เนื่องจากแนพทาลิไมด์มีคุณสมบัติเชิงแสงที่โดดเด่น มีความเสถียรทางเคมีสูง และสามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้ง่ายด้วยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (nucleophilic aromatic substitution)

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 หลักการของฟลูออเรสเซนซ์ (principles of fluorescence)

ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นปรากฏการณ์เมื่ออิเล็กตรอนในโมเลกุลได้รับพลังงานคลื่นแสงที่เหมาะสมในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้นจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สถานะกระตุ้น (excited state) เรียกว่าการดูดกลืนพลังงาน (absorption) โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับของชั้นพลังงานที่สูงจะไม่มีเสถียร จึงมีการปลดปล่อยพลังงานและตกลงมาในชั้นระดับพลังงานที่ต่ำกว่า เรียกว่า การคายพลังงาน (emission) ทำให้เกิดสเปกตรัมในช่วงฟลูออเรสเซนซ์ ณ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด⁶ สามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพ Jablonowski ดังรูปที่ 1.2

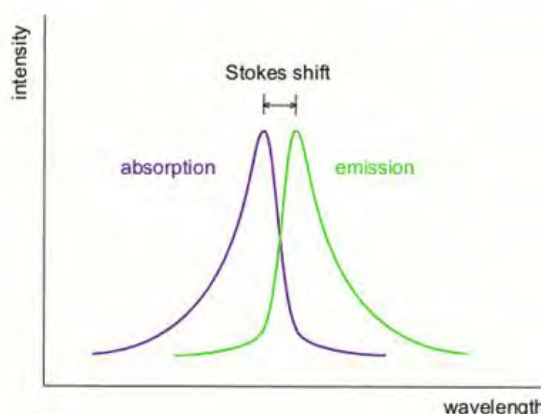


ที่มา <http://essays.biochemistry.org/content/60/3/255>

รูปที่ 1.1 ระดับพลังงาน Jablonowski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสีของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์

จากแผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลกุลที่สถานะพื้น (S_0) และระดับพลังงานที่สถานะกระตุ้น (S_1 หรือ S_2) ภายในแต่ละระดับพลังงานนี้ยังประกอบด้วยระดับพลังงานของการสั่น (vibrational energy level) เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานแสง (absorption) จนสามารถไปสู่สถานะกระตุ้น (S_1 หรือ S_2) โมเลกุลจะมีกลไกหลายขั้นตอนที่จะกลับมาสู่สถานะพื้น อาทิเช่นการคายพลังงานโดยการหมุนและการสั่นของโมเลกุล (rotational และ vibrational relaxation) และการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารชนิดเดียวกันหรือการชนกับตัวทำละลายซึ่งจะเปลี่ยนพลังงานส่วนเกินไปเป็นพลังงานความร้อน กระบวนการลดระดับพลังงานแบบไม่ให้รังสี (radiationless transition) นี้จะเกิดขึ้นภายในเวลาในระดับ 10^{-12} วินาที และเมื่อโมเลกุลกลับมาอยู่ในสถานะกระตุ้นที่ต่ำที่สุด (S_1) แล้วจึงเกิดการคายพลังงานส่วนสุดท้ายในรูปของแสงหรือโฟตอนที่เรียกว่า สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescent signal) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้เวลาประมาณ 10^{-9} วินาที⁷ พลังงานแสงส่วนที่โมเลกุลคายออกมานี้จะมีพลังงานต่ำกว่าพลังงานแสงที่ดูดกลืนไปในขั้นแรก จึงทำให้เกิดความแตกต่าง

ระหว่างความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดกับความยาวคลื่นของการคายพลังงานแสงสูงสุดที่เรียกว่า Stokes shift (รูปที่ 1.2)

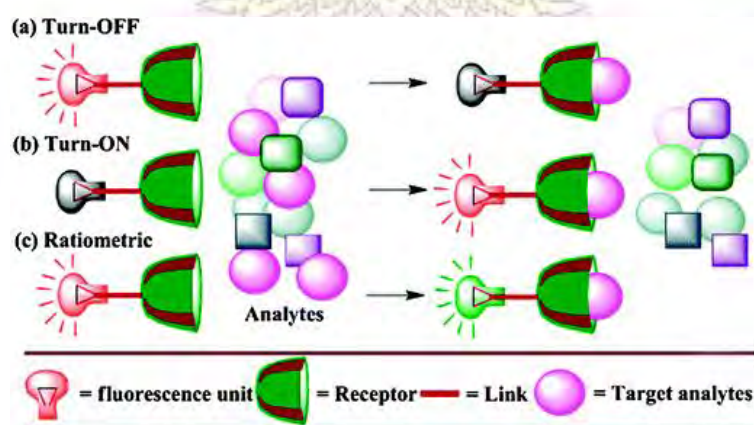


ที่มา : https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/af/Stokes_shift.png/400px-Stokes_shift.png

รูปที่ 1.2 Stokes shift ในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการคายแสง

1.2.2 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

ในการประยุกต์ใช้ปรากฏการณ์ฟลูออเรสเซนซ์เพื่อการตรวจวัดเชิงคุณภาพและปริมาณ นักวิจัยมักจะต้องออกแบบเซนเซอร์ให้ประกอบด้วย 2 ส่วนสำคัญ ได้แก่ 1) หน่วยให้สัญญาณ (signal transducer) หรือ ฟลูออโรฟอร์ (fluorophore) และ 2) หน่วยตรวจจับ (receptor unit) หรือหน่วยรับรู้ (recognition unit) ดังรูปที่ 1.3 ซึ่งหน่วยตรวจจับที่มีความจำเพาะต่อไอออนมักถูกเรียกว่า ไอโอโนฟอร์ (ionophore) เมื่อมีไอออนของโลหะเข้ามายึดติดหรือเกิดปฏิกิริยากับบริเวณหน่วยรับ จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการเรืองแสงของหน่วยให้สัญญาณ ซึ่งสามารถเป็นไปในลักษณะการเพิ่มหรือลดความเข้มของสัญญาณ (turn-on และ turn-off) หรือเกิดการเปลี่ยนความยาวคลื่นของสัญญาณการเรืองแสง (ratiometric) ก็ได้⁹



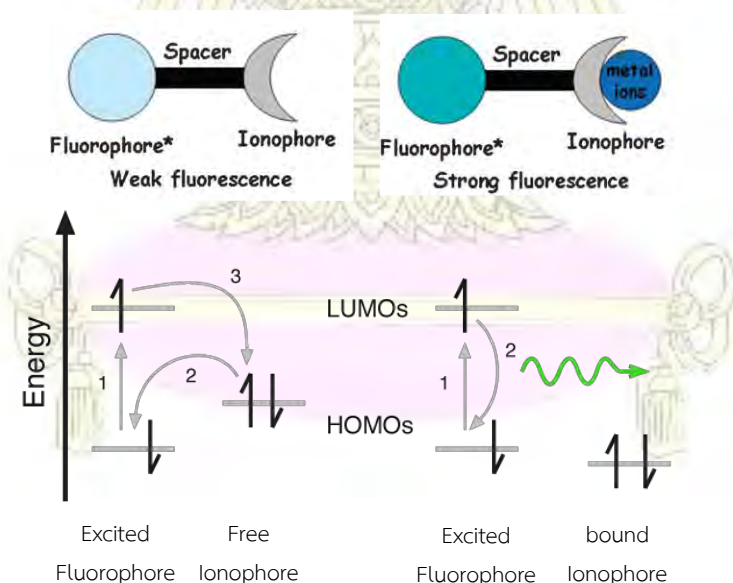
รูปที่ 1.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของเซนเซอร์เรืองแสง⁹

1.2.3 กลไกการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์

กลไกการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสารมีอยู่หลายรูปแบบ แต่กระบวนการที่นิยมนำไปใช้เพื่อออกแบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์จาก 1,8-แนพทาลิไมด์ ได้แก่ Photoinduced Electron Transfer (PET) และ Internal Charge Transfer (ICT)

1.2.3.1 Photoinduced Electron Transfer (PET)¹⁰

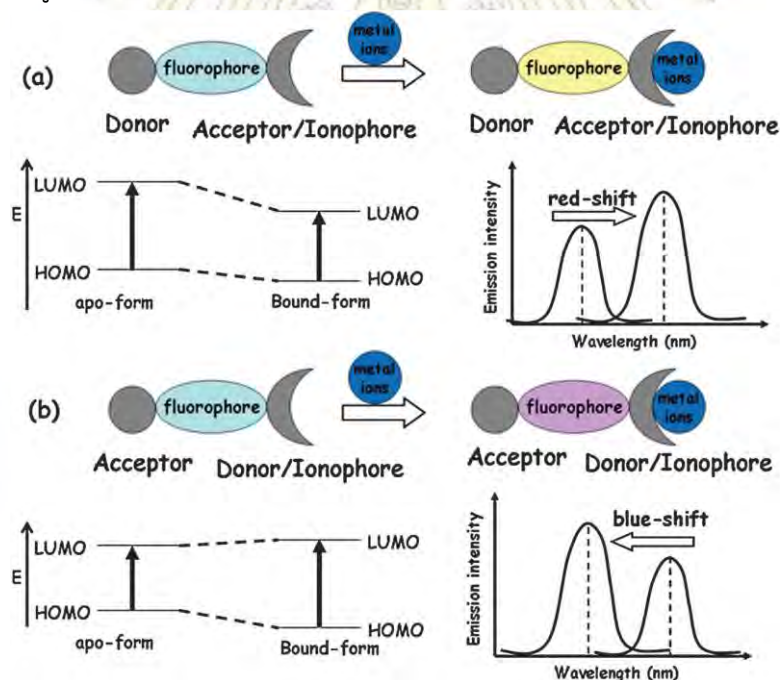
ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ส่วนไอออนฟออร์สำหรับแคตไอออนมักจะมึลักษณะเป็นหน่วยให้อิเล็กตรอน (electron donors) เมื่อฟลูออโรฟอร์ถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงาน HOMO จะย้ายไปอยู่ที่ระดับพลังงาน LUMO เกิดเป็น singly-occupied orbitals หากไอออนฟออร์อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมจะสามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนผ่านที่ว่าง (space) ไปยัง HOMO ของฟลูออโรฟอร์ที่สภาวะกระตุ้น จากนั้นอิเล็กตรอนที่อยู่ใน LUMO ของฟลูออโรฟอร์ที่สภาวะกระตุ้นจะถูกถ่ายเทไปยังไอออนฟออร์ กระบวนการทั้งหมดนี้จะเป็นการยับยั้งปรากฏการณ์ฟลูออเรสเซนซ์ จึงทำให้ไม่เห็นแสงฟลูออเรสเซนซ์ แต่ในกรณีที่มีไอออนที่สามารถเกิดการโคออร์ดิเนตกับไอออนฟออร์ได้ จะทำให้ไอออนฟออร์ไม่สามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังฟลูออโรฟอร์ที่สภาวะกระตุ้นได้ เนื่องจากระดับพลังงาน HOMO ของไอออนฟออร์ต่ำลงกว่าระดับพลังงาน HOMO ของฟลูออโรฟอร์ ทำให้กระบวนการข้างต้นถูกยับยั้ง การเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เนื่องจากการเกิดคีเลตกับไอออนโลหะอาจถูกเรียกว่า metal chelation enhanced fluorescence (MCEF)



รูปที่ 1.4 กลไกเซนเซอร์สำหรับไอออนโลหะที่ใช้กระบวนการ PET¹⁰

1.2.3.2 Internal Charge Transfer (ICT)¹¹

ในโมเลกุลที่สามารถเกิดกระบวนการ ICT ได้นั้นจะต้องมีหมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) และหมู่รับอิเล็กตรอน (electron withdrawing group) ซึ่งถูกเชื่อมด้วยระบบไพคอนจูเกต เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงหรือโฟตอน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนย้ายจากหมู่ให้ไปยังหมู่รับอิเล็กตรอนผ่านระบบคอนจูเกตเกิดเป็นโครงสร้างที่มีการแยกประจุบวกและลบอย่างชัดเจน ซึ่งหากโครงสร้างนี้มีเสถียรภาพดีจะทำให้เกิดเป็นระดับพลังงานใหม่ที่เรียกว่า ICT state ระดับพลังงานดังกล่าวนี้ต่ำกว่า locally excited state (LE) ดังนั้นการคายพลังงานส่วนสุดท้ายจาก ICT state กลับสู่สถานะพื้นจะให้ค่าสัญญาณที่ต่ำลงหรือมีค่าความยาวคลื่นที่มากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถออกแบบเซนเซอร์ โดยการเปลี่ยนแปลงความสามารถของการได้รับและการสูญเสียอิเล็กตรอนผ่านกระบวนการ ICT หากหมู่ให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลถูกใช้เป็นส่วนหนึ่งในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับไอออนโลหะ จะทำให้ความสามารถของการเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนลดลง ส่งผลให้ช่องว่างพลังงาน (energy gap) มากขึ้น ทำให้สัญญาณเกิดการเลื่อนไปทางสีน้ำเงิน (blue shift) แต่ในทางตรงกันข้าม หากหมู่รับอิเล็กตรอนของโมเลกุลถูกใช้สำหรับการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับไอออนโลหะ จะทำให้ช่องว่างพลังงานลดลง สัญญาณจึงเกิดการเลื่อนไปทางสีแดง (red shift) ดังรูปที่ 1.5

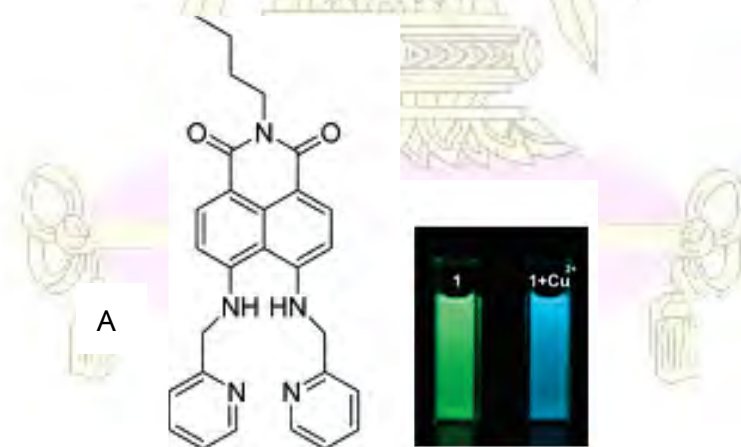


รูปที่ 1.5 กลไกเซนเซอร์สำหรับไอออนโลหะที่ใช้กระบวนการ ICT¹¹

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

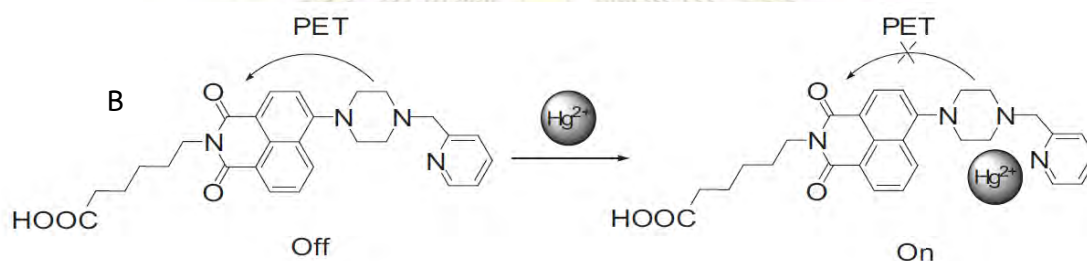
อนุพันธ์ของแนพทาลิไมด์มีประโยชน์อย่างมากในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นหน่วยให้สัญญาณในเซนเซอร์ เนื่องจากมีคุณสมบัติในการให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ความเข้มสูง และมีเสถียรภาพเชิงแสงและความร้อนที่ดี อีกทั้งยังสามารถดัดแปลงโครงสร้างหรือสังเคราะห์อนุพันธ์ของแนพทาลิไมด์ที่มีความหลากหลายได้ง่ายด้วยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (nucleophilic aromatic substitution)

จากการค้นคว้าในฐานข้อมูลทางวิชาการ พบว่ามีการนำอนุพันธ์ของแนพทาลิไมด์ไปใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณของไอออนโลหะอยู่เป็นจำนวนมาก ดังจะเห็นได้จากงานวิจัยในปี 2004 Xu และคณะ¹² ได้สังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสง **A** (รูปที่ 1.6) ที่มีหน่วยให้สัญญาณเป็นแนพทาลิไมด์ โดยที่ตำแหน่งไนโตรเจนอะตอมจะเป็นหมู่บอร์มิล (n-butyl) และมีส่วนไอโอโนฟอร์เป็นหมู่ พิคอลิลเอมีน (picolylamine) อยู่บนคาร์บอนตำแหน่งที่ 4 และ 5 บนวงแนพทาลิไมด์ เมื่อนำไปศึกษาในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำพบว่าสารดังกล่าวให้สัญญาณการเรืองแสงสีเขียวที่ความยาวคลื่น 525 นาโนเมตรเมื่อได้รับการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 451 นาโนเมตร เซนเซอร์ **A** นี้จะเกิดการเปลี่ยนสีได้ในสถานะที่มีไอออน Cu^{2+} โดยจะให้การเรืองแสงสีฟ้าที่ความยาวคลื่น 475 นาโนเมตร สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อไอออน Cu^{2+} เข้าจับกับไอโอโนฟอร์จะไปลดความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของหมู่อะมิโนทั้งสองหมู่บนวงแนพทาลิไมด์ เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวบนอะตอมไนโตรเจนถูกนำไปใช้ในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับไอออน Cu^{2+} แทน ส่งผลให้กระบวนการ ICT จากหมู่อะมิโนไปสู่หมู่คาร์บอนิลเกิดได้น้อยลง สัญญาณที่คายออกมาจึงเกิดการเลื่อนไปทางสีน้ำเงิน



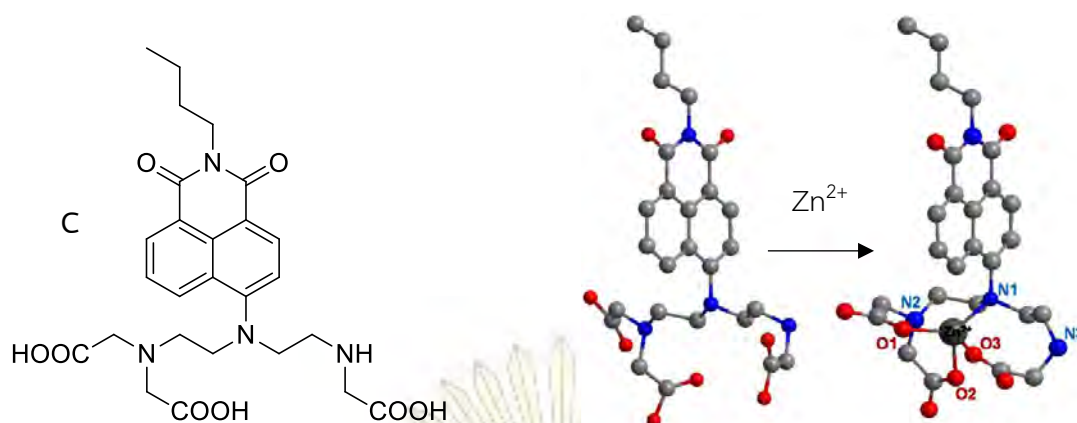
รูปที่ 1.6 แสดงโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ **A**¹²

ในปี 2011 Li และคณะ¹³ ได้สังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสง B ที่มีหน่วยให้สัญญาณเป็น แนนพธาลิไมด์ โดยที่ตำแหน่งเอ็นจะเป็นหมู่เฮกซาโนอิกแอซิด (hexanoic acid) เพื่อเพิ่มความสามารถ ในการละลายน้ำให้กับโมเลกุล และมีส่วนไอโอโนฟोरเป็น 4-พิโคลิลพิเพอราซีน (4-picolyl piperazine) ดังรูปที่ 1.7 ผู้วิจัยรายงานว่าเซนเซอร์ B จะให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความเข้มต่ำที่ ความยาวคลื่น 529 นาโนเมตร เนื่องจากการเกิดกระบวนการ PET จากอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวของ อะตอมไนโตรเจนที่ตำแหน่งอะลิฟาติกเอมีนไปยังแนนพธาลิไมด์ แต่สามารถเกิดการเพิ่มขึ้นของ สัญญาณ (turn-on) ได้อย่างจำเพาะเมื่อมีการเติมไอออน Hg^{2+} โดยคาดว่ากลไกการเพิ่มขึ้นของ สัญญาณเกิดจากการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง B และไอออน Hg^{2+} ในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งสามารถยืนยัน ได้ด้วยเทคนิค Job's plot และอิเล็กโทรสเปรย์ไอออนไนเซชันแมสสเปกโตรเมทรี (electrospray ionization mass spectrometry) ส่งผลให้กระบวนการ PET ถูกยับยั้งลง เพราะอิเล็กตรอนบน อะตอมไนโตรเจนถูกนำไปใช้ในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับไอออน Hg^{2+} แทน สารเชิงซ้อนระหว่าง B และไอออน Hg^{2+} จึงเกิดการคายพลังงานแสงเมื่อได้รับการกระตุ้น



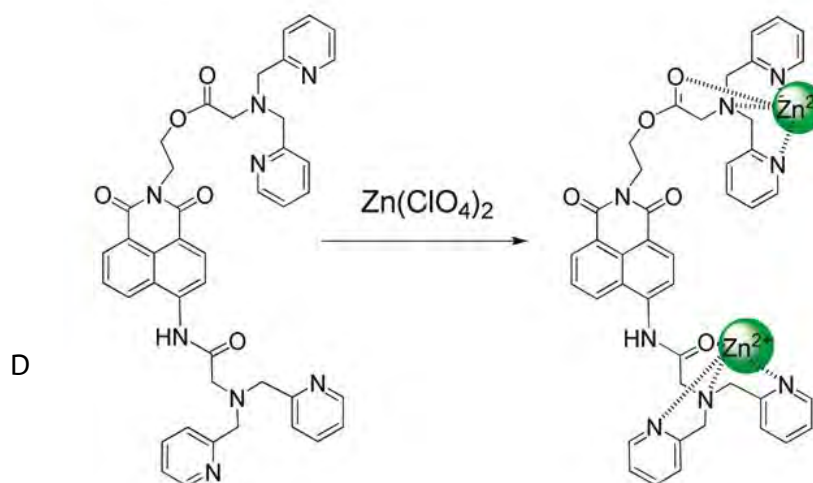
รูปที่ 1.7 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ B และ Hg^{2+} ¹³

