

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ Schiff base สำหรับการวิเคราะห์คอปเปอร์ (II) ไอออน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

สิงหาคม 2560

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ Schiff base สำหรับการวิเคราะห์คอปเปอร์ (II) ไอออน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

สิงหาคม 2560

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ Schiff base สำหรับการวิเคราะห์คอปเปอร์ (II) ไอออน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

สิงหาคม 2560

ปรางณ อัครพลไพศาล. (2560). *การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ Schiff base สำหรับการวิเคราะห์คอปเปอร์ (II) ไอออน*. ปริญญาานิพนธ์ วท.ม.(เคมี). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. แพน ทองเรือง.

เซ็นเซอร์ทางเคมีชนิดใหม่ $1,1'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol)$, (L_1) และ $1,1'-((1E,1'E)-((1,3-phenylene bis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol)$, (L_2) ได้ถูกออกแบบและสังเคราะห์ขึ้น โมเลกุลประกอบด้วยหมู่ Schiff base และหมู่ hydroxyl ทำหน้าที่เป็นหน่วยจับกับไอออนของโลหะหนักและหมู่ 2-hydroxy-6-nitronaphthalene เป็นหน่วยให้สัญญาณ เมื่อทำการศึกษาความจำเพาะเจาะจงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปีพบว่าลิแกนด์ทั้ง 2 ชนิดเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Cu^{2+} โดยเกิดการระงับการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 540.0 และ 542.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_1 และ L_2 ตามลำดับ อัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} เป็นแบบ 1:1 และค่าคงที่การระงับการวาวแสง K_{sv} ที่คำนวณจากข้อมูลการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปีของลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} มีค่าเท่ากับ $1.65 \times 10^5 M^{-1}$ และ $4.96 \times 10^5 M^{-1}$ ตามลำดับ ในการศึกษาผลการรบกวนของไอออนโลหะหนักและไอออนลบชนิดอื่นที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} พบว่าลิแกนด์ L_1 ถูกรบกวนโดย Zn^{2+} ในขณะที่ลิแกนด์ L_2 ไม่ถูกรบกวนจากไอออนชนิดอื่น นอกจากนี้ผลการศึกษานัฏริยที่เกิดขึ้นระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} ด้วยเทคนิคเคมีคอมพิวเตอร์โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p) พบว่าผลการคำนวณที่ได้มีความสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี จากผลการศึกษาข้างต้นจึงได้มีการนำโมเลกุลเซ็นเซอร์ L_2 มาประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างน้ำผิวดิน พบว่ามีปริมาณ Cu^{2+} อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.66 ± 0.01 ถึง 0.87 ± 0.11 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีช่วงความเป็นเส้นตรง 2 ช่วงคือ 0.25-1.5 และ 1.0-25 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เท่ากับ 0.14 มิลลิกรัมต่อลิตร

SYNTHESIS AND APPLICATION OF SCHIFF BASE LIGANDS FOR COPPER (II) ION
DETECTION



Presented in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Master of Science Degree in Chemistry
at Srinakharinwirot University
August 2017

Pran Aussawaponpaisan. (2017). *Synthesis and application of Schiff base ligands for copper (II) ion detection*. Master thesis. M.Sc. (Chemistry). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Assistant Professor Dr. Piyada Jittangprasert, Assistant Professor Dr. Pan Tongraung.

Novel chemosensors 1,1'-((1*E*,1'*E*)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol), (L_1) and 1,1'-((1*E*,1'*E*)-((1,3-phenylene bis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol), (L_2) were designed and synthesized. The molecules have a Schiff base and hydroxyl groups as a binding unit and a 2-hydroxy-6-nitronaphthalene group as a signaling unit. The complexation studies of both ligands were carried out by fluorescence spectroscopy. The results show that both ligands showed high selectivity for Cu^{2+} ion with significant fluorescence quenching at 540.0 and 542.0 nm for ligand L_1 and L_2 , respectively. The stoichiometry of the complexes between ligand L_1 and L_2 with Cu^{2+} ion were 1:1 and the quenching constants (K_{sv}) of complex were calculated to be $1.65 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ and $4.96 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ using the fluorescence spectroscopy titration data. The interference studies of other metal ions and anions to the complexes between ligand L_1 and L_2 with Cu^{2+} were carried out. The results found that only Zn^{2+} was able to interfere the complex between ligand L_1 and Cu^{2+} . On the other hand the complex between ligand L_2 and Cu^{2+} can be easily detected without interfere from other metal ions and anions. Furthermore, the interaction between ligand L_1 and L_2 and Cu^{2+} were evaluated by computational chemistry using a B3LYP/6-311G(d,p) level of calculation. The results showed a good relatively agreement with the fluorescence spectroscopy experiments. Moreover, ligand L_2 was successfully applied for the determination of Cu^{2+} in water samples. The results showed that the amount of Cu^{2+} were in range of 0.66 ± 0.01 to 0.87 ± 0.11 mg/L. Furthermore, the two linear calibration curves were obtained over the concentration range of 0.25-1.5 and 1.0-25 mg/L and the limit of detection (LOD) was at 0.14 mg/L.

ปริญญาานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ Schiff base สำหรับการวิเคราะห์คอปเปอร์ (II) ไอออน

ของ

ปราณ อัสวพลไพศาล

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. 2560

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์

คณะกรรมการสอบปากเปล่า

.....ที่ปรึกษาหลัก

.....ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จอมใจ สุกใส)

.....ที่ปรึกษาร่วม

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แพน ทองเรือง)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แพน ทองเรือง)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.สุจิตรา ศรีสังข์)

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากทุนรายได้คณะวิทยาศาสตร์ประจำปีงบประมาณ 2557 และ
ทุนรายได้มหาวิทยาลัยประจำปีงบประมาณ 2558

ประกาศคุณูปการ

ปริญญาานิพนธ์นี้เสร็จสมบูรณ์ได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แพน ทองเรือง อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ชี้แนะ ข้อบกพร่องต่างๆ ช่วยแก้ไขปัญหาในการทำงานวิจัย ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยและการเขียนปริญญาานิพนธ์แก่ผู้วิจัยเป็นอย่างดี อีกทั้งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์ ได้เรียนรู้และเห็นคุณค่าของงานวิจัย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้ง และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จอมใจ สุกใส ประธานกรรมการในการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ และอาจารย์ ดร.สุจิตรา ศรีสังข์กรรมการควบคุมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำและชี้แนะข้อบกพร่อง และขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มະຍູໄຮ ກູໂນ ภาควิชาเคมี ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาสำหรับความรู้ทางด้านเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ที่นำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้ และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดความรู้ ให้ความเมตตา เอาใจใส่และให้ความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัยด้วยดีเสมอมา

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒและขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่คอยให้การสนับสนุนทางด้านอุปกรณ์ เครื่องมือ และสถานที่ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้แนะนำ และอำนวยความสะดวกแก่ผู้วิจัยตลอดการศึกษาและการทำวิจัย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและขอขอบพระคุณทุกท่านไว้ ณ โอกาสนี้

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณต่อครอบครัวของผู้วิจัย ผู้วิจัยขอโน้มรำลึกถึงพระคุณบิดา มารดาและญาติสนิททุกท่าน ที่สนับสนุนในทุกๆด้าน ทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในครั้งนี้

ปราณ อัครพลไพศาล

สารบัญ

บทที่	หน้า
1	บทนำ..... 1
	ภูมิหลัง..... 1
	ความมุ่งหมายของการวิจัย..... 3
	ความสำคัญของการวิจัย..... 4
	ขอบเขตของการวิจัย..... 4
	ขั้นตอนดำเนินการวิจัย..... 5
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 6
	ทองแดง..... 6
	เทคนิคการวิเคราะห์ทองแดง..... 7
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 11
3	วิธีดำเนินการวิจัย..... 22
	เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย..... 22
	การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิลลีนเป็น โครงสร้างกลาง ตามลำดับ..... 23
	การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ ประเภท Schiff base กับไอออนของโลหะหนักโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี..... 25
	การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี..... 26
	การศึกษาการระงับการคายแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิค ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี..... 26

สารบัญ(ต่อ)

บทที่	หน้า
3 (ต่อ)	
การศึกษาผลการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออน.....	27
การศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์.....	28
การประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดิน.....	29
4 ผลการทดลอง.....	32
การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิล ลีนเป็นโครงสร้างกลาง ตามลำดับ.....	32
การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับไอออนของโลหะหนักโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี.....	36
การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี.....	38
การศึกษาการระงับการคายแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี.....	39
การศึกษาผลการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับ คอปเปอร์ (II) ไอออน.....	41
การศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์.....	43

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่

4 (ต่อ)

การประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัด
คอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดิน.....