ในปี 2011 Lee และคณะ¹⁴ ได้สังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสง C ที่มีหน่วยให้สัญญาณเป็น แนนพธาลิไมด์ โดยที่ตำแหน่งเอ็นเป็นหมู่นอร์มอลบิวทิล (n-butyl) และมีส่วนไอโอโนฟोरเป็น โพลีอะมิโนคาร์บอกซิเลต (polyamino carboxylates) ดังรูปที่ 1.8 ผู้วิจัยรายงานว่าเซนเซอร์ C นี้จะ สามารถเกิดการเพิ่มขึ้นของสัญญาณ (turn-on) ได้อย่างจำเพาะเมื่อมีการเติมไอออน Zn^{2+} ใน ตัวทำละลายที่เป็นน้ำ โดยให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 447 นาโนเมตร เมื่อได้รับ การกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 346 นาโนเมตร โดยคาดว่ากลไกการเพิ่มขึ้นของสัญญาณเกิดจากการเกิดสาร เชิงซ้อนระหว่าง C และไอออน Zn^{2+} ในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยการทำเทคนิค Jobs' plot ส่งผลให้เกิดการยับยั้งกระบวนการ PET จากอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวของอะตอมไนโตรเจน ที่ตำแหน่งอะลิฟาติกเอมีนไปยังแนนพธาลิไมด์ เพราะอิเล็กตรอนส่วนนี้ถูกนำไปใช้ในการเกิดพันธะ โคออร์ดิเนตกับไอออน Zn^{2+} แทน สารเชิงซ้อนระหว่าง C และไอออน Zn^{2+} จึงเกิดการคายพลังงาน แสงเมื่อได้รับการกระตุ้น



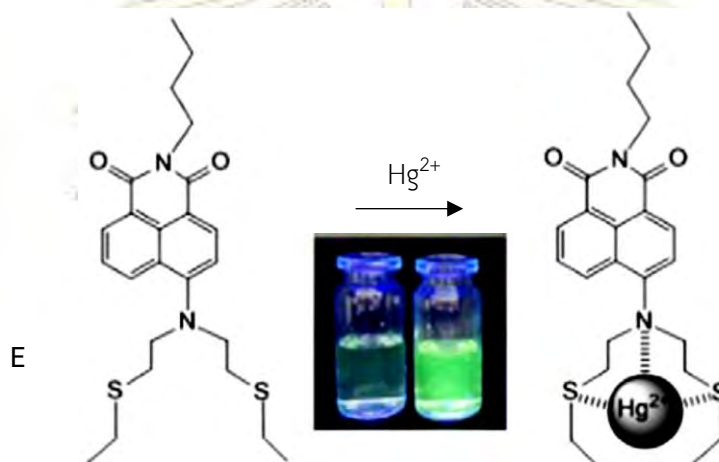
รูปที่ 1.8 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ C และ Zn²⁺ 14

ในปี 2011 Zhang และคณะ¹⁵ ได้สังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสง D ที่มีหน่วยให้สัญญาณเป็นแนพทาลิไมด์และมีส่วนไอโอโนฟอร์เป็นได-(2-พิโคลิล)เอมีน (di-(2-picoly)amine) ดังรูปที่ 1.9 ผู้วิจัยรายงานว่าสาร D นั้นมีสัญญาณการเรืองแสงที่น้อยมาก เนื่องจากเกิดกระบวนการ PET ระหว่างหน่วยไดพิโคลิลเอมีนกับแนพทาลิไมด์ และยังพบว่าสาร D นี้สามารถใช้เป็น turn-on sensor ที่มีความจำเพาะต่อไอออน Zn²⁺ ในตัวทำละลายผสมระหว่างแอสिटโรไนโตรลและน้ำ โดยให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 476 นาโนเมตรเมื่อได้รับการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 372 นาโนเมตร สารเชิงซ้อนระหว่าง D และ Zn²⁺ เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1:2 ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค Jobs' plot โดยคาดว่ากลไกการเพิ่มขึ้นของสัญญาณเกิดจากการยับยั้งกระบวนการ PET หลังเกิดการคีเลทระหว่างหมู่พิโคลิลกับไอออน Zn²⁺



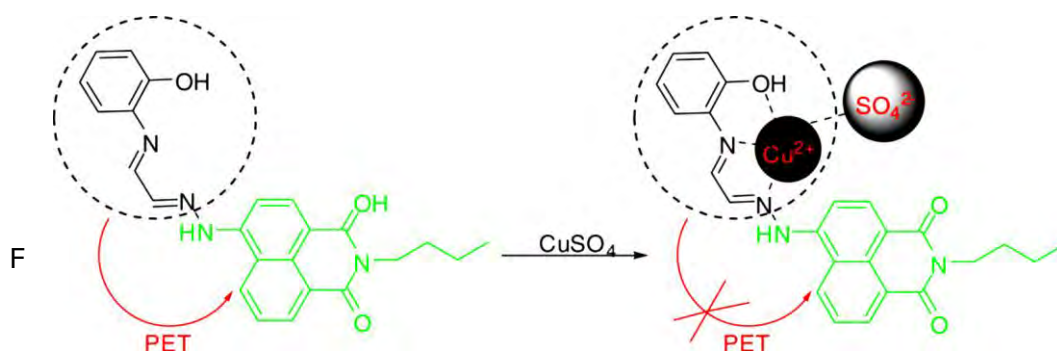
รูปที่ 1.9 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ D และ Zn²⁺ 15

ในปี 2012 Zhang และคณะ¹⁶ ได้สังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสง E ที่มีหน่วยให้สัญญาณเป็นแนพทาลิไมด์โดยที่ตำแหน่งเอ็นเป็นหมู่นอร์มอลบิวทิล (n-butyl) และมีส่วนไอโอโนฟอร์เป็นบิส[2-(เอทิลไธโอ)เอทิล]อะมิโน (bis[2-(ethylthio)ethyl]amino) ดังรูปที่ 1.10 ผู้วิจัยรายงานว่าสาร E นั้นให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่น้อยมากที่ความยาวคลื่น 530 นาโนเมตร เมื่อได้รับการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 436 นาโนเมตร เนื่องจากการเกิดกระบวนการ PET จากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวบนอะตอมซัลเฟอร์ไปสู่แนพทาลิไมด์ และยังพบว่าสาร E นี้สามารถใช้เป็น turn-on sensor ที่มีความจำเพาะต่อไอออน Hg^{2+} ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ โดยคาดว่ากลไกการเพิ่มของสัญญาณเกิดจากการยับยั้งกระบวนการ PET เมื่อมีการคีเลทกับไอออน Hg^{2+} ที่อะตอมซัลเฟอร์ สารเชิงซ้อนระหว่าง E และ Hg^{2+} เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค Jobs' plot และ ^1H-NMR หลัง



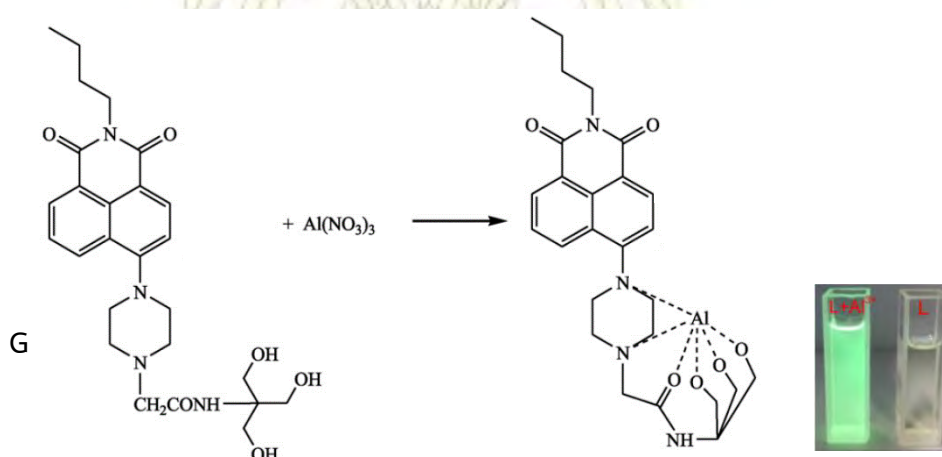
รูปที่ 1.10 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ E และ Hg^{2+} ¹⁶

ในปี 2012 Chen และคณะ¹⁷ ได้สังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสง F ที่มีหน่วยให้สัญญาณเป็นแนพทาลิไมด์โดยที่ตำแหน่งเอ็นเป็นหมู่นอร์มอลบิวทิล (n-butyl) และมีส่วนไอโอโนฟอร์เป็นชิฟเบส (Schiff base) เชื่อมอยู่กับหมู่ออร์โธ-อะมิโนฟีนอล (o-aminophenol) ดังรูปที่ 1.11 ผู้วิจัยรายงานว่าเซนเซอร์ F จะสามารถเกิดการเพิ่มขึ้นของสัญญาณ (turn-on) ได้อย่างจำเพาะเมื่อมีการเติมไอออน Cu^{2+} ในตัวทำละลายผสมระหว่างแอสिटโรไนโตรลและน้ำ โดยให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 519 นาโนเมตร เมื่อได้รับการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 455 นาโนเมตร โดยคาดว่ากลไกการเพิ่มขึ้นของสัญญาณเกิดจากการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง F และไอออน Cu^{2+} ในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค Jobs' plot ส่งผลให้เกิดการยับยั้งกระบวนการ PET จากลิแกนด์ชิฟเบสที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นไปยังแนพทาลิไมด์ สารเชิงซ้อนระหว่าง F และไอออน Cu^{2+} จึงเกิดการคายพลังงานแสงเมื่อได้รับการกระตุ้น



รูปที่ 1.11 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ F และ Hg^{2+} ¹⁷

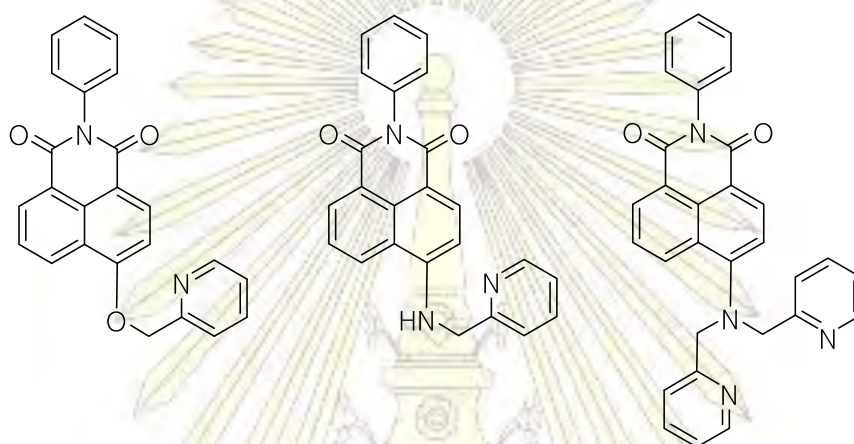
ในปี 2016 Kang และคณะ¹⁸ ได้สังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสง G ที่มีหน่วยให้สัญญาณเป็นแนพทาลิไมด์ และมีส่วนไอโอโนเฟอร์เป็นพิเพอราซีน (piperazine) เชื่อมกับ 2-อะมิโน-2-(ไฮดรอกซีเมทิล)โพรเพน-1,3-ไดออล (2-amino-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol) ดังรูปที่ 1.12 พบว่าเซนเซอร์ G จะสามารถเกิดการเพิ่มขึ้นของสัญญาณ (turn-on) ได้อย่างจำเพาะเมื่อมีการเติมไอออน Al^{3+} ในตัวทำละลายเมทานอล โดยให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 529 นาโนเมตร เมื่อได้รับการกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร คาดว่ากลไกการเพิ่มขึ้นของสัญญาณเกิดจากการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง G และไอออน Al^{3+} แบบเฮกซะโคออร์ดิเนชันในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค Jobs' plot และ ^1H-NMR ส่งผลให้อิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวบนอะตอมไนโตรเจนที่ตำแหน่งอะลิฟาติกเอมีนไม่สามารถเกิดกระบวนการ PET ไปสู่แนพทาลิไมด์ได้สารเชิงซ้อนระหว่าง G และ Al^{3+} นี้จึงเกิดการคายพลังงานแสงเมื่อได้รับการกระตุ้น



รูปที่ 1.12 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ของเซนเซอร์ G และ Hg^{2+} ¹⁸

1.4 จุดประสงค์ของโครงการ

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องข้างต้นจะพบว่า โครงสร้างส่วนไอโอโนฟอร์ของเซนเซอร์มีผลต่อความจำเพาะในการตรวจวัดไอออนโลหะที่ต่างชนิดกัน และยังส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ในรูปแบบที่แตกต่างกันด้วย ในงานวิจัยนี้จึงสนใจการสังเคราะห์เซนเซอร์เรืองแสงที่มีโครงสร้างหลักเป็นเอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ที่มีส่วนไอโอโนฟอร์เป็นโครงสร้างชนิดใหม่ ดังรูปที่ 1.13 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงแสงของแนพทาลิไมด์ที่มีชนิดอะตอมแทนที่ที่ต่างกันที่ตำแหน่งที่ 4 ได้แก่ ออกซิเจนและไนโตรเจน และเปรียบเทียบผลของจำนวนอะตอมไนโตรเจนที่มีต่อประสิทธิภาพในการตรวจวัดและชนิดของไอออนของโลหะที่ตรวจวัดได้



รูปที่ 1.13 แสดงลักษณะโครงสร้างของสารเป้าหมาย 3 ชนิด

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี

อุปกรณ์

1. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Varian Mercury 400 MHz NMR)
2. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Bruker 101 MHz NMR)
3. เครื่องวัดแสงฟลูออเรสเซนซ์ (Agilent Cary Eclipse spectrofluorometer)
4. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (HP 8453 UV-Vis spectrophotometer)
5. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (Büchi Rotavapor R-100)
6. เครื่องปั๊มสุญญากาศ (Büchi Vacuum Pump V-700)
7. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo ML204)
8. หลอดแบล็คไลท์ 365 นาโนเมตร
9. หลอดไฟยูวี 254 นาโนเมตร
10. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Digital WiseStir MSH-20D Hotplate Stirrer)
11. แผ่น TLC silica gel 60 F₂₅₄ aluminium Merck

สารเคมี

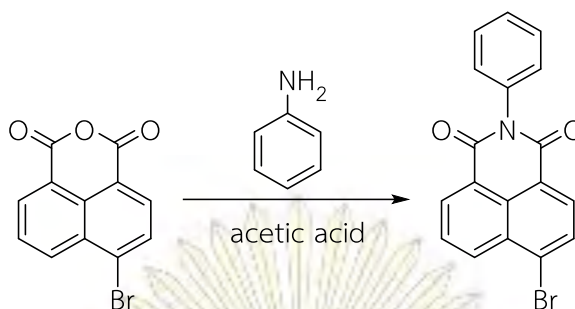
- | | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 1. 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride | 14. Methanol |
| 2. Aniline | 15. Tetrahydrofuran |
| 3. Picolylchloride hydrogenchloride | 16. Acetonitrile |
| 4. Picolyl amine | 17. Ethanol |
| 5. Di-(2-picolyl)amine | 18. Pyridine |
| 6. 4-chloro-7-nitrobenzofurazan | 19. Silica gel |
| 7. Triethylamine | 20. Chloroform-d |
| 8. Acetic acid | 21. Cesium carbonate |
| 9. Dimethyl formamide | 22. Sodium hydroxide |
| 10. Dimethyl sulfoxide | 23. Sodium hydride |
| 11. Dichloromethane | 24. Potassium hydroxide |
| 12. Ethyl acetate | 25. Potassium carbonate |
| 13. Hexane | 26. Potassium acetate |

27. Sodium sulfate
28. Sodium chloride
29. Sulfuric acid
30. Copper(II) nitrate
31. Aluminium nitrate
32. Iron(II) acetate
33. Iron(III) nitrate
34. Chromium(II) nitrate
35. Nickel(II) nitrate
36. Mercury(II) chloride
37. Cadmium(II) nitrate
38. Lead(II) nitrate
39. Aluminium nitrate
40. Bismuth(III) nitrate
41. Silver nitrate
42. Gold(I) Nitrate
43. Cobalt (II) nitrate
44. Lithium nitrate
45. Sodium nitrate
46. Potassium nitrate
47. Magnesium nitrate
48. Barium nitrate



2.2 วิธีการสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์

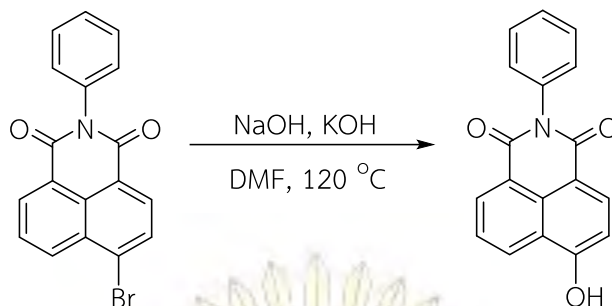
2.2.1 4-โบรมอ-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาลิไมด์ (1)



แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1

นำ 4-โบรมอ-1,8-แนพธาลิกแอนไฮไดรด์ (5.14 กรัม, 18.8 มิลลิโมล) มาละลายในกรด-แอสติก (50 มิลลิลิตร) จากนั้นเติมอะนิลีน (2.60 มิลลิลิตร, 1.5 มิลลิโมล) แล้วทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนจนรีฟลักซ์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จนสารละลายผสมมีความใส จากนั้นตั้งทิ้งให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง ทำการหยุดปฏิกิริยาโดยเทสารละลายผสมลงในน้ำเย็น แล้วกรองตะกอนที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ หลังจากล้างตะกอนด้วยน้ำเย็นและทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 1 คืน แล้วจึงนำมาผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์โดยใช้ตัวทำละลายเป็น เฮกเซนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 1:3 โดยปริมาตร จะได้สาร 1 (5.95 กรัม, 91%) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.71 (dd, $J = 7.3, 1.0$ Hz, 1H), 8.64 (dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1H), 8.46 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.90 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H) ข้อมูลนี้สอดคล้องกับผลที่เคยมีผู้รายงานไว้¹⁹

2.2.2 4-ไฮดรอกซี-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาลิไมด์ (2)

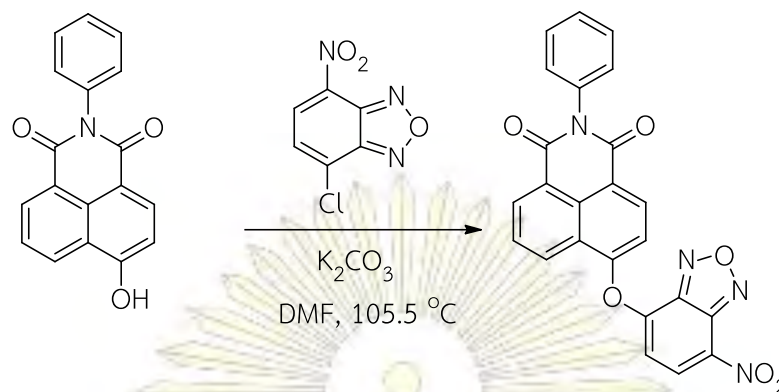


แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2

นำ **1** (1.20 กรัม, 3.41 มิลลิโมล) มาละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (10 มิลลิลิตร) จากนั้นเติม โซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.70 กรัม, 17.05 มิลลิโมล) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (1.00 กรัม, 17.05 มิลลิโมล) สารผสมถูกนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเฮกเซนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 1:3 ปริมาตร พบว่าจุดของสารตั้งต้นที่เรียงภายใต้หลอดยูวีหายไป แต่ปรากฏจุดสว่างสีเหลืองที่เรียงแสงภายใต้หลอดแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) แทน นำของผสมมาเติมน้ำและสกัดด้วยเอทิลอะซิเตท จำนวน 3 ครั้ง ครั้งละ 15 มิลลิลิตร ชั้นอินทรีย์ถูกทำให้ปราศจากน้ำด้วยโซเดียมซัลเฟต และถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับและใช้ตัวทำละลายเช่นเดียวกับการทำ TLC สารที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนจะได้สาร **2** (0.81 กรัม, 82%) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.61 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.70 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H)

2.2.3 4-[(7-ไนโตรเบนโซฟิวราซาน-4-อิล)ออกซี]-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลีไมด์ (3)

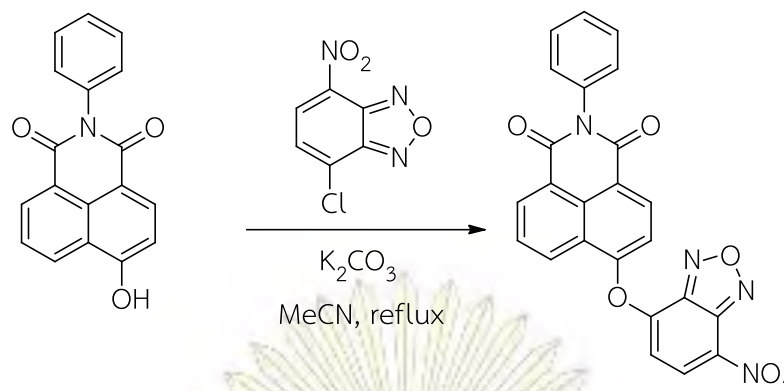
วิธีที่ 1



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 1

นำ 2 (0.11 กรัม, 0.37 มิลลิโมล) มาละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (3 มิลลิลิตร) จากนั้นเติม 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟิวราซาน (0.15 กรัม, 0.75 มิลลิโมล) และ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.19 กรัม, 1.4 มิลลิโมล) ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 105.5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเฮกเซน และเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 1:2 โดยปริมาตร พบว่าจุดของ 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟิวราซานที่ เรืองแสงสีม่วงภายใต้หลอดยูวีหายไป แต่ยังไม่ปรากฏจุดสีเหลืองที่ของสารตั้งต้น 2 โดยไม่มีจุดใหม่ ปรากฏขึ้น จึงตั้งสมมติฐานว่า 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟิวราซาน อาจเกิดการสลายตัวได้เองขณะตั้ง ปฏิกิริยา จึงทดสอบโดยการนำ 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟิวราซาน มาละลายในเอทิลอะซิเตทและตั้ง ทิ้งไว้ในอากาศเป็นเวลา 1 วัน พบว่า 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟิวราซานเกิดการสลายตัวจริง จากการ ตรวจสอบด้วยเทคนิค TLC

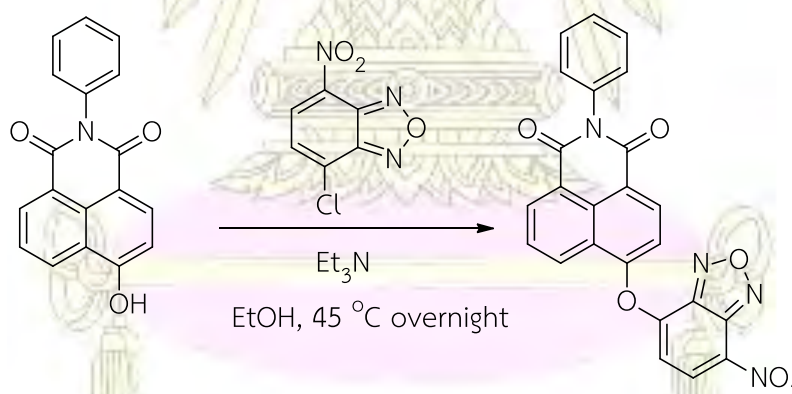
วิธีที่ 2



แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 2

นำ 2 (0.11 กรัม, 0.37 มิลลิโมล) มาละลายในอะซิโตนไนไตรล์ (3 มิลลิลิตร) จากนั้นเติม 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซไดอะโซล (0.14 กรัม, 0.70 มิลลิโมล) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.32 กรัม, 2.28 มิลลิโมล) สารผสมถูกนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนจนรีฟลักซ์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเฮกเซนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 1:2 โดยปริมาตร พบว่าจุดของ 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซไดอะโซลที่เรืองแสงสีม่วงภายใต้หลอดยูวีหายไป แต่ปรากฏจุดสีเหลืองที่เป็นของสารตั้งต้น 2 เช่นเดิม จึงไม่ได้นำมาผ่านกระบวนการทำให้สารบริสุทธิ์

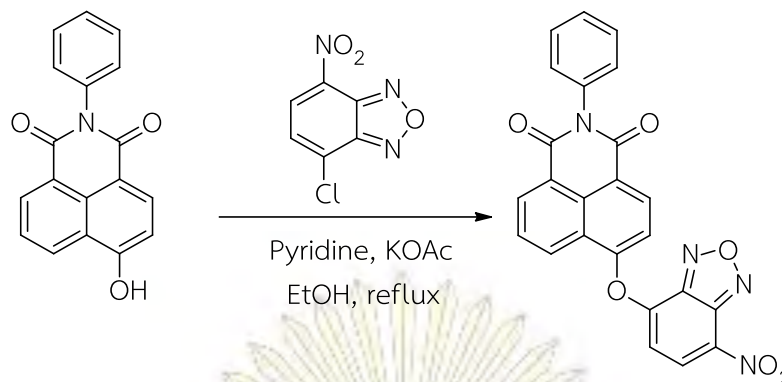
วิธีที่ 3



แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 3

นำ 2 (0.10 กรัม, 0.36 มิลลิโมล) และไตรเอทิลามีน (2 มิลลิลิตร) มาละลายในเอทานอล (1 มิลลิลิตร) จากนั้นเติม 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซไดอะโซล (0.14 กรัม, 0.72 มิลลิโมล) สารผสมถูกนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับวิธีที่ 2 พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยา

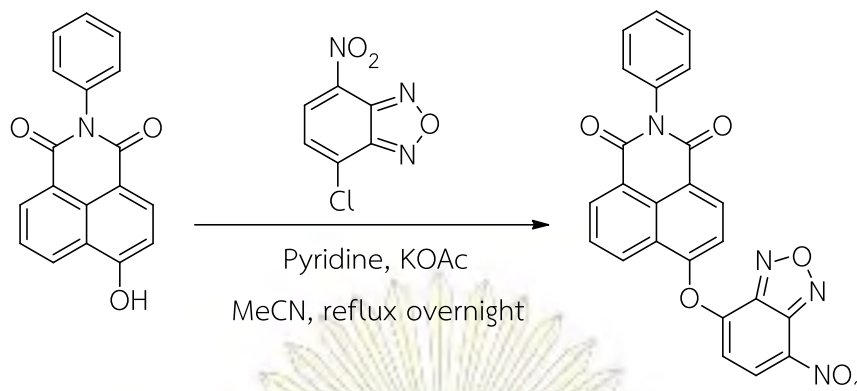
วิธีที่ 4



แผนภาพที่ 2.6 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 4

นำ 2 (0.29 กรัม, 1.00 มิลลิโมล) มาละลายในเอทานอล (8 มิลลิลิตร) จากนั้นเติมพีริดีน (0.5 มิลลิลิตร, 6.21 มิลลิโมล) โปแทสเซียมอะซิเตท (0.15 กรัม, 1.5 มิลลิโมล) และ 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟีวราซาน (0.41 กรัม, 2.03 มิลลิโมล) แล้วนำไปกวนด้วยอ่างแม่เหล็กและให้ความร้อนจนรีฟลักซ์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเฮกเซนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 1:2 โดยปริมาตร พบจุดใหม่ลักษณะสีเหลืองที่เรืองแสงภายใต้หลอดแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) คาดว่าเป็นสารผลิตภัณฑ์ นำของผสมมาสกัดพีริดีนออกด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์และเอทิลอะซิเตท ชั้นอินทรีย์ถูกทำให้ปราศจากน้ำด้วยโซเดียมซัลเฟต และทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างเฮกเซนและไดคลอโรมีเทน ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร จากนั้นจึงเพิ่มซ้ำของตัวทำละลายละลายโดยใช้เฮกเซนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร สารที่ได้จากการทำคอลัมน์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ ได้ของแข็งสีส้ม แต่เมื่อนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าพีคของสารที่ปรากฏไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ แต่เป็นสารที่เกิดจาก 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟีวราซาน ทำปฏิกิริยากับเอทานอลแทน

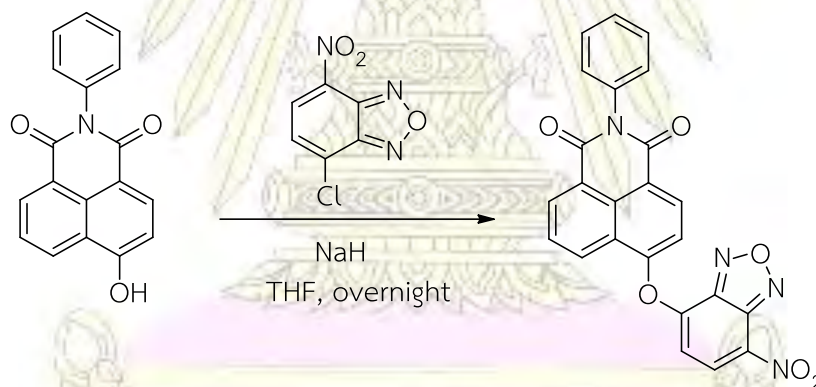
วิธีที่ 5



แผนภาพที่ 2.7 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 5

นำ 2 (0.32 กรัม, 1.10 มิลลิโมล) มาละลายในอะซิโตนไทรล (10 มิลลิลิตร) จากนั้นเติมพีริดีน (0.50 มิลลิลิตร, 6.21 มิลลิโมล) และโพแทสเซียมอะซิเตท (0.33 กรัม, 3.36 มิลลิโมล) จากนั้นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที แล้วเติม 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟิวราซาน (0.46 กรัม, 5.82 มิลลิโมล) ให้ความร้อนจนรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับวิธีที่ 2 พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยา

วิธีที่ 6

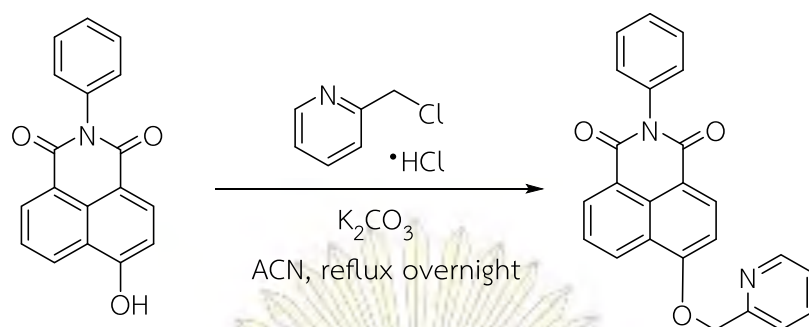


แผนภาพที่ 2.8 แสดงการสังเคราะห์สาร 3 วิธีที่ 6

นำ 2 (0.20 กรัม, 0.69 มิลลิโมล) มาละลายในเตตระไฮโดรฟูแรน (6 มิลลิลิตร) นำสารผสมแช่ในอ่างน้ำแข็ง จากนั้นเติมโซเดียมไฮไดรด์ (0.14 กรัม, 3.75 มิลลิโมล) ในสถานะที่เป็นบรรยากาศไนโตรเจน สารผสมถูกนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสจนถึงอุณหภูมิห้อง ได้ของเหลวสีน้ำตาล จากนั้นจึงเติม 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟิวราซาน (0.28 กรัม, 1.38 มิลลิโมล) ของเหลวกลายเป็นสีเขียวเข้ม กวนสารผสมด้วยแท่งแม่เหล็กต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้สารผสมสีดำ ทำการตรวจสอบการเกิดเช่นเดียวกับวิธีที่ 2 พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยา

2.2.4 4-(2-พีริดีนิลเมทอกซี)-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาลิไมด์ (4)

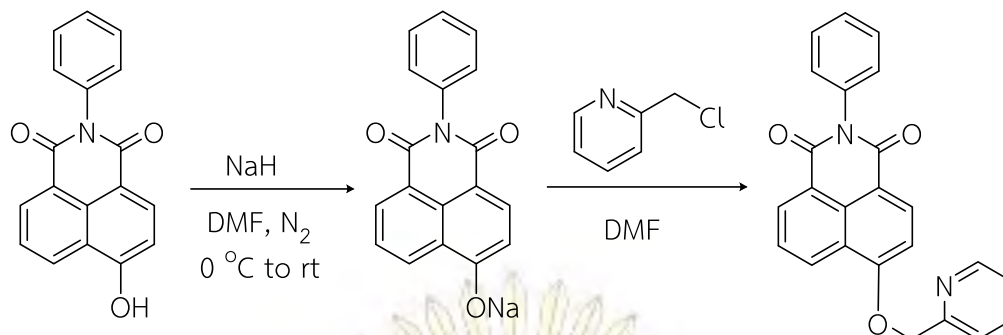
วิธีที่ 1



แผนภาพที่ 2.9 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 1

นำฟิโคลิดคลอไรด์ไฮโดรเจนคลอไรด์ (0.16 กรัม, 0.96 มิลลิโมล) มาละลายในอะซิโตนไตรรล์ (4 มิลลิลิตร) จากนั้นเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.24 กรัม, 1.43 มิลลิโมล) กวนสารผสมเป็นเวลา 20 นาทีเพื่อทำการกำจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกก่อน จากนั้นจึงเติม 2 (0.10 กรัม, 0.35 มิลลิโมล) แล้วกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนจนรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเฮกเซนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 1:2 โดยปริมาตร พบจุดของสารตั้งต้นเหลืออยู่ทั้งคู่และไม่มีจุดของสารชนิดใหม่เกิดขึ้น

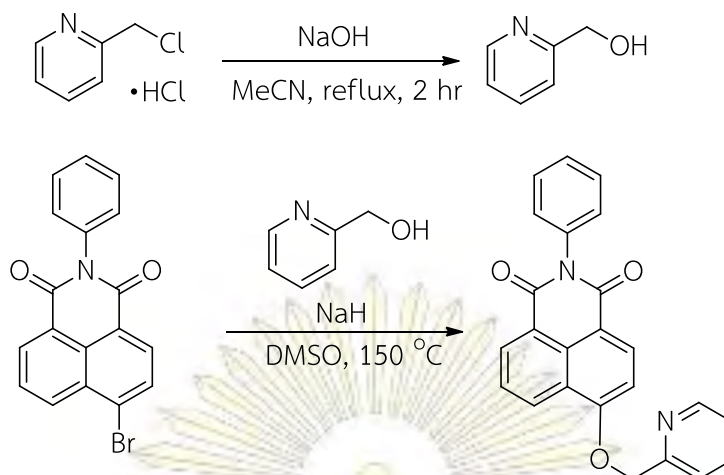
วิธีที่ 2



แผนภาพที่ 2.10 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 2

นำ 2 (0.12 กรัม, 0.40 มิลลิโมล) มาละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (5 มิลลิลิตร) ในบรรยากาศที่เป็นแก๊สไนโตรเจน และตั้งปฏิกิริยาในอ่างน้ำแข็ง จากนั้นเติมโซเดียมไฮไดรด์ (0.12 กรัม, 2.00 มิลลิโมล) กวนสารผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนถึงอุณหภูมิห้องได้ของผสมสีแดง จากนั้นเติมพิโคลิลคลอไรด์ไฮโดรเจนคลอไรด์ (0.65 กรัม, 3.93 มิลลิโมล) ที่ทำการสกัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกแล้ว สารผสมถูกนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเฮกเซนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 1:3 พบจุดใหม่สีเหลืองที่เรืองภายใต้แสงแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) และภายใต้ยูวีเป็นสีชมพูม่วง ซึ่งคาดว่าเป็นสารผลิตภัณฑ์สารผสมที่ได้ถูกทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ตัวทำละลายเป็นเอทิลอะซิเตท สารที่ได้จากการทำคอลัมน์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน เมื่อนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าได้เป็นของผสมหลายชนิดแต่ไม่พบสัญญาณของสารเป้าหมาย

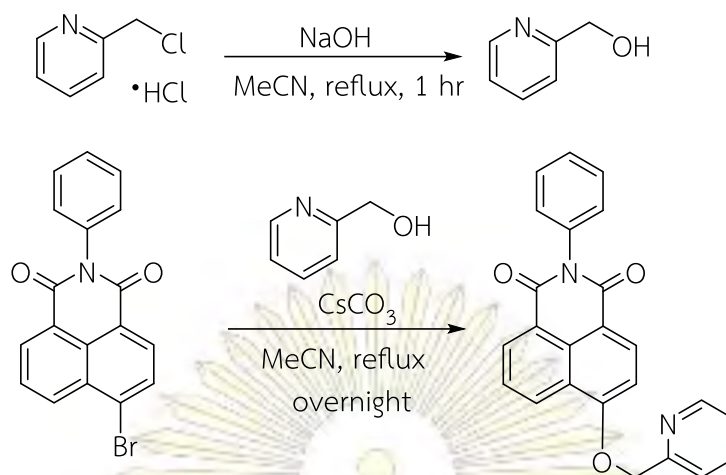
วิธีที่ 3



แผนภาพที่ 2.11 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 3

นำพิโคลิลคลอไรด์ไฮโดรเจนคลอไรด์ (0.64 กรัม, 3.90 มิลลิโมล) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1.62 กรัม, 40.50 มิลลิโมล) มาละลายในอะซิโตนไทรล 10 มิลลิลิตร ตั้งปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และให้ความร้อนจนเกิดการฟลักซ์ ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยการทำ TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเฮกเซนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารชนิดใหม่ที่มีขั้วสูงขึ้น โดยคาดว่าสารชนิดนี้คือพิโคลิลแอลกอฮอล์ นำของผสมมาสกัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ออกด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์และเอทิลอะซิเตท ชั้นอินทรีย์ถูกทำให้ปราศจากน้ำด้วยโซเดียมซัลเฟต และทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน นำสารที่ได้มาทำปฏิกิริยาต่อในขั้นที่ 2 โดยการเติมโซเดียมไฮโดรด์ (0.44 กรัม, 18.33 มิลลิโมล) ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม 1 (0.21 กรัม, 0.60 มิลลิโมล) ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน จากการทำเทคนิค TLC พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารผสมจำนวนมาก ประมาณ 8 ชนิด ทำการสกัดด้วยเอทิลอะซิเตทและน้ำ ส่วนของชั้นอินทรีย์ถูกนำมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อทำให้ปราศจากน้ำก่อนนำไปทำให้แห้งด้วยกระบวนการระเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีที่แบบคอลัมน์มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ สารที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน แต่เมื่อตรวจสอบด้วย $^1\text{H-NMR}$ แล้วไม่เห็นสัญญาณของสารเป้าหมายของสารที่ต้องการ

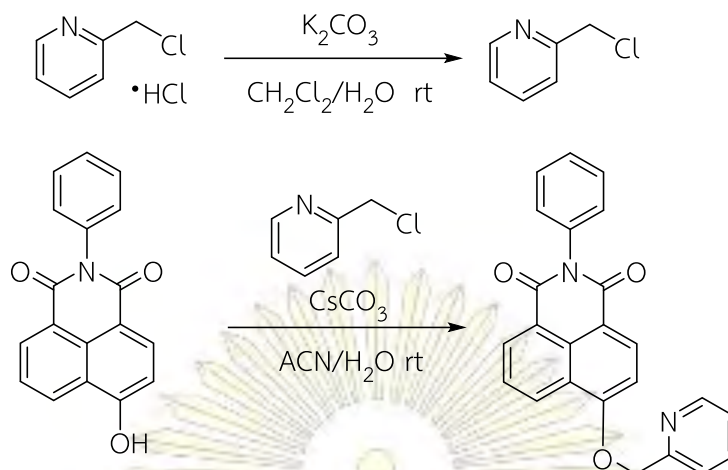
วิธีที่ 4



แผนภาพที่ 2.12 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 4

นำพิโคลิลคลอไรด์ไฮโดรเจนคลอไรด์ (0.93 กรัม, 5.67 มิลลิโมล) มาละลายในอะซิโตนไตรล (10 มิลลิลิตร) และเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1.19 กรัม, 29.75 มิลลิโมล) ตั้งปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาและทำการสกัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ออกด้วยวิธีเช่นเดียวกับวิธีที่ 3 จากนั้นนำมาเติมซีเซียมคาร์บอเนต (2.01 กรัม, 6.26 มิลลิโมล) และใช้ตัวทำละลายเป็นอะซิโตนไตรล (5 มิลลิลิตร) จากนั้นเติม 1 (0.23 กรัม, 0.65 มิลลิโมล) ตั้งปฏิกิริยาจนรีฟลักซ์เป็นเวลาหนึ่งคืน ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 4:1 โดยปริมาตร พบจุดของสารใหม่ที่เรืองแสงสีน้ำเงินภายใต้หลอดไฟแบล็คไลต์ (365 นาโนเมตร) จากนั้นนำสารผสมที่ได้มาทำการสกัดในเอทิลอะซิเตทและน้ำ เก็บส่วนของชั้นอินทรีย์มาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อให้ปราศจากน้ำก่อนนำไปทำให้แห้งด้วยกระบวนการระเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทนเพื่อไล่สารตั้งต้นออกให้หมดก่อนแล้วจึงตามด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 5:1 โดยปริมาตร ได้ของแข็งสีขาว จากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์มาพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹H-NMR และ ¹³C-NMR พบว่าสารที่ได้ไม่ใช่สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

วิธีที่ 5

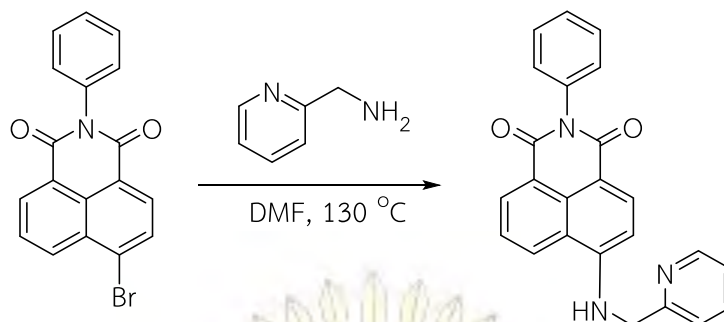


แผนภาพที่ 2.13 แสดงการสังเคราะห์สาร 4 วิธีที่ 5

ขั้นแรกทำการสกัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจาก 2-พิโคลิลคลอไรด์ โดยละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.72 กรัม, 5.23 มิลลิโมล) ในชั้นน้ำ ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กให้ละลายจนหมด จากนั้นเติมไดคลอโรมีเทน ประมาณ 1 มิลลิลิตร ตามด้วย 2-พิโคลิลคลอไรด์ไฮโดรเจนคลอไรด์ (0.49 กรัม, 3.01 มิลลิโมล) ทำการกวนจนไม่เกิดฟองแก๊ส จะได้ 2-พิโคลิลคลอไรด์ในชั้นไดคลอโรมีเทน

ละลาย 2 (0.20 กรัม, 0.69 มิลลิโมล) ในอะซิโตนไนไตรล์ (4 มิลลิลิตร) และน้ำ (0.5 มิลลิลิตร) จากนั้นเติมซีเซียมคาร์บอเนต (0.47 กรัม, 2.46 มิลลิโมล) ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นใช้หลอดหยดดูดชั้นไดคลอโรมีเทนที่ได้จากขั้นแรกมาเติม ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 4:1 โดยปริมาตร พบว่าเกิดสารชนิดใหม่ที่เรืองแสงสีน้ำเงินภายใต้หลอดแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) ทำการสกัดโดยใช้เอทิลอะซิเตทและน้ำ เก็บส่วนชั้นอินทรีย์มาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อให้น้ำปราศจากน้ำก่อนนำไปทำให้แห้งด้วยกระบวนการระเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ตัวทำละลายเช่นเดียวกับการทำเทคนิค TLC สารที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน จะได้สาร 4 (0.06 กรัม, 22%) 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.70 - 8.62 (m, 2H), 8.58 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.86 - 7.73 (m, 2H), 7.63 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.54 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.47 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.38 - 7.27 (m, 3H), 7.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 5.57 (s, 2H) และ ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 164.77, 164.11, 159.77, 155.74, 149.49, 137.54, 135.80, 133.89, 132.19, 130.11, 129.45, 129.10, 128.87, 128.71, 126.39, 123.98, 123.50, 122.92, 121.75, 115.92, 107.09, 71.55

2.2.5 4-[(2-ฟีโคลิล)อะมิโน]-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาไลไมด์ (5)

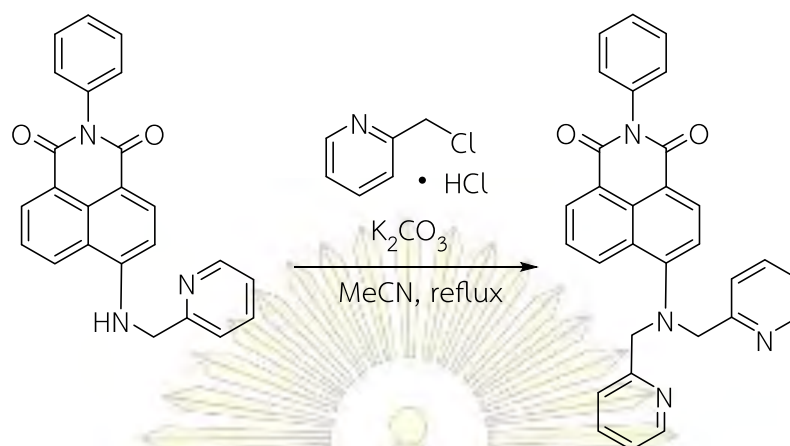


แผนภาพที่ 2.14 แสดงการสังเคราะห์สาร 5

นำ 1 (0.61 กรัม, 1.85 มิลลิโมล) และ 2-ฟีโคลิลเอมีน (0.4 มิลลิลิตร, 3.7 มิลลิโมล) มาละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (18 มิลลิลิตร) ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร พบว่ามีจุดใหม่ที่เรืองแสงภายใต้หลอดไฟแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) เกิดขึ้น หลังจากตั้งทิ้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง สารผสมถูกนำไปสกัดด้วยเอทิลอะซิเตทและสารละลายอิมัลชันโซเดียมไฮดรอกไซด์คาร์บอนेटเพื่อกำจัด 2-ฟีโคลิลเอมีน ส่วนของชั้นอินทรีย์ถูกนำมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อทำให้ปราศจากน้ำก่อนนำไปทำให้แห้งด้วยกระบวนการระเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนผลิตภัณฑ์ดิบที่ได้ถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟีที่แบบคอลัมน์มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตท ในอัตราส่วน 5:1 โดยปริมาตร สารที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน จะได้สาร 5 (0.48 กรัม, 73%) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.61 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 8.55 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.31 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.68 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H), 7.60 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.37 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.25 – 7.16 (m, 2H), 6.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.62 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H) และ $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 165.03, 164.45, 155.26, 149.42, 149.24, 137.17, 136.22, 135.02, 131.68, 130.43, 129.34, 128.94, 128.45, 127.08, 125.02, 123.38, 122.97, 122.16, 120.88, 110.64, 104.98, 47.587