47

5 สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....

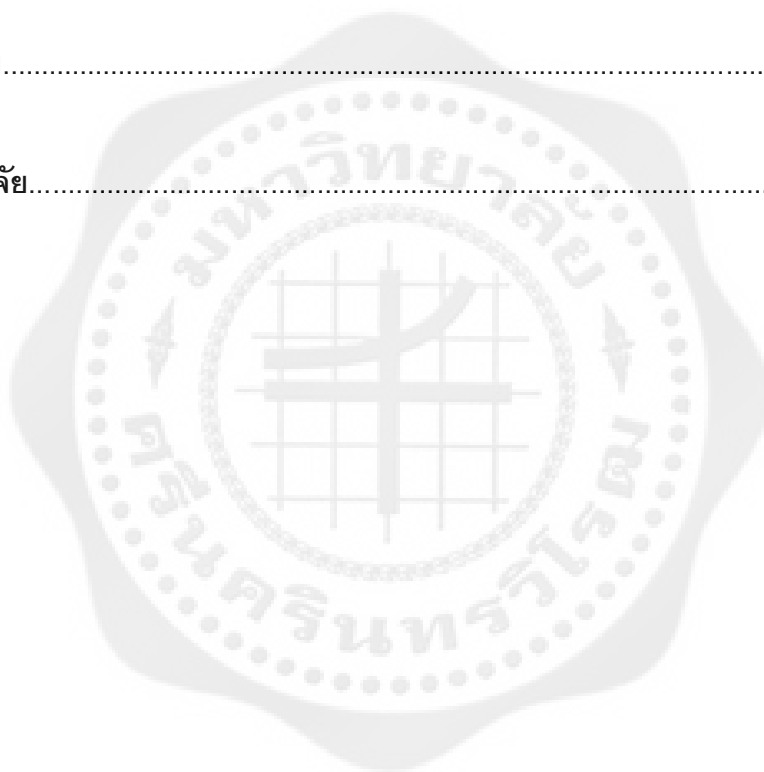
50

บรรณานุกรม.....

53

ประวัติย่อผู้วิจัย.....

57



บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 แสดงค่าผลต่างพลังงานสัมพัทธ์ (kcal/mol) ของโครงสร้างลิแกนด์ Schiff base L_1 และ L_2 ที่ได้จากการคำนวณโดยเทคนิคเคมีคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G(d,p).....	45
2 ผลการศึกษาความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์.....	49
3 ปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างน้ำผิวดินเมื่อใช้ลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด.....	50



บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 ลักษณะโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่มีหมู่เอทิลีน ; L_1 และ หมู่ไดเมทิลฟีนิลีน ; L_2 เป็นโครงสร้างกลาง	3
2 ลักษณะโครงสร้างของ 1,1'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) ; L_1 และ 1,1'-((1E,1'E)-((1,3-phenylenebis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) ; L_2	11
3 การจับระหว่างแมกนีเซียมไอออนกับ receptor 1.....	12
4 โครงสร้างของ receptor 2, 3 และ 4.....	13
5 โครงสร้างของ receptor 5.....	13
6 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างนิกเกิลไอออนกับ receptor 6.....	14
7 แสดงโครงสร้างและลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์ไอออนกับreceptor 7 และ 8.....	15
8 ตัวอย่างโครงสร้างที่เสถียรของโมเลกุลเซ็นเซอร์ซาเลนซึ่งได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 03 และใช้ระเบียบวิธี B3LYP 6-31G(d,p).....	16
9 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu^{2+} ไอออนกับ receptor 9.....	17
10 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Al^{3+} กับ receptor 10.....	17
11 โครงสร้างของ receptor 11 และสีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง receptor 11 กับไอออนบวกในตัวทำละลายชนิดต่างๆ.....	18
12 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu^{2+} กับอนุภาคนาโนที่มีการปรับปรุงผิวหน้าด้วย 4-mercaptobenzoic acid.....	19
13 โครงสร้างของ bromopyrogallol red (BPR).....	20
14 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu^{2+} กับ receptor 12.....	20
15 โครงสร้างของ BODIPY-based ที่สังเคราะห์ได้.....	21
16 การสังเคราะห์ 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น.....	24
17 การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข).....	25