2.2.6 4-[ได-(2-ฟิโคลิล)อะมิโน]-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาไลไมด์ (6)

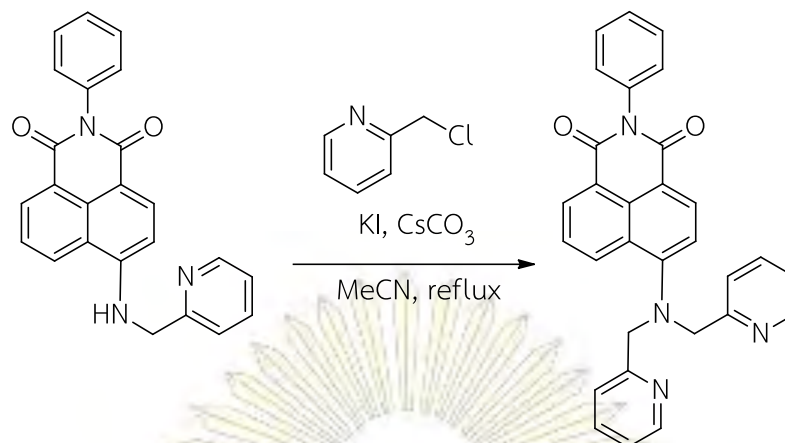
วิธีที่ 1



แผนภาพที่ 2.15 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 1

ละลายฟิโคลิลคลอไรด์ไฮโดรเจนคลอไรด์ (0.06 กรัม, 0.40 มิลลิโมล) กับโพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.12 กรัม, 0.85 มิลลิโมล) ในอะซิโตนไนไตรล์ 4 มิลลิลิตร เป็นเวลา 20 นาทีเพื่อกำจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกก่อน จากนั้นเติม 5 (0.03 กรัม, 0.08 มิลลิโมล) กวนสารผสมด้วยแท่งแม่เหล็ก และตั้งปฏิกิริยาจนเกิดการรีฟลักซ์ เป็นเวลาหนึ่งคืน ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทน ไม่พบจุดของสารใหม่เกิดขึ้น แต่ยังมีพบจุดของสารตั้งต้นเหลืออยู่ ดังนั้นจึงไม่ได้ทำการสกัดและผ่านกระบวนการทำให้สารบริสุทธิ์

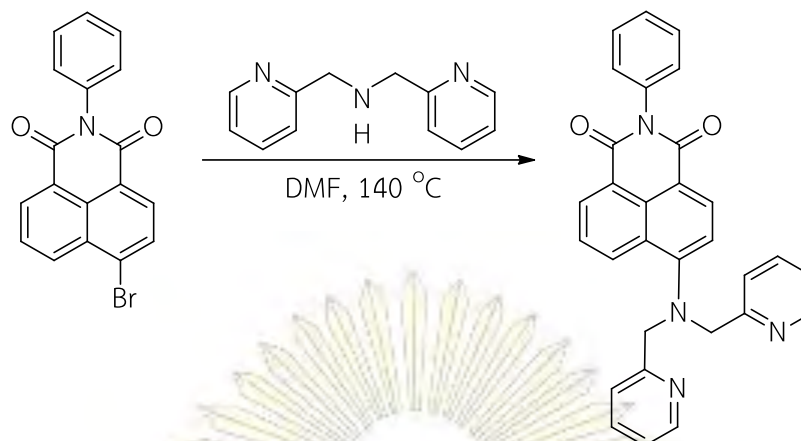
วิธีที่ 2



แผนภาพที่ 2.16 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 2

นำฟิโคลิลคลอไรด์ไฮโดรเจนคลอไรด์ (0.13 กรัม, 0.81 มิลลิโมล) มาสกัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกก่อนด้วยสารละลายอิมัลชันโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตและเอทิลอะซิเตท เก็บชั้นอินทรีย์มาระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน จากนั้นนำฟิโคลิลคลอไรด์ที่ทำการสกัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกไปแล้วมาละลายในอะซิโตไนไตรล์ (5 มิลลิลิตร) มาเติมโพแทสเซียมไฮโอไดด์ (0.11 กรัม, 0.65 มิลลิโมล) ซีเซียมคาร์บอเนต (0.42 กรัม, 1.29 มิลลิโมล) และสาร 5 (0.05 กรัม, 0.13 มิลลิโมล) ตั้งปฏิกิริยาจนเกิดการรีฟลักซ์เป็นเวลาหนึ่งคืน จากการทำ TLC เพื่อตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยา พบว่าเกิดจุดของสารใหม่และเรืองแสงภายใต้หลอดไฟแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) แต่ไม่เรืองในหลอดไฟยูวี แต่สารตั้งต้น 1 ก็ยังคงเหลืออยู่ในขณะที่ฟิโคลิลคลอไรด์ที่ใส่ไปมากเกินพอได้หมดไป ทำการสกัดสารผสมด้วยเอทิลอะซิเตทและน้ำ เก็บส่วนชั้นอินทรีย์นำมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อทำให้ปราศจากน้ำ และระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน นำมาผ่านกระบวนการทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร จากนั้นจึงเพิ่มหัวของตัวทำละลายขึ้นโดยการใช้เอทิลอะซิเตท สารที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ได้ของแข็งสีส้มปริมาณน้อยมาก การพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ได้ลักษณะกราฟที่ไม่สามารถบ่งบอกโครงสร้างของสารได้ชัดเจน

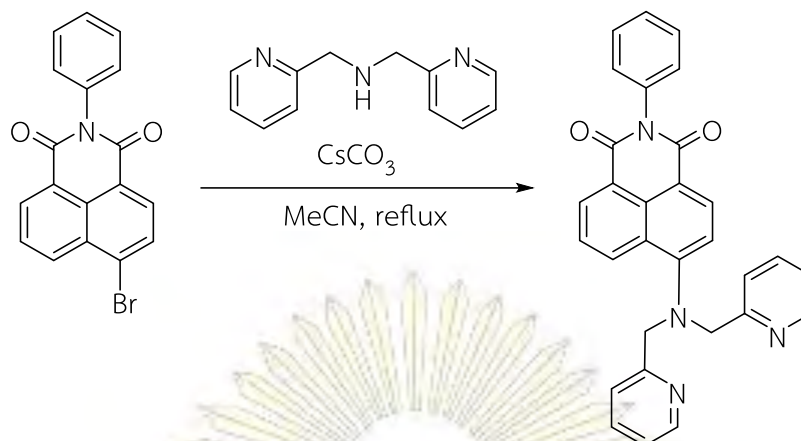
วิธีที่ 3



แผนภาพที่ 2.17 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 3

นำ 1 (0.19 กรัม, 0.57 มิลลิโมล) มาละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 2 มิลลิลิตร จากนั้นเติม ได-(2-พีโคลิล)เอมีน (0.20 มิลลิลิตร, 1.11 มิลลิโมล) ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลาหนึ่งคืน ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC โดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร พบจุดของสารชนิดใหม่เกิดขึ้นจำนวนมาก จึงนำมาทำการสกัดด้วยเอทิลอะซิเตทและน้ำ เก็บส่วนชั้นอินทรีย์ นำมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อทำให้ปราศจากน้ำ และระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน นำมาให้สารบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ตัวทำละลายเป็นไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 4:1 โดยปริมาตร สารที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน แต่เมื่อนำแต่ละส่วนที่แยกออกมาได้มาพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แล้วยังไม่เห็นสัญญาณของสารเป้าหมาย

วิธีที่ 4



แผนภาพที่ 2.18 แสดงการสังเคราะห์สาร 6 วิธีที่ 4

นำ 1 (0.19 กรัม, 0.57 มิลลิโมล) และ ได-(2-ไพโคลิล)เอมีน (0.30 มิลลิลิตร, 1.7 มิลลิโมล) มาละลายในอะซิโตไนไตรล์ (2 มิลลิลิตร) จากนั้นเติมซีเซียมคาร์บอเนต (0.3910 กรัม, 1.2 มิลลิโมล) ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและให้ความร้อนจนรีฟลักซ์เป็นเวลา 20 ชั่วโมง หลังจากตั้งทิ้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง ส่วนผสมถูกนำไปสกัดในเอทิลอะซิเตทและน้ำ ส่วนของชั้นอินทรีย์ถูกนำมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อทำให้ปราศจากน้ำ ก่อนนำไปทำให้แห้งด้วยกระบวนการระเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ โดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 8:1 โดยปริมาตร จากนั้นจึงเพิ่มซ้ำของตัวทำละลายขึ้นโดยใช้เอทิลอะซิเตท สารที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ถูกทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน จะได้สาร 6 (0.03 กรัม, 11%)
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.64 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H), 8.41 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.76 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.64 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 3H), 7.24 – 7.19 (m, 2H), 4.79 (s, 4H) และ $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 164.79, 164.20, 157.25, 153.99, 149.38, 137.27, 135.77, 132.54, 131.72, 130.89, 130.72, 129.44, 128.82, 128.69, 127.02, 126.20, 123.66, 122.84, 122.72, 117.91, 116.90, 59.75

2.3 วิธีการศึกษาสมบัติเชิงแสงและความสามารถในการตรวจวัดไอออนของโลหะ

2.3.1 การเตรียม Stock solution

ในการศึกษาด้วยเครื่อง spectrofluorometer ทั้งหมดจะต้องใช้ stock solutions ของสาร 4 5 และ 6 ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในแอสซิโตไนโตรล และ stock solution ไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ ที่มีความเข้มข้น 20 มิลลิโมลาร์ ในน้ำบริสุทธิ์สูง (Milli-Q water) สารประกอบต่อไปนี้ถูกใช้เป็นตัวอย่างของโลหะไอออน $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ HgCl_2 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ AgNO_3 AuNO_3 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ LiNO_3 NaNO_3 KNO_3 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

2.3.2 การหาค่าโมลาร์แอบซอร์ปติวิตี (molar absorptivity)

molar absorptivity (ϵ) เป็นค่าคงที่ที่ใช้ในการอธิบายความสามารถของโมเลกุลในการดูดกลืนแสงที่ช่วงความยาวคลื่นค่าใดค่าหนึ่ง สามารถคำนวณได้จากกฎเบียร์-แลมเบิร์ต คือ $A = \epsilon cl$ ทำโดยการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงค่าความเข้มข้นของสาร โดยแต่ละสารจะวัดทั้งหมด 5 ความเข้มข้น โดยใช้เซลล์ที่มีความหนาเท่าเดิม ($l = 1$ เซนติเมตร) จึงสามารถหาค่า ϵ ที่ความยาวคลื่นนั้น ๆ ได้ จากความชันของกราฟ

2.3.3 การศึกษาความสามารถในการใช้เป็นตัวตรวจวัดไอออนของโลหะ

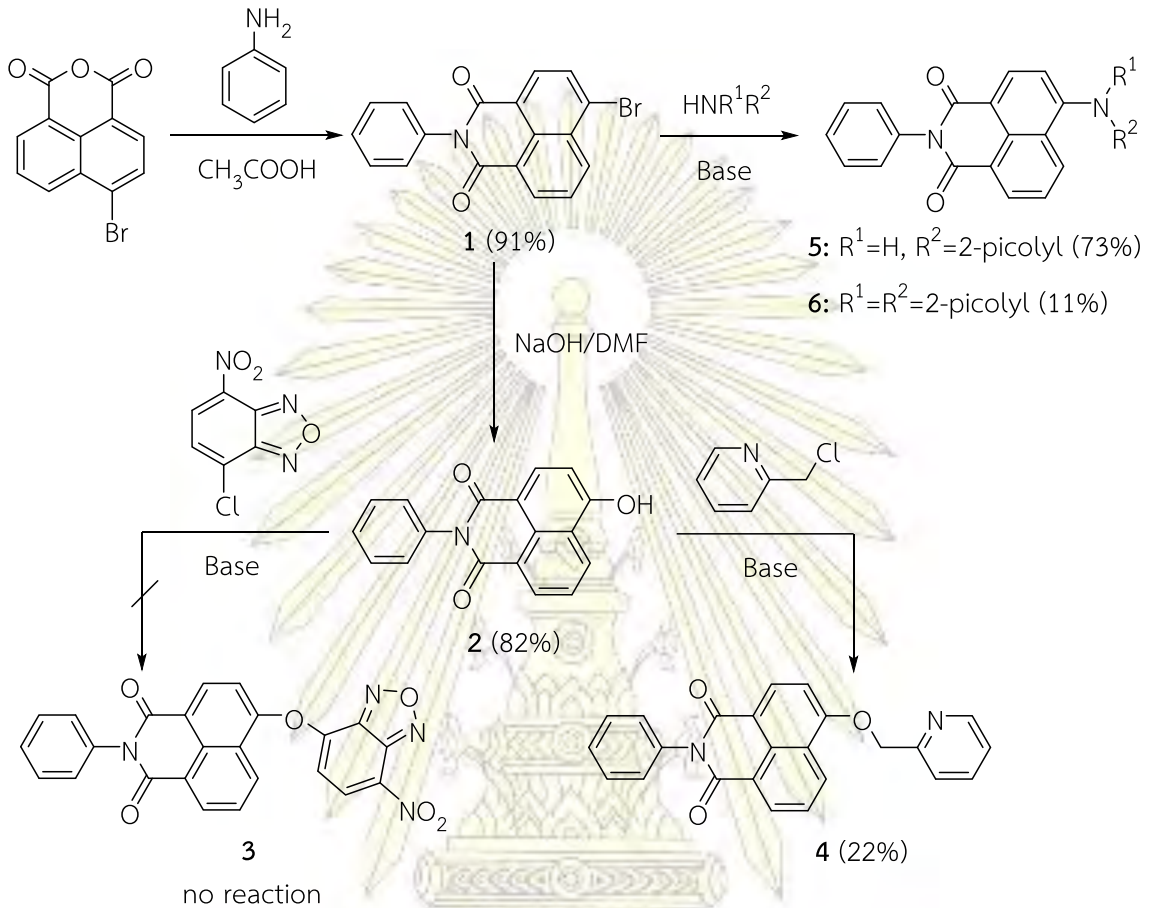
ปิเปต stock solutions ของเซนเซอร์ที่ต้องการวัด มา 10 ไมโครลิตร ใส่ในเซลล์ ตามด้วย stock solutions ของไอออนโลหะอีก 5 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมให้ได้ 1,000 ไมโครลิตร จะได้อัตราส่วนความเข้มข้นของเซนเซอร์และไอออนของโลหะในอัตราส่วน 1:10 (10 ไมโครโมลาร์: 100 ไมโครโมลาร์) โดยตัวทำละลายที่ใช้ในการปรับปริมาตรจะแตกต่างกันไปในแต่ละการทดลอง โดยแสดงอยู่ในผลการทดลองบทที่ 3

2.3.4 การคำนวณค่า detection Limit ในการตรวจวัดไอออน Hg^{2+} ของสาร 6

การคำนวณ detection Limit ใช้วิธีการทดลอง fluorescence titration โดยใช้นิยาม IUPAC นั่นคือ 3σ /ความชัน เมื่อ σ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดสารละลายแบลนด์ (blank solution) ของตัวเซนเซอร์ทั้งหมด 10 ครั้ง และการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ $\lambda_{em} = 525$ นาโนเมตรจะถูกบันทึกเป็นตัวแปรเทียบกับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออน Hg^{2+} โดยค่าความชันได้จากการพล็อตกราฟระหว่างสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ถูกนอร์มอลไลซ์ ($I_0 - I$) กับความเข้มข้นของ Hg^{2+} เมื่อ F_0 คือ สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เริ่มต้นของเซนเซอร์ 6 และ F คือสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมไอออน Cu^{2+} ลงไปในความเข้มข้นที่แตกต่างกัน

บทที่ 3
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

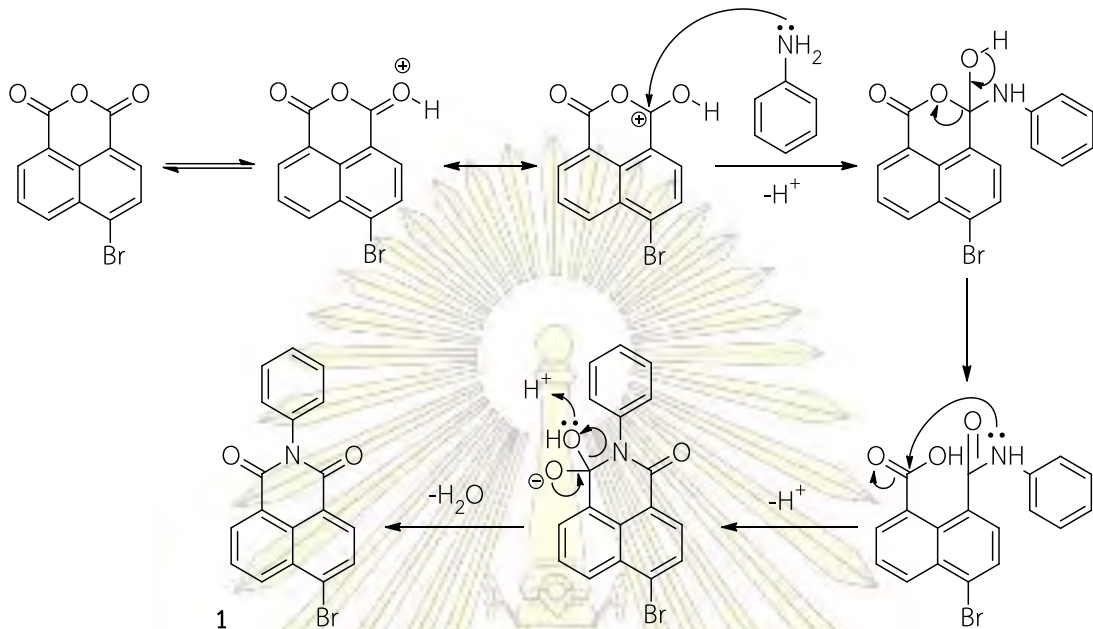
3.1 การสังเคราะห์



ในโครงการนี้ได้มีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของเอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาลิไมด์ที่มีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันตรงตำแหน่งที่ 4 เพื่อนำมาเปรียบเทียบสมบัติทางแสง ได้แก่ การดูดกลืนของแสงยูวี-วิสิเบิล และการคายพลังงานแสงในรูปของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ รวมถึงการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดไอออนของโลหะหนัก

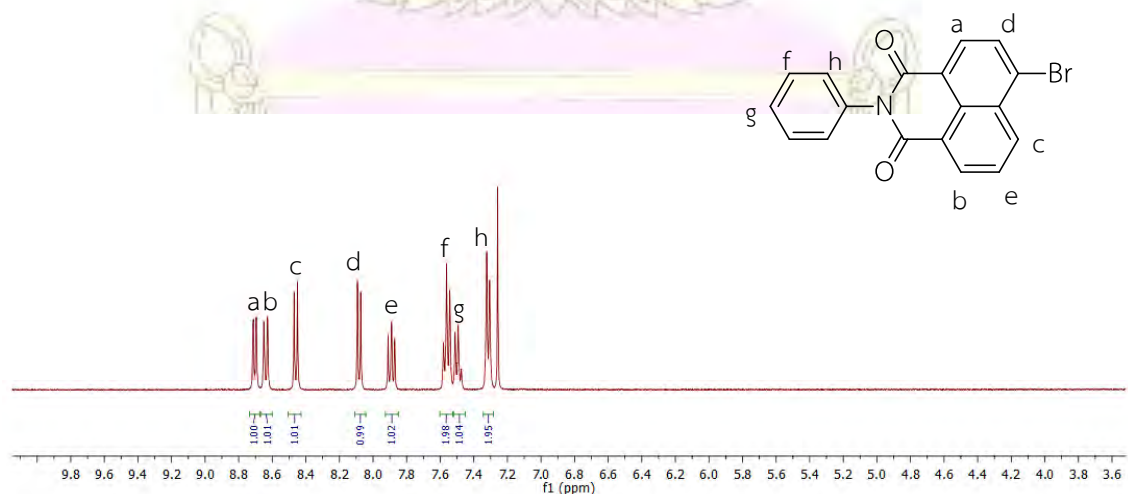
กระบวนการสังเคราะห์เริ่มต้นจากการนำ 4-โบรโม-1,8-แนพธาลิกแอนไฮไดรด์ไปทำปฏิกิริยาคบแน่น (condensation reaction) กับอะนิลีนโดยมีกรดแอสติกเป็นตัวทำละลาย โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจากการ protonation ของหมู่คาร์บอนิลของแนพธาลิกแอนไฮไดรด์ด้วยกรดแอสติกเพื่อกระตุ้นให้อะตอมคาร์บอนบนหมู่แอนไฮไดรด์เป็นอิเล็กโทรไฟล์ที่ดีขึ้น จากนั้นหมู่เอมีนของอะนิลีนจะเข้าชนที่อะตอมคาร์บอนบนหมู่แอนไฮไดรด์ ตามด้วยการเกิด deprotonation

ของเอมีน และเกิดการหลุดของหมู่หลุดออก (leaving group) กลายเป็นเอมิกรแอซิด (amic acid) หมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่เอไมด์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction) จนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่ 1,8-แนพทาลิไมด์ (1) ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2