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
18 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข).....	34
19 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข).....	35
20 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของลิแกนด์อิสระ (0.010 มิลลิโมลาร์) และสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้แก่ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Fe^{2+} ความเข้มข้น 0.90 มิลลิโมลาร์ (10 mol equiv) เมื่อใช้ลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข).....	37
21 สเปกตรากการวาวแสงของลิแกนด์อิสระ (0.010 มิลลิโมลาร์) และสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้แก่ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Fe^{2+} ความเข้มข้น 0.90 มิลลิโมลาร์ (10 mol equiv) เมื่อใช้ลิแกนด์ L_1 (ก) ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 429 นาโนเมตร และ L_2 (ข) ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 425 นาโนเมตร.....	38
22 กราฟแสดงผลต่างค่าการวาวแสงและเศษส่วนโมลของลิแกนด์ L_1 กับ Cu^{2+} ที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร (ก) และ ลิแกนด์ L_2 กับ Cu^{2+} ที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร (ข).....	39
23 สเปกตรากการลดลงของค่าการวาวแสงเมื่อเติมสารละลาย Cu^{2+} (0.0 - 10.0 equiv) ลงในสารละลายลิแกนด์ L_1 ที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร (ก) และ ลิแกนด์ L_2 ที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร (ข) ที่ระดับความเข้มข้น 0.010 มิลลิโมลาร์	40
24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I_0/I และความเข้มข้นของ Cu^{2+} เมื่อใช้ลิแกนด์ L_1 (ก) และลิแกนด์ L_2 (ข).....	41
25 กราฟแสดงค่าการวาวแสงระหว่างลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข) กับไอออนชนิดต่างๆ (Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , F^- , Cl^- , I^- และ CH_3COO^-) ก่อนและหลังเติม Cu^{2+}	43
26 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของลิแกนด์ L_1 (อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน).....	44
27 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของลิแกนด์ L_2 (อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน).....	45

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
28 โครงสร้างลิแกนด์ L_1 (ก) และลิแกนด์ L_2 (ข) ที่มีความเสถียรมากที่สุด (อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน).....	46
29 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข) กับ Cu^{2+} (อะตอม Cu สีส้ม, อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน).....	47
30 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออนกับผลต่างค่าการวางแสงที่ช่วงความเข้มข้น 0.25-1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร (ก) และช่วงความเข้มข้น 1.0-25.0 มิลลิกรัมต่อลิตร (ข).....	48



บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

ไอออนของโลหะหนักบางชนิดมีบทบาทและความสำคัญต่อระบบภายในร่างกายของมนุษย์ สัตว์ รวมไปถึงสิ่งแวดล้อม (จุฑารัตน์ ตันยง. 2548: Online.) เป็นที่ทราบกันดีว่าไอออนของโลหะหนักมีประโยชน์และโทษต่อสิ่งมีชีวิตแตกต่างกันไป เช่น ทองแดงเป็นหนึ่งในกลุ่มธาตุโลหะหนักที่พอได้ตามธรรมชาติ โดยอาจอยู่ในรูปธาตุอิสระหรือสารประกอบประเภทต่างๆ ปัจจุบันมีการนำทองแดงมาใช้ในอุตสาหกรรมมากมายชนิด เช่น การผลิตลวด สายไฟ และท่อน้ำ นอกจากนี้ยังนำมาใช้เป็นสารเคมีทางการเกษตร สารกำจัดแมลงและศัตรูพืช เป็นต้น ทองแดงสามารถแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อมได้หลายทางทั้งในแหล่งน้ำ ดิน อากาศ และ อาหาร ซึ่งเราอาจได้รับทองแดงจากการหายใจ การดื่มน้ำ การบริโภคอาหารในชีวิตประจำวัน ถ้าได้รับในปริมาณที่เหมาะสม ทองแดงจะมีประโยชน์ต่อร่างกายโดยทองแดงมีส่วนช่วยในการสร้างเม็ดเลือดแดงแต่หากสะสมเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการระคายเคือง มีอาการเวียนหัว และถ้าดูดซึม Cu^{2+} มากเกินไปจะทำให้เกิดโรค wilson's disease ซึ่งสามารถทำลายสมองและอาจถึงตายได้ (Lin; et al. 2013: 100-105)