แผนภาพที่ 3.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสาร 1

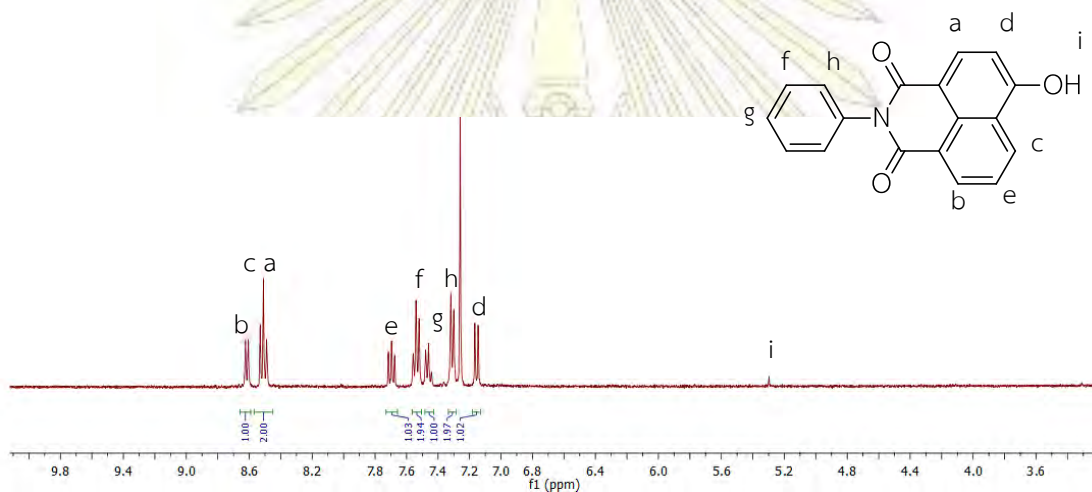
เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 5 ชั่วโมง ได้มีการเติมน้ำเพื่อเจือจางกรดแอซิดิกและตกตะกอนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากนั้นทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ โดยใช้ตัวทำละลายคือเฮกเซนและเอทิลอะซิเตทในอัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร ได้ของแข็งสีเหลืองอ่อนในร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 91 นำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าได้สเปกตรัมของสารผลิตภัณฑ์เป้าหมาย ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 1 ใน CDCl_3

จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร **1** ที่ได้ พบว่าสัญญาณ chemical shift ที่ตำแหน่ง 8.71 8.64 และ 8.46 ppm มีลักษณะเป็น doublet เป็นของโปรตอนที่ถูก deshield เนื่องจากหมู่ดึงอิเล็กตรอนของอีไมด์สังอิทธิพลในตำแหน่งออร์โทและพาราบนวงแนพทาลิไมด์ ส่วนที่ตำแหน่งเมตาจะปรากฏสัญญาณที่ 7.89 ppm โดยมีลักษณะเป็น triplet ตำแหน่ง 8.08 ppm จะเป็นโปรตอนที่อยู่บนอะตอมคาร์บอนที่ติดกับหมู่โบรมอซึ่งเป็นธาตุที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง และที่สัญญาณ 7.56 7.49 และ 7.32 ppm เป็นของโปรตอนในวงฟีนิลทั้งหมด 5 ตัว สเปกตรัมนี้สอดคล้องกับผลการทดลองที่เคยมีผู้รายงานไว้¹⁹

จากนั้นนำสาร **1** ไปทำปฏิกิริยาการแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic aromatic substitution) กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 4-ไฮดรอกซี-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (**2**) มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองสว่าง ในร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 82



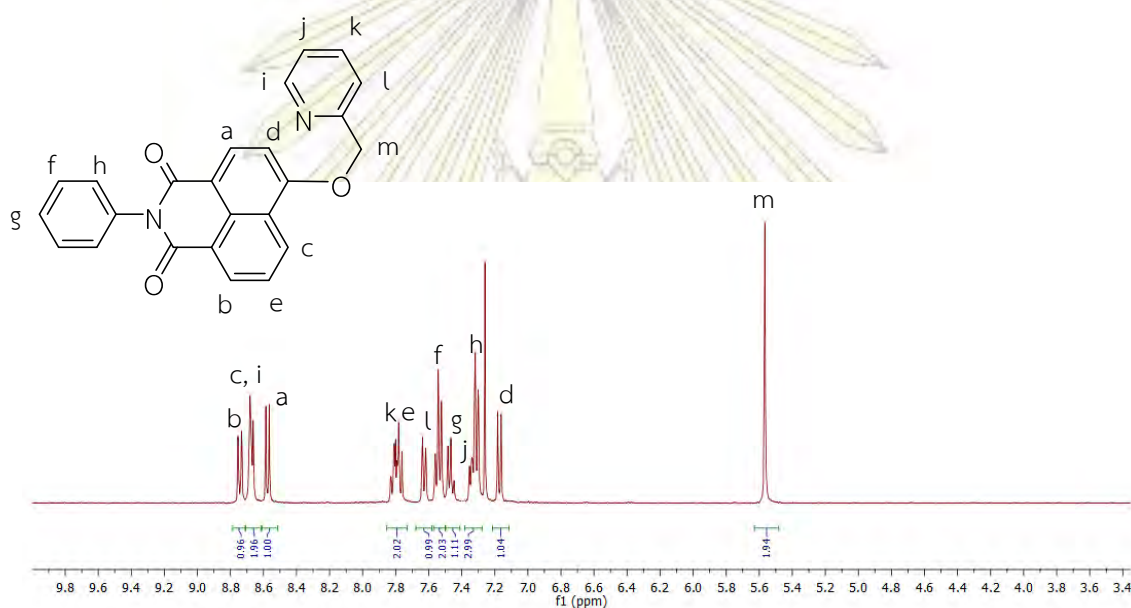
รูปที่ 3.2 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร **2** ใน CDCl_3

จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร **2** (รูปที่ 3.2) จะพบว่า มีลักษณะคล้ายกับสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร **1** แต่สัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง d ที่เคยปรากฏที่ 8.08 ppm ในสาร **1** จะปรากฏที่ 7.16 ppm ในสาร **2** เนื่องจากออกซิเจนเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่ดีกว่าโบรมิน

ตามทีสาร **2** มีหมู่ไฮดรอกซี ผู้วิจัยจึงคาดว่าสาร **2** นี้จะสามารถถูกใช้ไปเป็นนิวคลีโอไฟล์สำหรับปฏิกิริยาการแทนที่กับ 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซพิราซาน ได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น (**3**) น่าจะมีสมบัติในการใช้เป็นตัวตรวจวัดแอนไอออนได้ เพราะมีรายงานการวิจัยที่ระบุว่าเซนเซอร์ที่มีหมู่ 7-ไนโตรเบนโซพิราซานจะสามารถใช้ตรวจวัดไอออนไฮโดรเจนซัลไฟด์ (HS^-) ได้อย่างจำเพาะ²⁰ และสามารถนำมาตรวจหาแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) หรือสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{SH}$) ได้²¹⁻²⁴

อย่างไรก็ตามความพยายามในการนำสาร 2 ไปทำปฏิกิริยากับ 4-คลอโร-7-ไนโตรเบนโซฟีวราซาน ในสถานะที่เป็นเบส ไม่ปรากฏว่าเกิดผลิตภัณฑ์ใด ๆ ซึ่งน่าจะเป็นเพราะโครงสร้างของนิวคลีโอไฟล์หรือฟีนิลแนพธาไลไมด์มีความเกะกะในการเข้าทำปฏิกิริยากับไนโตรเบนโซฟีวราซาน ในขณะที่เดียวกันไนโตรเบนโซฟีวราซานสามารถเกิดการสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง ทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ยาก ผู้วิจัยจึงได้ยกเลิกแผนการสังเคราะห์สาร 3

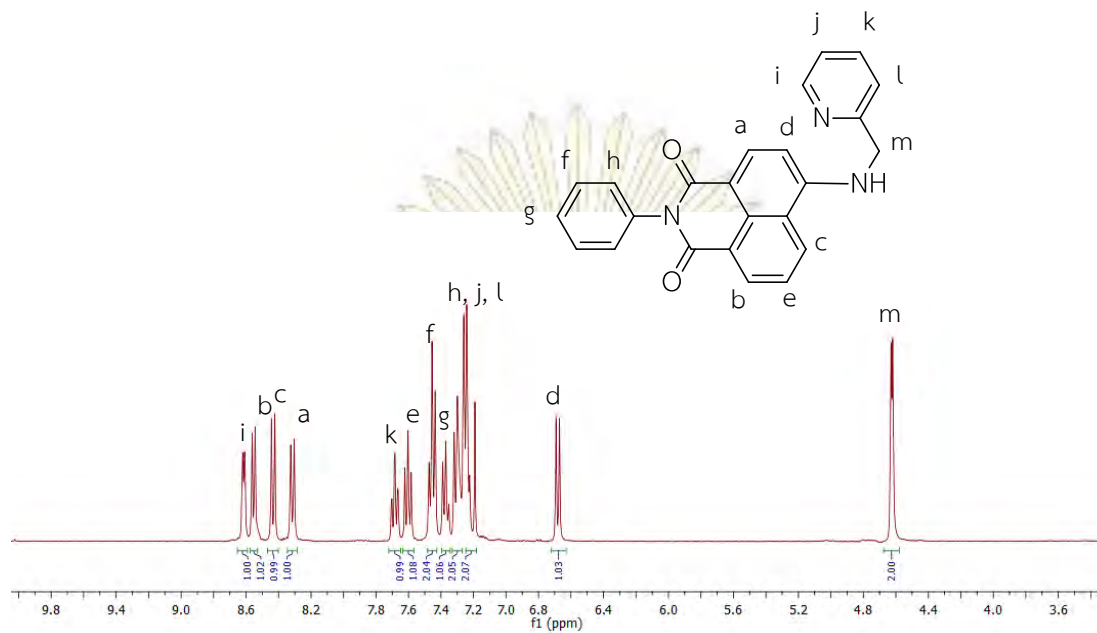
นำสาร 2 ที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยากับ 2-พิโคลิลคลอไรด์ ในตัวทำละลายเอซีโตนไนโตรล โดยใช้ซีเซียมคาร์บอเนตเป็นเบสที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่ตำแหน่งคลอโรของพิโคลิลคลอไรด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 4-(2-พิโคลิล)ออกซี-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพธาไลไมด์ (4) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวอ่อน ในร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 22 สาเหตุที่ได้ผลิตภัณฑ์น้อยคาดว่าเกิดจากสาร 2 เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ไม่ดี เนื่องจากโครงสร้างมีความเกะกะสูง ทำให้การเข้าชนเกิดได้ช้า



รูปที่ 3.3 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 4 ใน CDCl_3

จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 4 ที่ได้ มีพีคลักษณะเด่นที่ 5.57 ppm มาจากโปรตอนตำแหน่งเมทิลีน (m) จำนวน 2 โปรตอน ซึ่งถูก deshield จากวงฟิรินและออกซิเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) สูง ในขณะที่ตำแหน่ง chemical shift อื่น ๆ จะมีลักษณะคล้ายกับสารตั้งต้น (2) แต่จะมีพีคที่มาจากวงฟิรินเพิ่มขึ้นอีก 4 โปรตอน ได้แก่ ตำแหน่งที่ 8.68 และ 7.81 ppm เป็นของโปรตอนตำแหน่ง i และ k ที่ถูก deshield จากผลเรโซแนนซ์ (resonance effect) ในวงฟิริน ตำแหน่ง 7.63 ppm เป็นโปรตอนตำแหน่ง l มีลักษณะเป็น doublet และตำแหน่ง 7.34 ppm เป็นโปรตอนตำแหน่ง j มีลักษณะเป็น triplet และจากสเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ได้ยืนยันว่ามีคาร์บอนทั้งหมด 22 ชนิดที่มีลักษณะต่างกัน

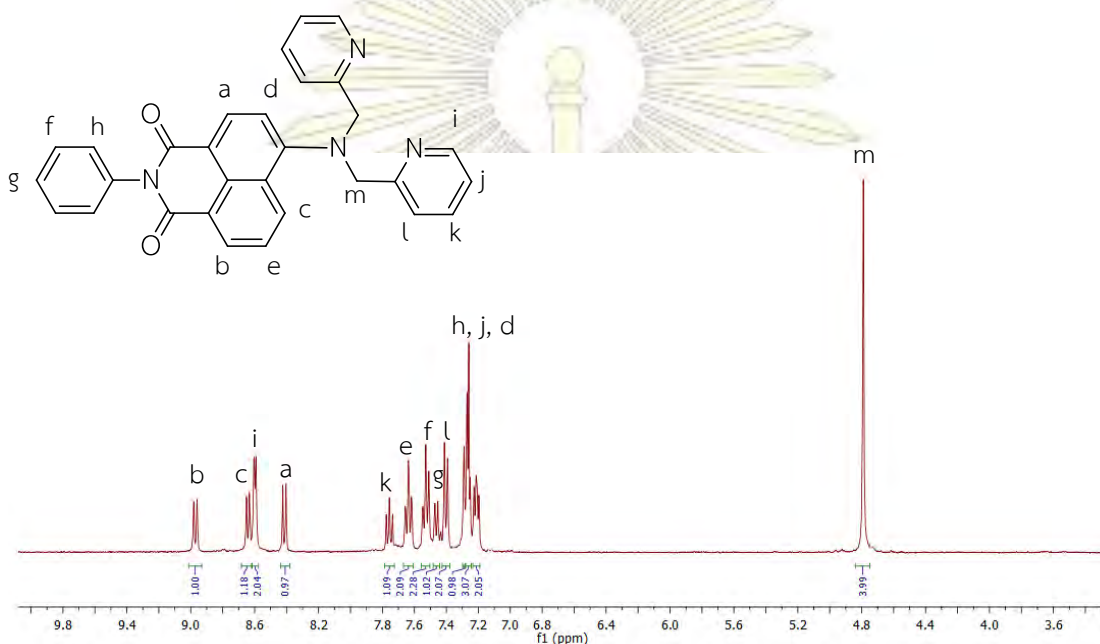
นำสาร 1 มาทำปฏิกิริยากับ 2-พิโคลิลเอมีน ในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่อะโรมาติกด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่ตำแหน่งโบรมของแนพทาลิไมด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 4-(2-พิโคลิล)อะมิโน-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ (5) มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 73



รูปที่ 3.4 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 5 ใน CDCl_3

จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 5 ที่ได้ พบว่าโปรตอนในตำแหน่ง chemical shift ที่ 8.61 ppm เป็นโปรตอนที่ถูก deshield มากที่สุด มาจากผลของเรโซแนนซ์ (resonance effect) ในวงไพริดีน ส่วนตำแหน่ง chemical shift ที่ 8.55 8.43 และ 8.31 ppm นั้นเป็นของโปรตอนบนวงแนพทาลิไมด์ที่ถูก deshield เนื่องจากหมู่ตั้งอิเล็กตรอนของอิมิดสังอิทธิพลในตำแหน่งออร์โธและพารา ส่วนตำแหน่ง chemical shift ที่ 6.68 เป็นตำแหน่งโปรตอนบนวงแนพทาลิไมด์ที่ถูก shield มากที่สุด มาจากอิทธิพลของหมู่ให้อิเล็กตรอนของหมู่เอมีนส่งผลต่อโปรตอนที่ตำแหน่งออร์โธ และที่ 4.62 ppm เป็นตำแหน่งโปรตอนของเมทิลีนจำนวน 2 โปรตอนที่ถูก deshield มากกว่าปกติ เนื่องจากติดอะตอมไนโตรเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงและวงอะโรมาติก โดยมีลักษณะเป็น doublet เนื่องจากเกิดการ coupling กับโปรตอนที่ตำแหน่งหมู่เอมีนทุติยภูมิ และจากสเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ได้ยืนยันว่ามีคาร์บอนทั้งหมด 22 ชนิดที่มีลักษณะต่างกัน

นำสาร 1 มาทำปฏิกิริยากับ ไต-(2-พิโคลิล)เอมีน ในแอสिटโนไตรล ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่อะโรมาติกด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่ตำแหน่งโบรมของแนพทาลีไมด์ และใช้ซีเซียมคาร์บอเนตเป็นเบสในการดึงโปรตอนตำแหน่งเอมีนทุติยภูมิ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 4-[ไต-(2-พิโคลิล)อะมิโน]-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลีไมด์ (6) มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 11 สาเหตุที่ได้ผลิตภัณฑ์น้อยเนื่องจากพบการสลายตัวของสารมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ โดยสังเกตได้จากการใช้หลอดไฟแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) ส่องบนคอลัมน์ขณะทำการแยก พบว่าแถบสารผลิตภัณฑ์ที่เรืองแสงสีเขียวเกิดการกระจายเป็นแถบใหม่ที่เรืองแสงสีน้ำเงินด้านข้างตลอดเวลา

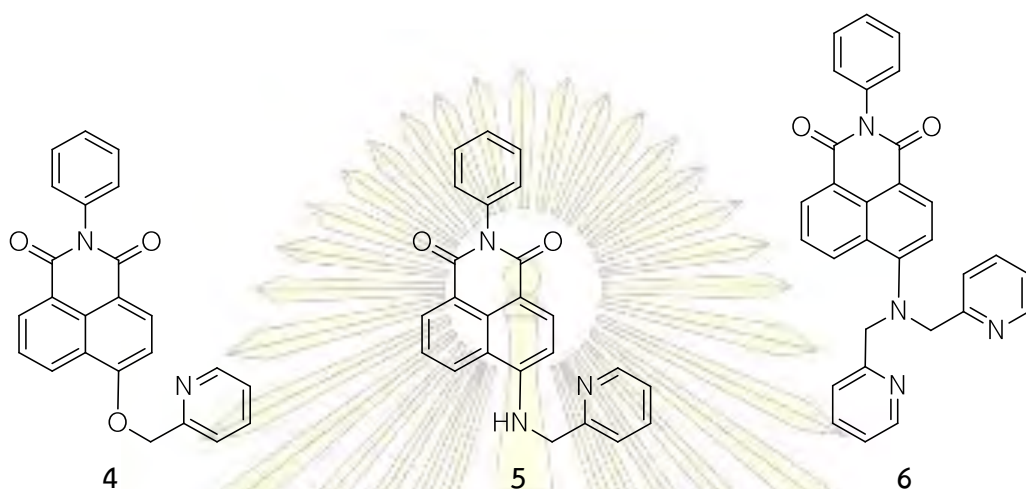


รูปที่ 3.5 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 6 ใน CDCl_3

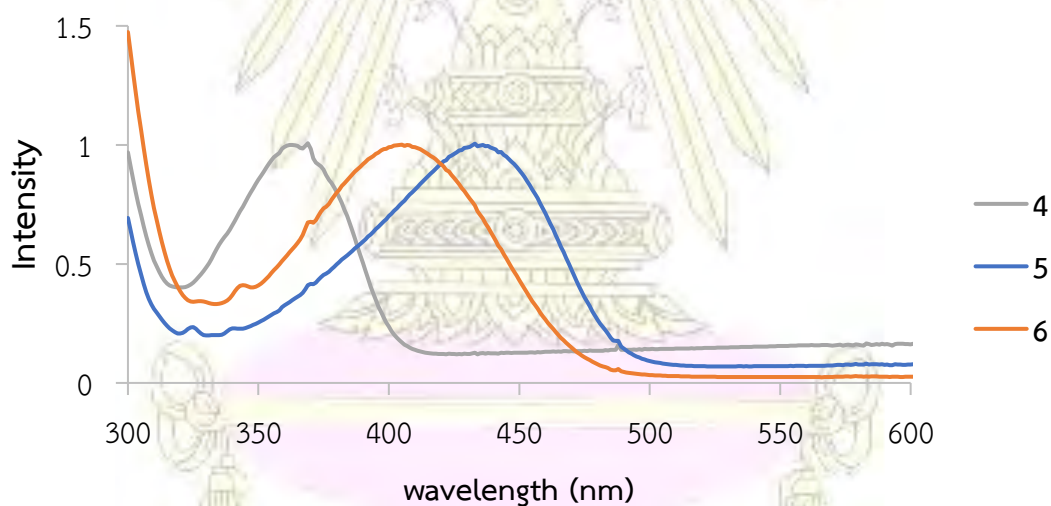
จากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 6 ที่ได้ มีลักษณะคล้ายกับสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสาร 5 แต่พบว่าโปรตอนในตำแหน่ง i ที่ 8.60 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนบนอะตอมคาร์บอนที่ติดไนโตรเจนในหมู่พิโคลิล (i) จะมีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 2 เนื่องจากในโครงสร้างที่มีหมู่พิโคลิลสองหมู่ ส่วนตำแหน่ง chemical shift ที่ 8.97 8.64 และ 8.41 ppm เป็นของโปรตอนบนวงแนพทาลีไมด์ที่ถูก deshield เนื่องจากหมู่ดึงอิเล็กตรอนของอิมิดส์่งอิทธิพลในตำแหน่งออร์โทและพารา และที่ตำแหน่ง 4.79 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 4 โดยมีลักษณะ singlet ซึ่งเป็นตำแหน่งโปรตอนของเมทิลีนที่ถูก deshield เนื่องจากจากติดอะตอมไนโตรเจนที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงและวงพิริดีน จากสเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ได้ยืนยันว่ามีคาร์บอนทั้งหมด 22 ชนิดที่มีลักษณะต่างกัน

3.2 การศึกษาสมบัติเชิงแสง

ในการศึกษาสมบัติเชิงแสงของสาร **4** **5** และ **6** จะมีการวัดค่าการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิล ค่าการคายพลังงานในรูปสัญญาณแสงฟลูออเรสเซนซ์ รวมถึงความจำเพาะและประสิทธิภาพในการตรวจวัดไอออนของโลหะ



3.2.1 การดูดกลืนแสง

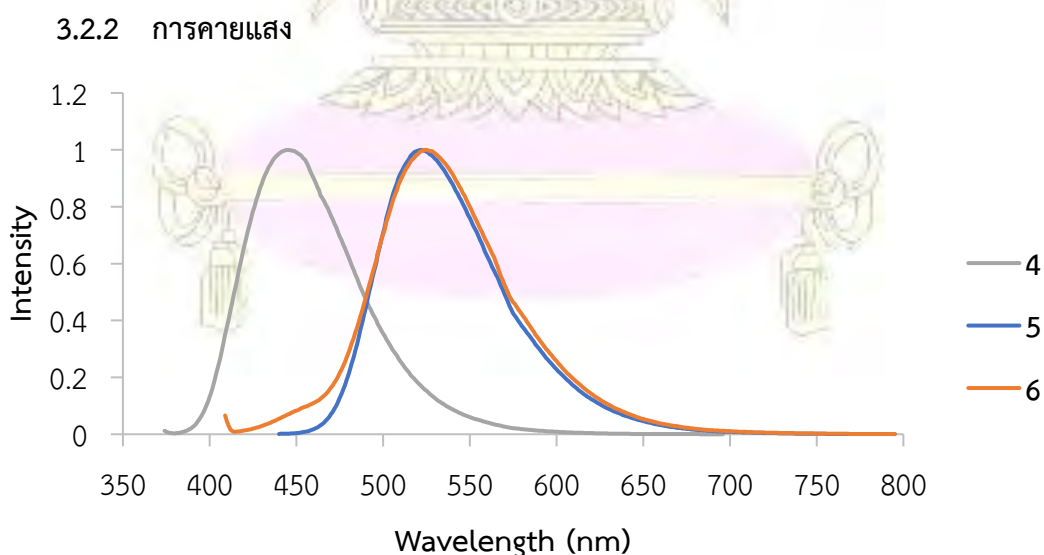


รูปที่ 3.6 แสดง normalized absorption spectra ของสาร **4**, **5** และ **6** ในเอทานอล

อย่างที่ทราบกันว่าการดูดกลืนแสงของอนุพันธ์ 1,8-แนพทาลิไมด์ จะทำให้เกิด internal charge transfer (ICT) ระหว่างหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่ตำแหน่งที่ 4 ไปยังหมู่ไไมด์ซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน²⁵ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าสาร **4** จะให้ค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุด (λ_{max}) ที่ความยาวคลื่น 369 นาโนเมตร ในสภาวะแสงปกติจึงเห็นสารละลายไม่มีสี ในขณะที่พีคของเส้นสเปกตรัมสาร **5** และ **6** จะให้ค่า λ_{max} ใกล้เคียงกันที่ความยาวคลื่น 426 และ 405 นาโนเมตร

ตามลำดับ ทำให้เห็นสีของสารละลายเป็นสีเหลืองอมเขียว สาเหตุที่สาร **4** มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่าสาร **5** และ **6** สามารถอธิบายได้ว่า โดยทั่วไปแล้วระบบคอนจูเกตของโมเลกุลที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน (Electron Donating Groups) จะส่งผลให้ระดับพลังงาน HOMO สูงขึ้น ในขณะที่โมเลกุลที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน (Electron Withdrawing Groups) จะถูกทำให้มีระดับพลังงาน LUMO ต่ำลง เพราะฉะนั้นโครงสร้างสารที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนหรือหมู่ดึงอิเล็กตรอนจะส่งผลให้ช่องว่างของระดับพลังงาน (energy gap) ระหว่าง HOMO และ LUMO ภายในโมเลกุลแคบลงได้เช่นเดียวกัน ในที่นี้โมเลกุลทั้งสามชนิดมีหมู่คาร์บอนิลซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนเหมือนกัน แต่ต่างกันที่หมู่ให้อิเล็กตรอนที่ตำแหน่งที่ 4 โดยหมู่เอมีนเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่ดีกว่าหมู่แอลคอกซี ทำให้ระดับพลังงาน HOMO ของสาร **5** และ **6** สูงกว่าสาร **4** ส่งผลให้ช่องว่างของระดับพลังงาน HOMO และ LUMO มีค่าน้อยกว่า จึงเกิดการดูดกลืนแสงที่พลังงานต่ำกว่าหรือช่วงความยาวคลื่นที่สูงกว่า แต่ยังมีข้อสังเกตอีกว่า สาร **5** และ **6** มีหมู่แทนที่เป็นหมู่อะมีนเหมือนกัน แต่ค่า λ_{\max} ของสาร **6** เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นต่ำกว่าสาร **5** ประมาณ 20 นาโนเมตร ข้อสังเกตนี้ได้เคยถูกอธิบายไว้ว่าหากหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งที่ 4 ของ 1,8-แนพทาลิไมด์เป็นหมู่เอมีนตติยภูมิ จะมีความเกะกะซึ่งส่งผลให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวบนไนโตรเจนเกิด delocalization เข้าไปในแนพทาลิไมด์ได้น้อยลง ดังนั้น HOMO-LUMO gap จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ λ_{\max} มีค่าลดลง²⁶

จากการหาค่า molar absorptivity พบว่าสาร **5** ให้ค่าสูงสุด คาดว่าหมู่เอมีนเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่ดี ทำให้ความน่าจะเป็นในกระบวนการทรานซิชันของอิเล็กตรอนเกิดได้ดี แต่ในสาร **6** กลับมีค่าต่ำสุด คาดว่าเป็นเพราะโมเลกุลของสาร **6** มีโครงสร้างที่เกะกะ ทำให้เกิดการทรานซิชันของอิเล็กตรอนเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากเกิดการสูญเสียพลังงานไปกับการหมุนและการสั่นของพันธะ



รูปที่ 3.7 แสดง Normalized emission spectra ของสาร **4**, **5** และ **6** ในเอทานอล

จากการทดลองพบว่าสาร 4 จะให้การเรืองแสงสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่น 445 นาโนเมตร ในขณะที่สาร 5 และ 6 ให้การเรืองแสงเขียวที่ความยาวคลื่นใกล้เคียงกันคือ 526 และ 525 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากงานวิจัยที่ผ่านมาที่ระบุว่า อนุพันธ์ของ 1,8-แนพทาลิไมด์ที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งที่ 4 เป็นหมู่แอลคอกซีจะให้สัญญาณสีน้ำเงิน แต่ถ้าเป็นอนุพันธ์ของหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่อะมิโนจะให้สัญญาณสีเขียว²⁵⁻²⁹

ตารางที่ 3.1 แสดงการเปรียบเทียบความยาวคลื่น (นาโนเมตร) ของสาร 4 , 5 และ 6 ในเอทานอล

สารประกอบ	การดูดกลืนแสง		การคายแสง
	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} (nm)
4	369	9,500	445
5	426	15,900	526
6	405	8,600	525



4 5 6

รูปที่ 3.8 แสดงแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 4, 5 และ 6 ในเอทานอล

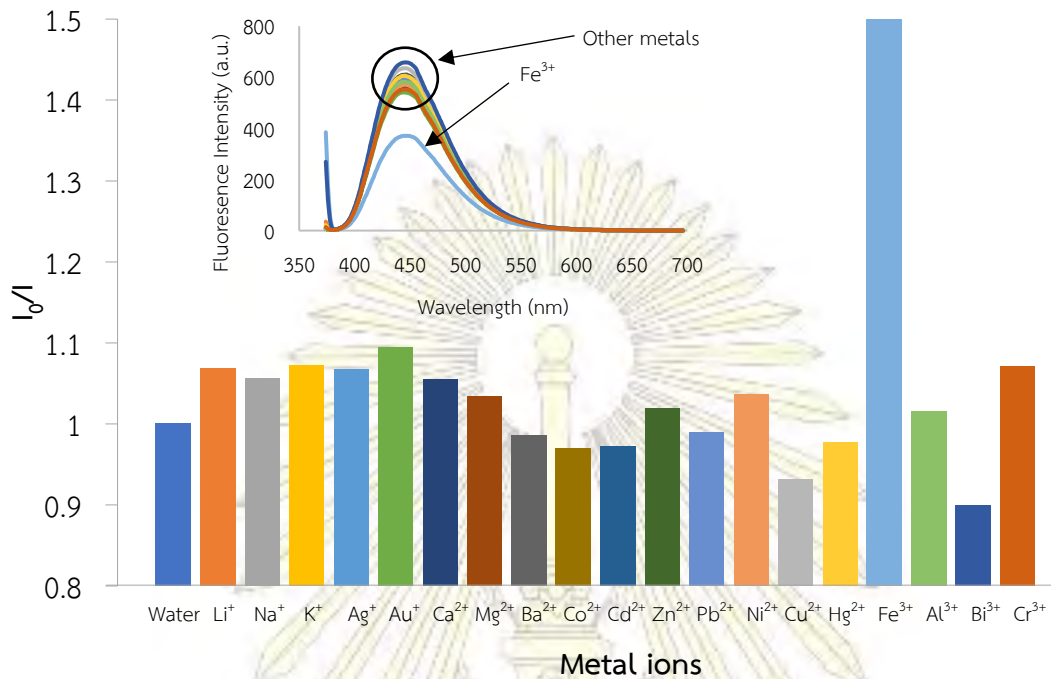
ภายใต้หลอดแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร)

3.2.3 การหาความจำเพาะในการตรวจวัดไอออนของโลหะ

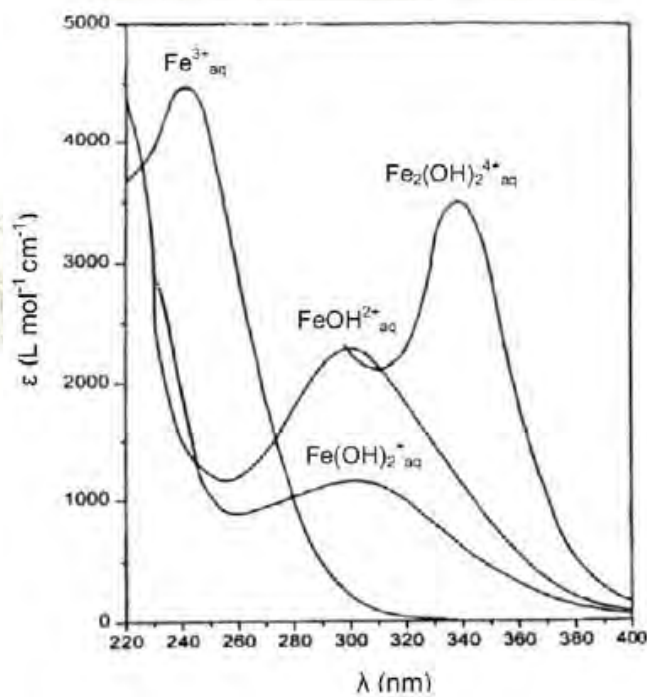
เมื่อได้ผลค่าการดูดกลืนแสงและค่าการคายพลังงานแสงแล้ว จากนั้นจะนำสารทั้ง 3 ชนิดมาศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะต่อสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ โดยใช้สาร 4 5 และ 6 ความเข้มข้น 10 ไมโครโมลาร์ และความเข้มข้นของไอออนโลหะ 100 ไมโครโมลาร์ (10 เท่า)

จากผลการทดลองใช้สาร 4 เป็นตัวตรวจวัดไอออนโลหะ ดังรูปที่ 3.9 พบว่าสัญญาณการเรืองแสงของสาร 4 จะไม่ถูกเปลี่ยนแปลงด้วยไอออนชนิดใด ๆ แต่สัญญาณที่ลดลงไปประมาณ 40% เมื่อเติม Fe³⁺ น่าจะเกิดจากกระบวนการแข่งขันการดูดกลืนแสง (competitive absorption) ด้วย Fe³⁺ ดังจะเห็นได้จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Fe³⁺ ที่ซ้อนทับกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสาร 4 ที่ความยาวคลื่น 369 นาโนเมตร (รูปที่ 3.10)³⁰

ผลการทดลองนี้แสดงว่ารูปร่างของบริเวณหน่วยจับที่เชื่อมต่อกับแนพทาลีไมด์ด้วยออกซิเจน ยังไม่มีความเหมาะสมหรือมีจำนวนอะตอมผู้ให้ (donor atom) น้อย ทำให้ไม่สามารถเกิดการคีเลทกับไอออนโลหะได้อย่างมีประสิทธิภาพ

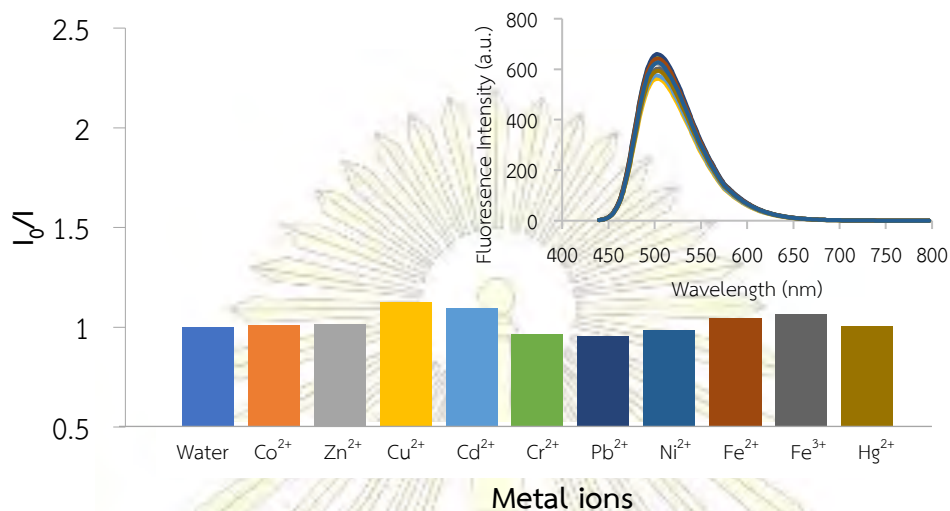


รูปที่ 3.9 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 4 หลังจากเติมไอออนของโลหะ ([4] = 10 ไมโครโมลาร์, [ไอออนโลหะ] = 100 ไมโครโมลาร์ ที่ 25 °C ในเอทานอล)



รูปที่ 3.10 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของไอออน Fe³⁺ 30

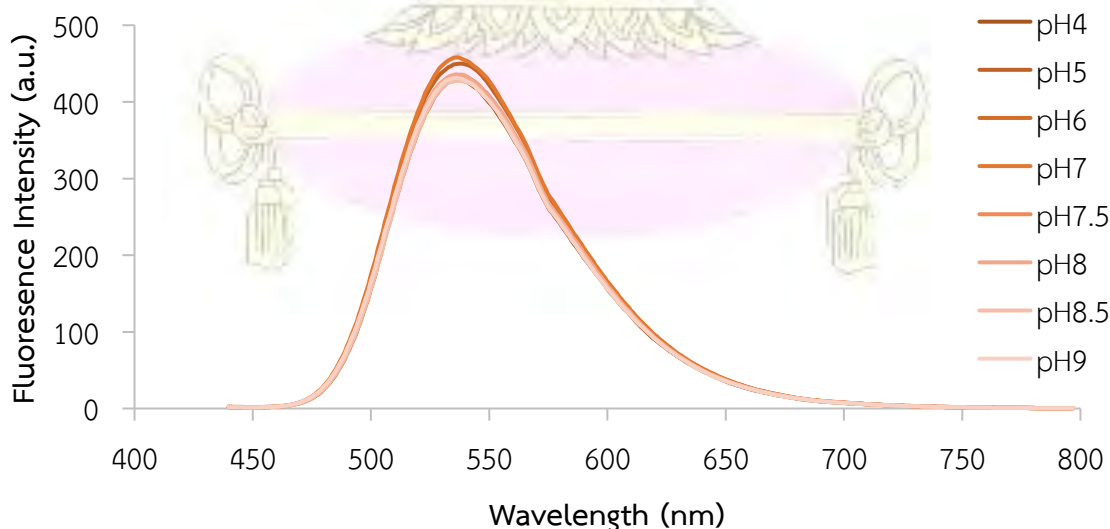
จากผลการทดลองใช้สาร 5 เป็นตัวตรวจวัดไอออนโลหะ ดังรูปที่ 3.11 พบว่าการเติมไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์อย่างมีนัยสำคัญ แม้ทำการเปลี่ยนตัวทำละลายหลายชนิดแล้วก็ตาม แสดงว่าบริเวณหน่วยจับที่มีจำนวนอะตอมไนโตรเจนที่น้อย จะไม่สามารถเกิดการคีเลทกับไอออนโลหะอย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 3.11 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5 หลังจากเติมไอออนของโลหะ

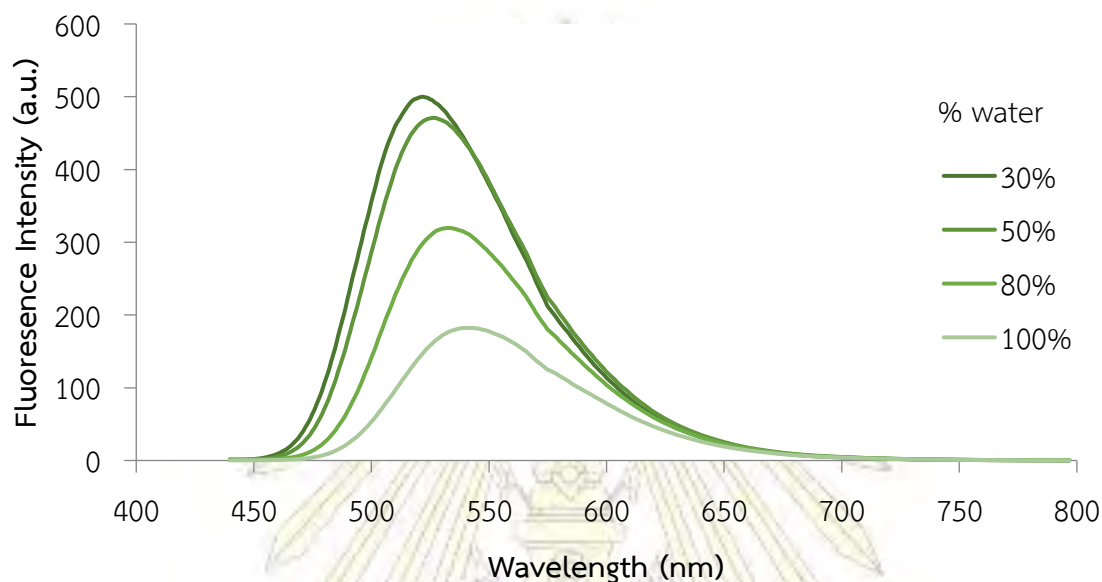
([5] = 10 ไมโครโมลาร์, [ไอออนโลหะ] = 100 ไมโครโมลาร์ ที่ 25 °C ใน THF:H₂O = 1:1)

เนื่องจากสัญญาณการเรืองแสงของสาร 5 ไม่สามารถถูกเปลี่ยนแปลงได้โดยไอออนโลหะชนิดใด ๆ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาสมบัติอื่น ๆ โดยเริ่มจากการวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5 ในช่วง pH 4 ถึง 9 โดยคาดว่าสาร 5 ซึ่งมีหมู่เอมีนน่าจะแสดงสมบัติเชิงแสงที่ขึ้นกับค่า pH อย่างไรก็ดี ผลการทดลองพบว่าโครงสร้างของสาร 5 มีความเสถียรต่อทั้งในสภาวะที่เป็นกรดและเบส โดยจะไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์อย่างมีนัยสำคัญที่ pH ต่างกัน (รูปที่ 3.12)



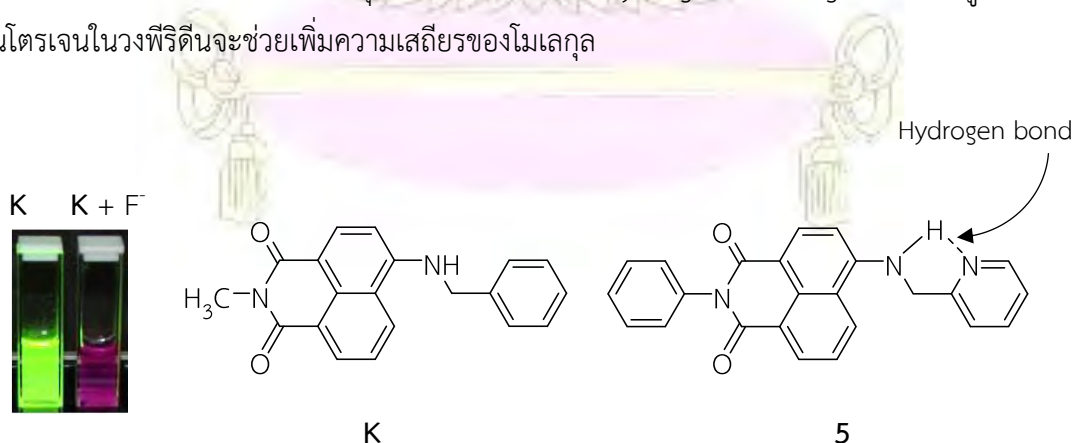
รูปที่ 3.12 อิทธิพลจาก pH ที่ส่งผลต่อสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5 (DMSO:H₂O = 1:1)

แตเมื่อนำมาทดสอบอิทธิพลของตัวทำละลายต่อสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์โดยเปลี่ยนสัดส่วนของเตตระไฮโดรฟิวแรนและน้ำ พบว่าเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นจะทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลงและเกิดการเลื่อนไปทางสีแดง (red-shift) ซึ่งคาดว่า การลดลงของสัญญาณเกิดจากความสามารถในการละลายของสาร 5 ลดลงเมื่อในตัวทำละลายมีน้ำเพิ่มขึ้น และการเลื่อนไปทางสีแดงเป็นผลจากการที่สถานะกระตุ้น (excited state) ถูก stabilize ได้ดีขึ้นในตัวทำละลายที่มีขั้วสูงขึ้น (รูปที่ 3.13)



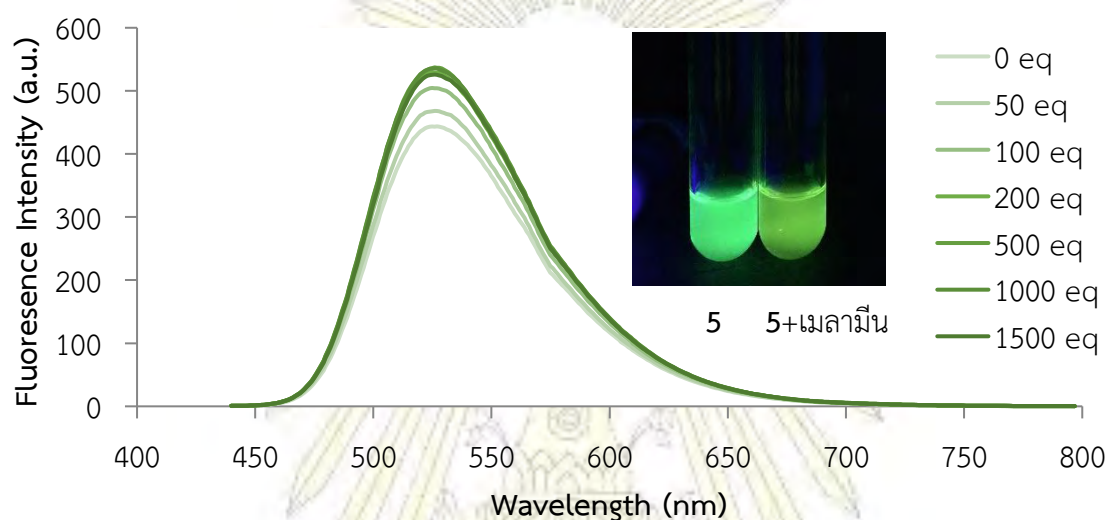
รูปที่ 3.13 แสดงอิทธิพลจากน้ำต่อการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5 ใน THF/H₂O

จากงานวิจัยที่ผ่านมา³¹ พบว่าเซนเซอร์ K ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายคลึงกับสาร 5 จะสามารถถูก deprotonate ที่พันธะ N-H ได้ด้วยแอนไอออนที่มีคุณสมบัติเป็นเบส เช่น ฟลูออไรด์ ดังรูปที่ 3.14 แต่จากการทดลองพบว่าสาร 5 ที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เมื่อเติมแอนไอออน ซึ่งคาดว่าพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intramolecular hydrogen bonding) ระหว่างหมู่เอมีนและไนโตรเจนในวงพีริดีนจะช่วยเพิ่มความเสถียรของโมเลกุล