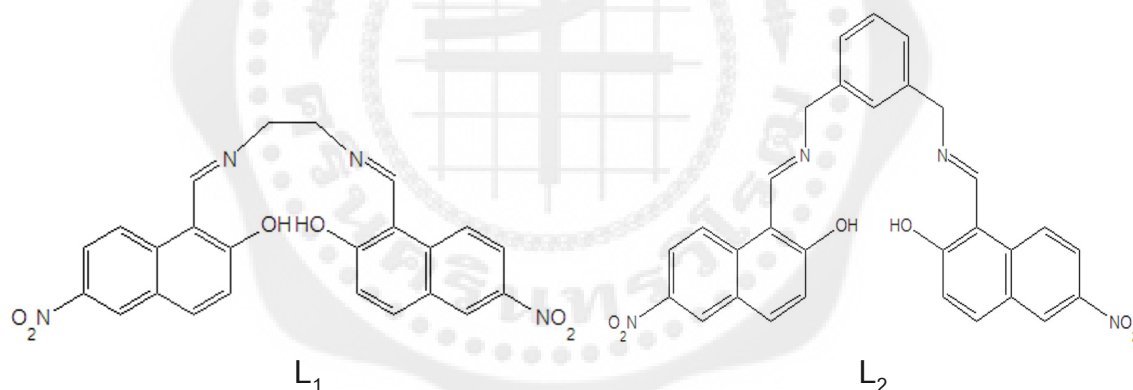
จากการกล่าวถึงความอันตรายของโลหะหนักข้างต้น ดังนั้นการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับโลหะหนักจึงเป็นสิ่งที่สำคัญ โดยจากการค้นคว้างานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าได้มีการใช้เทคนิคต่างๆ ในการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักเช่น เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy) เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) และ เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) เป็นต้น อย่างไรก็ตามเทคนิคที่ได้กล่าวมาพบว่ายังมีข้อจำกัดหลายด้าน อาทิเช่น เป็นเทคนิคที่ต้องใช้เครื่องมือขนาดใหญ่ ราคาแพง ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน ไม่สามารถพกพาไปใช้ในการวิเคราะห์ภาคสนามได้ และเป็นเทคโนโลยีที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ อีกทั้งยังต้องใช้ทักษะความชำนาญของผู้ทำการทดลองในการใช้เครื่องมืออีกด้วย ดังนั้นในปัจจุบันเทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมี (chemosensor) จึงได้รับความสนใจจากนักวิจัยอย่างกว้างขวางและได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถออกแบบโมเลกุลเซ็นเซอร์ได้หลากหลายและสามารถให้ผลกับไอออนบวกที่สนใจได้อย่างจำเพาะเจาะจง สามารถวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักได้ถูกต้อง แม่นยำไม่แตกต่างกับเทคนิคอื่น ๆ แต่มีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ที่ต่ำกว่า เมื่อพิจารณาถึงความเหมาะสมทั้งในด้านโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ ขนาดของไอออนบวก และทิศทางของโมเลกุลเซ็นเซอร์ในการจัดเรียงตัวเมื่อจับกับไอออนบวกแล้วมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้อยที่สุดพบว่าโมเลกุลที่ใช้เป็นตัวตรวจจับไอออนของโลหะหนักส่วนใหญ่จากงานวิจัยที่ผ่านมาักนิยมใช้

Schiff base ($R'-N=CH-R$) เป็นหน่วยจับเพราะมีข้อดีด้วยกันหลายประการคือ เป็นได้ทั้งหน่วยจับและหน่วยส่งสัญญาณ (receptor/chemosensor) สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์มีความหลากหลายและสามารถหาได้ง่าย นอกจากนี้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์และการทำให้บริสุทธิ์สามารถทำได้ง่าย อีกทั้งยังได้ผลผลิตในปริมาณสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ประเภท Schiff base สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์จับกับไอออนของโลหะหนักที่สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางแสงได้

ในการสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ชนิดใหม่สำหรับใช้เป็นตัวตรวจวัดไอออนของโลหะหนักที่สนใจนั้น ข้อมูลที่สำคัญและจำเป็นอย่างยิ่งในการบ่งบอกความจำเพาะของเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้คือข้อมูลทางด้านการศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และการศึกษาการรบกวนของไอออนของโลหะหนักชนิดอื่นๆ ที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์กับไอออนของโลหะหนักที่สนใจ โดยเทคนิคที่นิยมใช้มีอยู่หลายวิธีได้แก่ วิธีทางสเปกโทรสโกปี เช่น เทคนิคยูวี วิสเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี และ เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance) เป็นต้น และวิธีทางเคมีไฟฟ้า เช่น เทคนิคโพเทนชิโอเมตรี (Potentiometry) เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) เป็นต้น ในส่วนของการหาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยส่วนใหญ่จะนิยมนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีมาคำนวณโดยใช้สมการ Stern-