รูปที่ 3.14 เปรียบเทียบโครงสร้างของเซนเซอร์ 5 และเซนเซอร์จากงานวิจัยที่ผ่านมา

ตามที่โครงสร้างของสาร 5 มีหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่เอมีนทุติยภูมิซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ และสัญญาณการเรืองแสงของสารนี้ยังขึ้นกับสภาพขั้วของตัวทำละลาย ผู้วิจัยจึงคาดว่าสารนี้อาจจะสามารถนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดเมลามีนซึ่งมีพันธะไฮโดรเจนได้³²⁻³³ เมื่อทำการหยดเมลามีนลงไปบนสารละลายของสาร 5 และปรับปริมาตรสารละลายด้วยเตตระไฮโดรฟิวแรนและน้ำในอัตราส่วน 1:1 สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของแสงฟลูออเรสเซนซ์ภายใต้หลอดไฟแบล็คไลท์ (365 นาโนเมตร) ดังรูปที่ 3.15 แต่เมื่อนำมาตรวจวัดด้วยเครื่องวัดฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าการเติมเมลามีนจะทำให้สัญญาณของฟลูออเรสเซนซ์ที่ได้จะสูงขึ้นตามความเข้มข้นของเมลามีนที่เพิ่มขึ้นแต่ไม่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นของแสงที่คายออกมา



รูปที่ 3.15 แสดงอิทธิพลจากเมลามีนต่อสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5

([5] = 10 ไมโครโมลาร์ ที่ 25 °C ใน THF/H₂O = 1:1)

จากสเปกตรัมที่ได้จะพบว่าต้องใช้ความเข้มข้นของเมลามีนสูงมากในการเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร 5 เพียงเล็กน้อย ดังนั้นสาร 5 จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการเป็นตัวตรวจวัดสำหรับเมลามีน และเมื่อนำสาร 5 ไปเปลี่ยนรูปเป็นเกลือไฮโดรคลอไรด์โดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ลงไปบนสารละลายของสาร 5 ซึ่งหวังว่าจะสามารถใช้เกลือที่ได้ในการตรวจวัดแอนไอออน แต่ผลการทดลองพบว่าสารที่เกิดขึ้นไม่มีสมบัติความเป็นเกลือเนื่องจากไม่สามารถละลายในน้ำได้ และเมื่อไปตรวจสอบด้วย ¹H-NMR พบว่าเกิดเป็นของผสมที่ไม่สามารถพิสูจน์ทราบโครงสร้างได้ งานวิจัยในส่วนนี้จึงได้ถูกยกเลิกไป

สารละลายของ 6 ในตัวทำละลายที่มีขั้วน้อย เช่น เตตระไฮโดรฟิวแรน จะให้การเรืองแสงสีเขียว ส่วนสารละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วมาก เช่น ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ จะให้การเรืองแสงสีเหลือง ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าตัวทำละลายที่มีขั้วสูงสามารถเพิ่มความเสถียรให้กับสาร 6 ที่สภาวะกระตุ้นได้ดี ทำให้มีช่วงชีวิตนาน

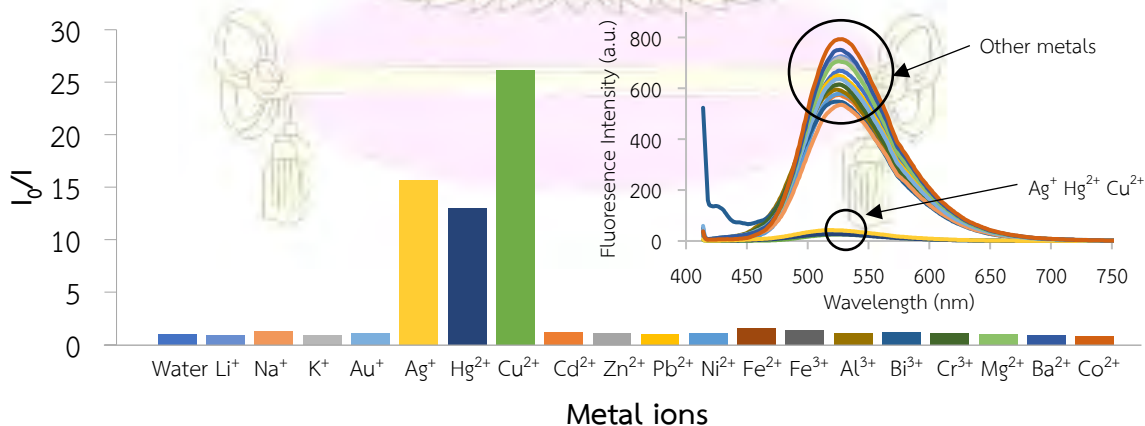
สำหรับการทดลองใช้สาร 6 เป็นตัวตรวจวัดไอออนของโลหะ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและกับน้ำในอัตราส่วน 9:1 โดยปริมาตร พบว่าเมื่อเติมไอออน Ag^+ Hg^{2+} Cu^{2+} ลงไปจะทำให้เกิดการระงับสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence quenching) ที่ความยาวคลื่น 525 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.16 ซึ่งคาดว่าเมื่อไอออนฟลูออโรมีจำนวนไนโตรเจนอะตอมมากขึ้นจะสามารถเกิดการเคลือบไอออนโลหะได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับสาร 6 ที่บริเวณไอออนฟลูออโรนี้เอง ส่งผลให้ความสามารถในการเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนของหมู่เอมีนที่ตำแหน่งที่ 4 ลดลง ทำให้กระบวนการเกิด ICT ในสาร 6 ถูกยับยั้ง สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนจึงหายไป³⁴⁻³⁵

เมื่อทำการเปลี่ยนตัวทำละลายอินทรีย์เป็นชนิดอื่น ได้แก่ เตตระไฮโดรฟิวแรน แอซีโตไนไตรล์ ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากมีการเติมไอออนโลหะตามลงไป คาดว่าเอทานอลซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 24.5 จะสามารถทำให้สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสาร 6 และไอออนโลหะมีความเสถียรมากกว่าในอะซีโตไนไตรล์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 37.5 และ 36.7 ตามลำดับ ส่วนการทดลองในเตตระไฮโดรฟิวแรนนั้นไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงใดๆ เนื่องจากสารละลาย stock solution ของไอออนโลหะนั้นถูกเตรียมในน้ำที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ เมื่อนำไปเจือจางด้วยเตตระไฮโดรฟิวแรนอาจทำให้เกิดการตกตะกอนของไอออนก่อนที่จะเกิดสารเชิงซ้อนกับ 6



6 6 + Ag^+ 6 + Cu^{2+} 6 + Hg^{2+}

รูปที่ 3.16 แสดงการตรวจวัดไอออนชนิดต่าง ๆ ของ 6 ในเอทานอล

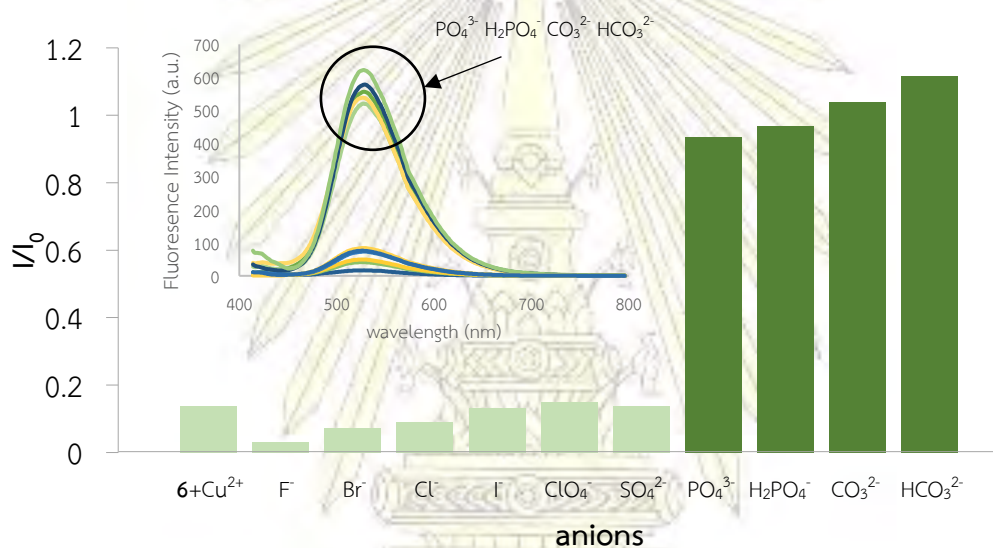


รูปที่ 3.17 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมไอออนโลหะลงไปในสาร 6

([6] = 10 ไมโครโมลาร์, [ไอออนโลหะ] = 100 ไมโครโมลาร์ ที่ 25 °C ในเอทานอล)

จากนั้นนำสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสาร **6** และไอออนของโลหะ มาทำการเติม แอนไอออนชนิดต่าง ๆ ด้วยสมมติฐานที่ว่าแอนไอออนบางชนิดที่เติมลงไปนั้นจะสามารถทำให้ สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร **6** กลับคืนมาเพื่อที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการนำมาใช้เป็น เซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดแอนไอออนได้³⁶

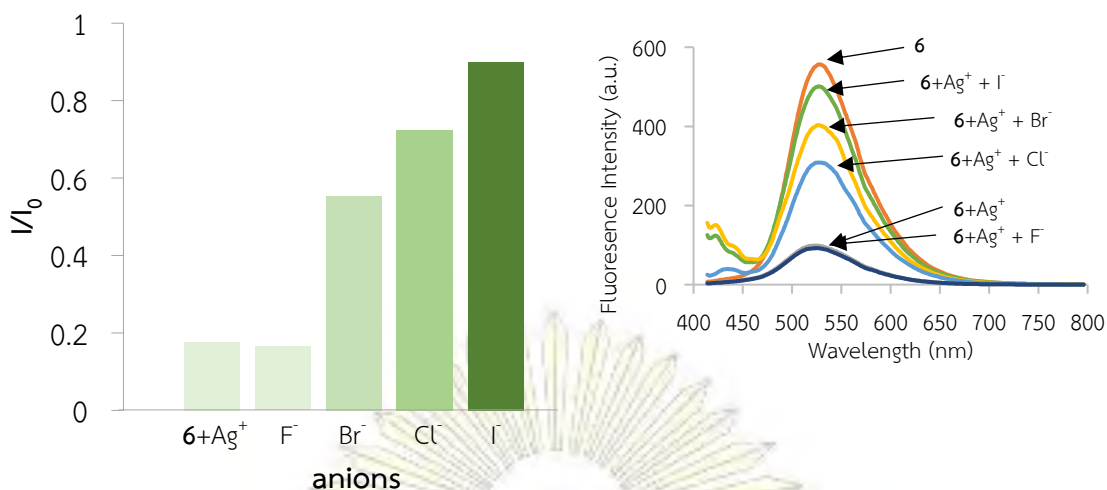
ในการทดลองเติมไอออน Cu(II) ลงในสารละลาย **6** เพื่อให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลง แล้วเติมแอนไอออนด้วยความเข้มข้นที่เท่ากับความเข้มข้นของไอออน Cu(II) ที่เติมลงไป พบว่าไม่สามารถดึงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร **6** กลับคืนมาในกรณีที่เป็นไอออนเฮไลด์ แต่เมื่อเติม ไอออนที่มีสมบัติเป็นเบสอ่อน ได้แก่ PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , CO_3^{2-} และ HCO_3^{2-} พบว่าสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร **6** กลับคืนมา (รูปที่ 3.18) จากผลการทดลองนี้จึงสามารถอธิบายได้ว่าสารเชิงซ้อน ระหว่าง **6** และไอออน Cu^{2+} จะสามารถนำมาใช้ในการจำแนกชนิดแอนไอออนที่มีสมบัติทางกรดเบส ที่แตกต่างกันได้อย่างเบื้องต้น



รูปที่ 3.18 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมแอนไอออนลงไปใน **6**+Cu(II)

([**6**] = 10 ไมโครโมลาร์, $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{แอนไอออน}] = 100$ ไมโครโมลาร์ ที่ 25 °C ในเอทานอล)

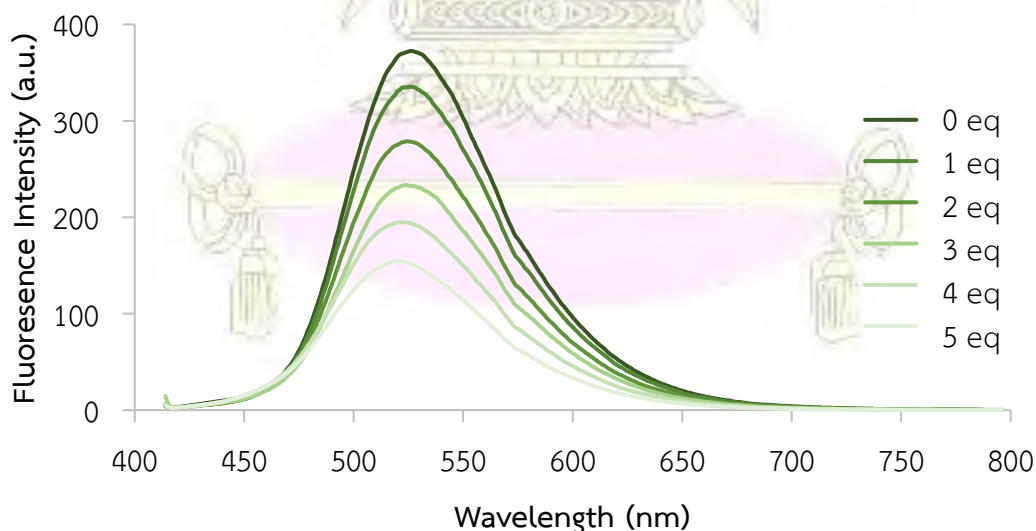
ในกรณีต่อมา ทำการทดลองเติมไอออน Ag^+ ลงในสารละลาย **6** เพื่อให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลง แล้วเติมไอออนเฮไลด์ด้วยความเข้มข้นที่เท่ากับความเข้มข้นของไอออน Cu^{2+} ที่เติมลงไป จากผลการทดลองดังรูปที่ 3.19 พบว่า ไอออน F^- ไม่สามารถทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร **6** กลับคืนมาได้ แต่ไอออน Cl^- , Br^- และ I^- สามารถทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์กลับคืนมาได้ โดยแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของสัญญาณจะเริ่มจาก Cl^- , Br^- และ I^- ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามแนวโน้มค่าคงที่การตกตะกอน (K_{sp}) ระหว่างไอออน Ag^+ และไอออนเฮไลด์ ดังนั้นการนำสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสาร **6** และไอออน Ag^+ เพื่อใช้สำหรับการตรวจวัดแอนไอออนจึงไม่มีความเหมาะสม เนื่องจากไอออนเฮไลด์เกือบทุกตัวสามารถทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของสาร **6** กลับคืนมาได้



รูปที่ 3.19 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมไอออนเฮไลต์ลงไป 6+Ag⁺

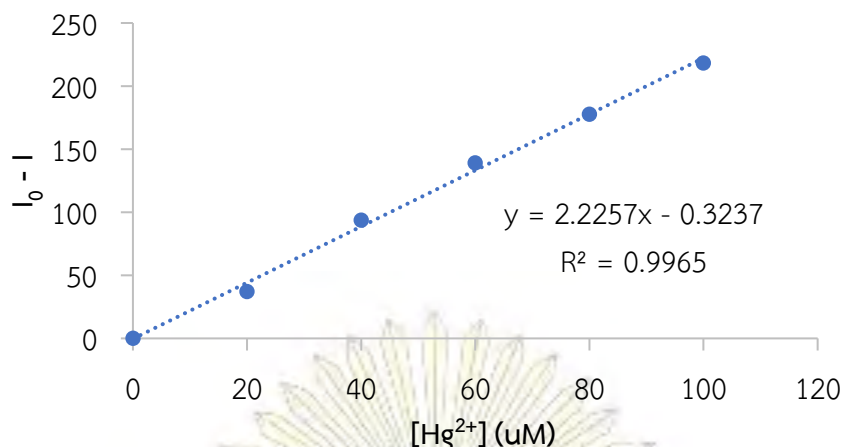
([6] = 10 ไมโครโมลาร์, [Ag⁺] = [แอนไอออน] = 100 ไมโครโมลาร์ ที่ 25 °C ในเอทานอล)

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้สนใจความจำเพาะในการตรวจวัดไอออน Hg²⁺ เนื่องจากไอออน Hg²⁺ เป็นไอออนที่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย ซึ่งสามารถเกิดการเจ็บป่วยมากับอาหารหรือน้ำ ทำให้การตรวจวัดไอออนปรอทถูกให้ความสำคัญอย่างมาก จากผลการทดลองการไทเทรชันระหว่างสาร 6 กับไอออน Hg²⁺ ดังรูปที่ 3.20 พบว่าต้องใช้ความเข้มข้นของไอออน Hg²⁺ ประมาณ 6 eq จึงจะสามารถลดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ได้ต่ำสุดจนไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงต่อ แสดงให้เห็นว่าสารเชิงซ้อนระหว่างสาร 6 และไอออน Hg²⁺ มีค่าคงที่ในการเกิดสารเชิงซ้อน (associative constant) ค่อนข้างต่ำหากเกิดในสัดส่วน 1:1 สามารถคำนวณค่า LOD ในการตรวจวัดไอออน Hg²⁺ ได้เท่ากับ 5.82 ไมโครโมลาร์



รูปที่ 3.20 แสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ในการไทเทรตระหว่างสาร 6 กับไอออน Hg²⁺

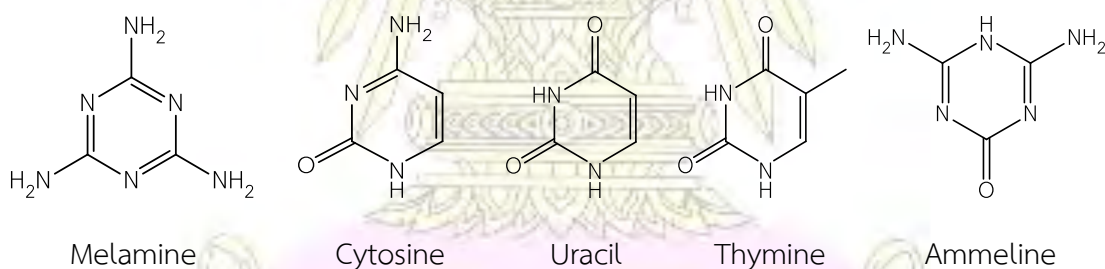
([6] = 10 ไมโครโมลาร์, ที่ 25 °C ในเอทานอล/น้ำ = 9:1)



รูปที่ 3.21 แสดงค่า $-\log I_0/I$ ของสาร 6 (20 ไมโครโมลาร์) ที่ความยาวคลื่น 525 นาโนเมตร ต่อการเพิ่มความเข้มข้นของไอออน Hg^{2+}

เนื่องจากไอออน Hg^{2+} สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเมลามีนได้³⁷⁻³⁸ ผู้วิจัยจึงสนใจถึงประสิทธิภาพในการนำไปใช้ในการตรวจวัดเมลามีน โดยคาดว่าจะการเติมเมลามีนตามลงไป เมลามีนจะสามารถดึงไอออน Hg^{2+} ออกจากสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสาร 6 กับไอออน Hg^{2+} ได้ ทำให้ได้ระบบการตรวจวัดเมลามีนแบบ turn-on

ในการทดลองมีการทดสอบโดยใช้เมลามีนและสารที่มีโครงสร้างลักษณะคล้ายกับเมลามีน 4 ชนิดที่มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 3.22 เพื่อศึกษาผลรบกวนในการตรวจวัด

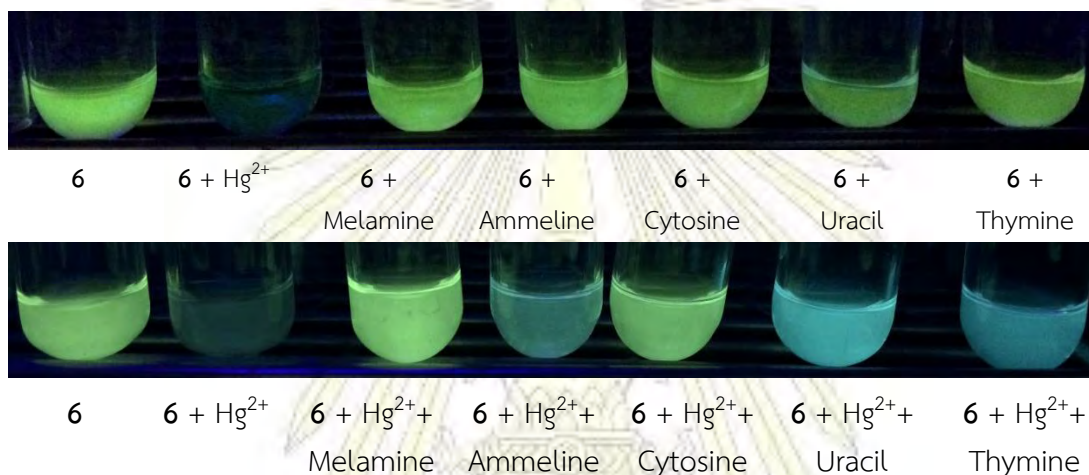


รูปที่ 3.22 แสดงโครงสร้างสารที่มีลักษณะคล้ายเมลามีน

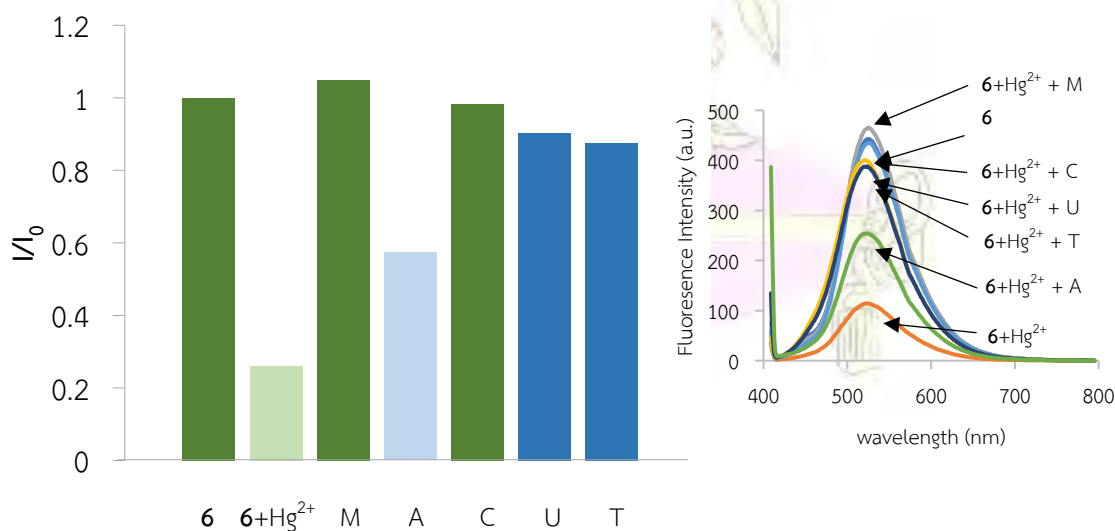
ผลการทดลองในตารางที่ 3.2 พบว่าสารทุกชนิดสามารถทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์กลับคืนมาได้ โดยเมลามีนและไซโทซีนจะให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์กลับมาเป็นสีเขียวที่ความยาวคลื่นเดิม ในขณะที่การเติมอะมิลิน ยูราซิล และไทมีนจะทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์กลับคืนมาเป็นสีฟ้า น้ำทะเล ผลการทดลองนี้อาจสามารถอธิบายได้ในเบื้องต้นว่า เมลามีนและไซโทซีนที่เติมลงไปนั้นสามารถดึงไอออน Hg^{2+} ออกจากสารประกอบเชิงซ้อนของ 6 ได้ ในขณะที่สารที่เหลืออาจเกิดการสร้างพันธะโคออร์ดิเนตกับไอออน Hg^{2+} เพิ่มอีกหนึ่งพันธะ ทำให้เกิดรูปแบบสารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ที่สามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ออกมาเป็นสีฟ้า

ตารางที่ 3.2 แสดงการเปรียบเทียบความยาวคลื่นแสงสูงสุดที่คายออกมา (นาโนเมตร) และ I/I_0

สาร	λ_{\max} (nm)	I/I_0
6	525.07	1.000
6 + Hg^{2+}	524.02	0.259
6 + Hg^{2+} + Melamine (M)	525.07	1.050
6 + Hg^{2+} + Ammeline (A)	522.98	0.574
6 + Hg^{2+} + Cytosine (C)	525.97	0.982
6 + Hg^{2+} + Uracil (U)	521.04	0.904
6 + Hg^{2+} + Thymine (T)	522.98	0.876



รูปที่ 3.23 แสดงการตรวจวัดไอออน He^{2+} และสารที่มีไนโตรเจนในเอทานอล



รูปที่ 3.24 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์หลังจากเติมเมลามีนและสารรบกวนลงไปใน $6 + \text{Hg}^{2+}$
 ($[6] = 10$ ไมโครโมลาร์, $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{สารที่มีไนโตรเจน}] = 100$ ไมโครโมลาร์ ที่ 25°C ในเอทานอล)

บทที่ 4

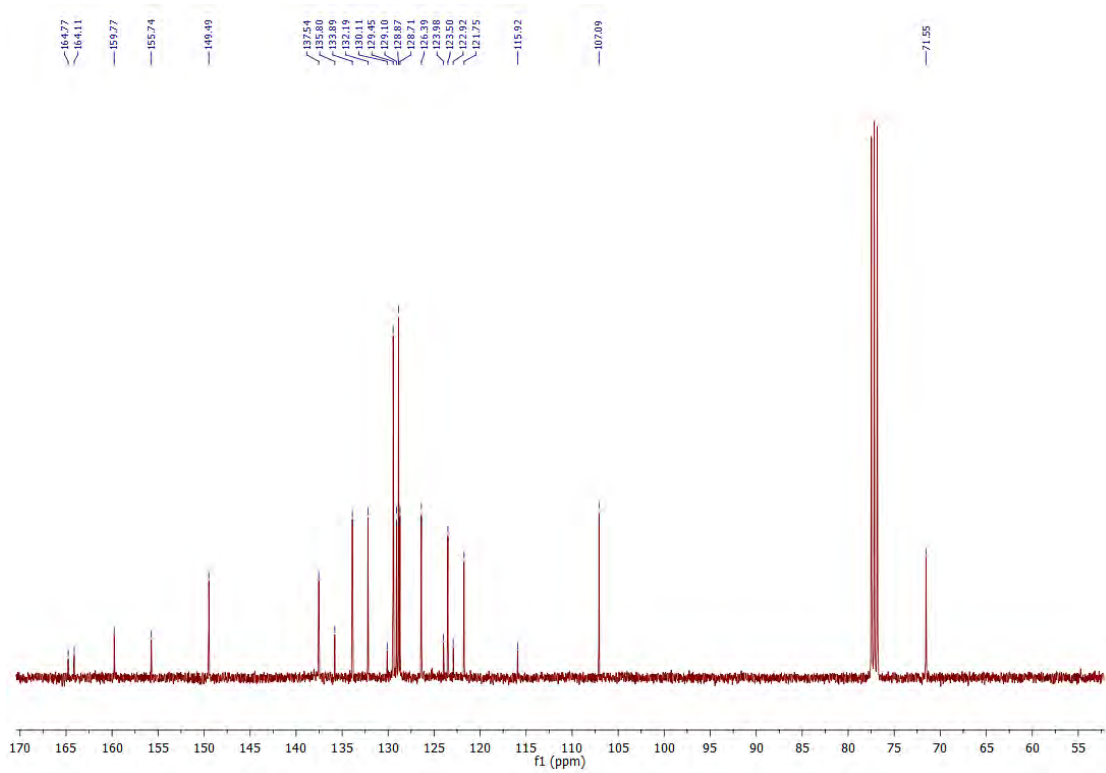
สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์การสังเคราะห์อนุพันธ์ของเอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งที่ 4 ทั้งหมด 3 ชนิด จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 ชนิด มาศึกษาสมบัติทางแสงในสารละลายเอทานอล พบว่าหมู่แทนที่ที่เป็นออกซิเจน (4) จะให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ช่วงความยาวคลื่น 369 นาโนเมตร ในขณะที่หมู่แทนที่ที่เป็นไนโตรเจน (5 และ 6) จะให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ช่วงความยาวคลื่น 400-430 นาโนเมตร ส่งผลให้มีค่าความยาวคลื่นของการคายพลังงานแสงสูงสุดแตกต่างกัน โดยหมู่แทนที่ที่เป็นออกซิเจนจะให้การเรืองแสงสีน้ำเงิน ในขณะที่หมู่แทนที่ที่เป็นไนโตรเจนจะให้การเรืองแสงสีเขียว จากนั้นยังพบว่า สาร 6 ที่มีหมู่ไดฟิโคลิลเอมีนเป็นองค์ประกอบซึ่งเป็นอนุพันธ์ของเอ็น-ฟีนิล-1,8-แนพทาลิไมด์ชนิดใหม่ สามารถใช้เป็นตัวตรวจวัดไอออนปรอท (Hg^{2+}) ทองแดง (Cu^{2+}) เงิน (Ag^+) ได้ โดยมีกลไกแบบดับสัญญาณ (quenching) โดยให้ค่า limit of detection ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 5.82 ไมโครโมลาร์ และคาดว่าสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสาร 6 และไอออน Hg^{2+} จะสามารถถูกนำมาใช้ในการพัฒนาระบบตรวจวัดสารที่มีไนโตรเจนในรูปแบบ turn-on ได้

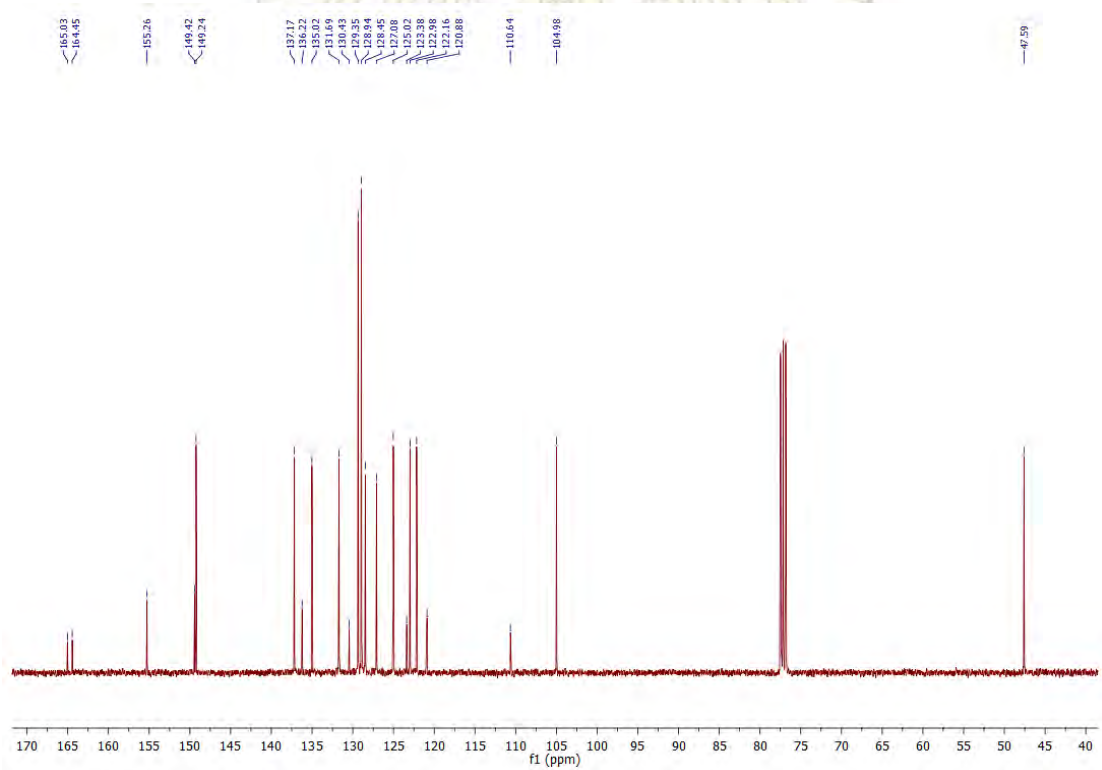




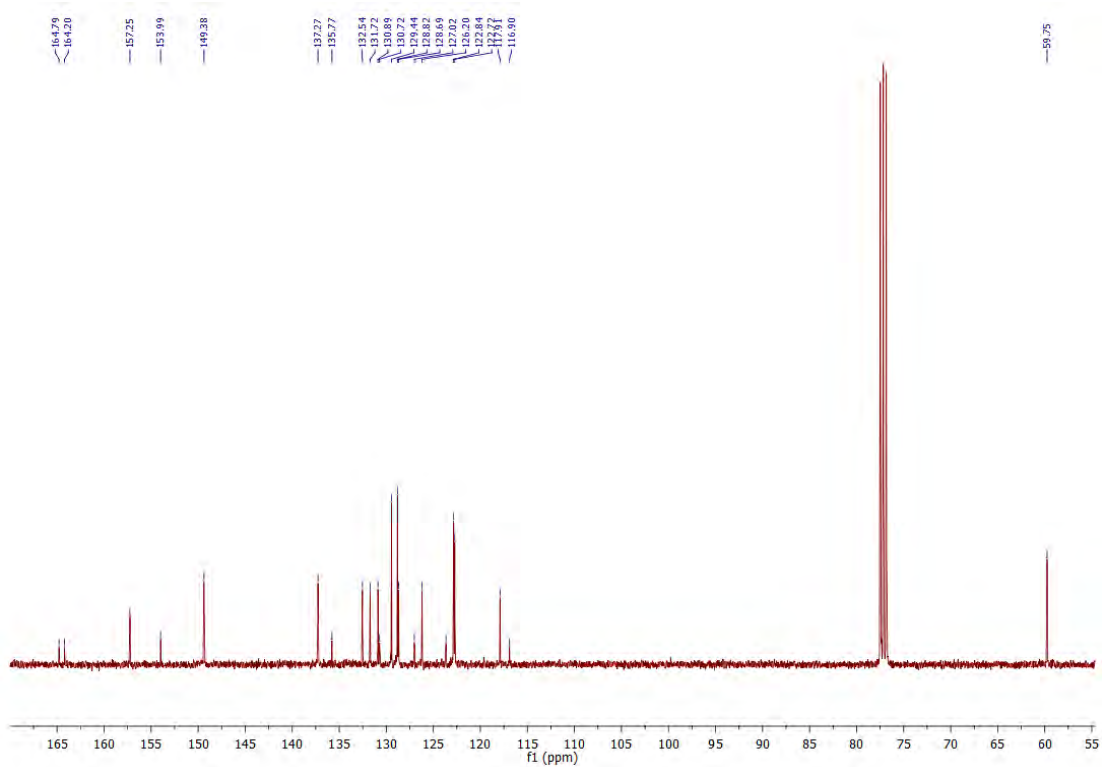
ภาคผนวก



รูปที่ 1 แสดง $^{13}\text{C-NMR}$ ของสาร 4 ใน CDCl_3



รูปที่ 2 แสดง $^{13}\text{C-NMR}$ ของสาร 5 ใน CDCl_3



รูปที่ 3 แสดง ^{13}C -NMR ของสาร 6 ใน CDCl_3



บรรณานุกรม

1. Sui, B.; Tang, S.; Liu, T.; Kim, B.; Belfield, K. D. Novel BODIPY-Based Fluorescence Turn-On Sensor for Fe³⁺ and its Bioimaging Application in Living Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, *6* (21), 18408-18412.
2. Bannwarth, M.; Ivan R. Correa, J.; Sztretye, M.; Pouvreau, S.; Fellay, C.; Aebischer, A.; Royer, L.; Rios, E.; Johnsson, K. Indo-1 Derivatives for Local Calcium Sensing. *ACS Chem. Biol.* **2009**, *4* (3), 179–190.
3. Nolan, E. M.; Lippard, S. J. A “Turn-On” Fluorescent Sensor for the Selective Detection of Mercuric Ion in Aqueous Media. *J. AM. CHEM. SOC.* **2003**, *125*, 14270-14271.
4. Gunduz, Z. Y.; Gunduz, C.; Ozpinar, C.; Urucu, O. A. A Novel Schiff-base as a Cu(II) Ion Fluorescent Sensor in Aqueous Solution. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *136 Pt C*, 1679-83.
5. Carter, K. P.; Young, A. M.; Palmer, A. E. Fluorescent Sensors for Measuring Metal Ions in Living Systems. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (8), 4564-4601.
6. Bakera, A.; Gentyb, D., Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *J. hydrol.* **1999**, *217*, 19-34.
7. Podam, N. Using of Synchronous Fluorescence Technique in to Determine Organic Pollutants From Industrial Wastewater in Surface Water. PhD Thesis. Prince of Songkla University, 2007.
8. Zhu, H.; Fan, J.; Wang, B.; Peng, X., Fluorescent, MRI, and Colorimetric Chemical Sensors for the First-row D-Block Metal Ions. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (13), 4337-4366.
9. Sahoo, S. K.; Sharma, D.; Bera, R. K.; Crisponi, G.; Callan, J. F. Iron(III) Selective Molecular and Supramolecular Fluorescent Probes. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (21), 7195-7227.
10. Liu, Z.; He, W.; Guo, Z. Metal coordination in photoluminescent sensing. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1568-1600.
11. Li, M. Novel Sensors for the Detection of Biologically Important Species. PhD Thesis, University of Bath, 2015.
12. Xu, Z.; Xiao, Y.; Qian, X.; Cui, J.; Cui, D. Ratiometric and Selective Fluorescent Sensor for Cu^{II} Based on Internal Charge Transfer (ICT). *Org. Lett.* **2005**, *7* (5), 889-892.

13. Li, C. Y.; Xu, F.; Li, Y. F.; Zhou, K.; Zhou, Y. A Fluorescent Chemosensor for Hg²⁺ Based on Naphthalimide Derivative by Fluorescence Enhancement in Aqueous Solution. *Anal. Chim. Acta.* **2012**, *717*, 122-6.
14. Lee, S.; Lee, J. H.; Pradhan, T.; Lim, C. S.; Cho, B. R.; Bhuniya, S.; Kim, S.; Kim, J. S. Fluorescent Turn-On Zn²⁺ Sensing in Aqueous and Cellular Media. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *160* (1), 1489-1493.
15. Zhang, J. F.; Kim, S.; Han, J. H.; Lee, S. J.; Pradhan, T.; Cao, Q. Y.; Lee, S. J.; Kang, C.; Kim, J. S. Pyrophosphate-Selective Fluorescent Chemosensor Based on 1,8-Naphthalimide-DPA-Zn(II) Complex and Its Application for Cell Imaging. *Org. Lett.* **2011**, *13* (19), 5294–5297.
16. Zhang, Z.; Chen, Y.; Xu, D.; Yang, L.; Liu, A. A New 1,8-Naphthalimide-Based Colorimetric and "Turn-On" Fluorescent Hg²⁺ Sensor. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *105*, 8-13.
17. Chen, Z.; Wang, L.; Zou, G.; Tang, J.; Cai, X.; Teng, M.; Chen, L. Highly Selective Fluorescence Turn-On Chemosensor Based on Naphthalimide Derivatives for Detection of Copper(II) Ions. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *105*, 57-61.
18. Kang, L.; Xing, Z. Y.; Ma, X. Y.; Liu, Y. T.; Zhang, Y. A Highly Selective Colorimetric and Fluorescent Turn-On Chemosensor for Al³⁺ Based on Naphthalimide Derivative. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, *167*, 59-65.
19. Liu, H.-Y.; Chen, L.-F.; Wang, H.-Y.; Wan, Y.; Wu, H. Synthesis and Photophysical Properties of Novel Fluorescent Materials Containing 2,4,6-Triphenylpyridine and 1,8-Naphthalimide Units using Suzuki Reaction. *RSC Adv.* **2016**, *6* (97), 94833-94839.
20. Zhou, G.; Wang, H.; Ma, Y.; Chen, X. An NBD Fluorophore-Based Colorimetric and Fluorescent Chemosensor for Hydrogen Sulfide and its Application for Bioimaging. *Tetrahedron.* **2013**, *69* (2), 867-870.
21. Bae, J.; Choi, J.; Park, T. J.; Chang, S.-K. Reaction-Based Colorimetric and Fluorogenic Signaling of Hydrogen Sulfide using a 7-Nitro-2,1,3-Benzoxadiazole–Coumarin Conjugate. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55* (6), 1171-1174.
22. Zhu, Z.; Liu, W.; Cheng, L.; Li, Z.; Xi, Z.; Yi, L. New NBD-Based Fluorescent Probes for Biological Thiols. *Tetrahedron Letters* **2015**, *56* (25), 3909-3912.

23. Bae, J.; Choi, M. G.; Choi, J.; Chang, S.-K. Colorimetric Signaling of Hydrogen Sulfide by Reduction of a Phenylseleno-Nitrobenzoxadiazole Derivative. *DYES PIGMENTS*. **2013**, *99* (3), 748-752.
24. Gao, X.; Li, X.; Li, L.; Zhou, J.; Ma, H. A Simple Fluorescent Off-On Probe for the Discrimination of Cysteine from Glutathione. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (45), 9388-9390.
25. Georgiev, N. I.; Bojinov, V. B. Design, Synthesis and Sensor activity of a Highly Photostable Blue Emitting 1,8-Naphthalimide. *J. Lumin.* **2012**, *132* (9), 2235-2241.
26. Marinova, N. V.; Georgiev, N. I.; Bojinov, V. B. Design, Synthesis and pH Sensing Properties of Novel 1,8-Naphthalimide-Based Bichromophoric System. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2011**, *222* (1), 132-140.
27. Bojinov, V. B.; Panova, I. P.; Simeonov, D. B.; Georgiev, N. I. Synthesis and Sensor Activity of Photostable Blue Emitting 1,8-Naphthalimides Containing S-Triazine UV Absorber and HALS Fragments. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2010**, *210* (2-3), 89-99.
28. Bojinov, V. B.; Simeonov, D. B. Synthesis of Highly Photostable Blue-Emitting 1,8-Naphthalimides and Their Acrylonitrile Copolymers. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *95* (1), 43-52.
29. Yordanova, S.; Temiz, H. T.; Boyaci, I. H.; Stoyanov, S.; Vasileva-Tonkova, E.; Asiri, A.; Grabchev, I. Synthesis, Characterization and in Vitro Antimicrobial Activity of a new Blue Fluorescent Cu(II) Metal Complex of Bis-1,8-Naphthalimide. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1101*, 50-56.
30. Loures, C. C. A.; Alcântara, M. A. K.; Filho, H. J. I.; Silva, F. T.; Paiva, T. C. B.; Teixeira, A. C. S. C.; Samanamud, G. R. L. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *I.RE.C.H.E.* **2013**, *5* (2), 102-120.
31. Misra, A.; Shahid, M.; Dwivedi, P.; Srivastava, P.; Ali, R.; Razi, S. S., A Simple Naphthalimide-Based Receptor for Selective Recognition of Fluoride Anion. *ARKIVOC*. **2013**, *2*, 133-145.
32. Rthner, F. W.; Yao, S. Merocyanine Dyes Containing Imide Functional Groups: Synthesis and Studies on Hydrogen Bonding to Melamine Receptors. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8943-8949.

33. Cui, D.; Qian, X.; Liu, F.; Zhang, R. Novel Fluorescent pH Sensors Based on Intramolecular Hydrogen Bonding Ability of Naphthalimide. *ORG. LETT.* **2004**, *6* (16), 2757-2760.
34. Wang, H.; Yang, L.; Zhang, W.; Zhou, Y.; Zhao, B.; Li, X. A Colorimetric Probe for Copper(II) Ion Based on 4-Amino-1,8-Naphthalimide. *Inorganica. Chimica. Acta.* **2012**, *381*, 111-116.
35. Zhang, J. F.; Park, M.; Ren, W. X.; Kim, Y.; Kim, S. J.; Jung, J. H.; Kim, J. S. A Pellet-Type Optical Nanomaterial of Silica-Based Naphthalimide-DPA-Cu(II) Complexes: Recyclable Fluorescence Detection of Pyrophosphate. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (12), 3568-3570.
36. Zhang, J. F.; Kim, S.; Han, J. H.; Lee, S. J.; Pradhan, T.; Cao, Q. Y.; Lee, S. J.; Kang, C.; Kim, J. S., Pyrophosphate-Selective Fluorescent Chemosensor Based on 1,8-Naphthalimide-DPA-Zn(II) Complex and Its Application for Cell Imaging. *ORG. LETT.* **2011**, *13* (19), 5294-5297.
37. Du, J.; Yin, S.; Jiang, L.; Ma, B.; Chen, X., A Colorimetric Logic Gate Based on Free Gold Nanoparticles and the Coordination Strategy between Melamine and Mercury Ions. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (39), 4196-4198.
38. Jiang, B.; Yu, L.; Li, F.; Xie, J. A Dual Functional Electrochemical "On-Off" Switch Sensor for the Detection of Mercury(II) and Melamine. *Sens Actuators B Chem.* **2015**, *212*, 446-450.

ประวัติผู้วิจัย

นายวรากร อัครเสรินนท์ เกิดเมื่อวันที่ 18 เดือน พฤศจิกายน พ.ศ. 2537 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนนวมินทราชินูทิศ สตรีวิทยา 2 จังหวัด กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2552 เคยดำรงตำแหน่งประธานนักเรียนโรงเรียนนวมินทราชินูทิศ สตรีวิทยา 2 เมื่อ พ.ศ. 2552 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 48/428 แขวง สามวาตะวันออก เขต คลองสามวา จังหวัด กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10510 อีเมล Akarasarenon.w@outlook.com

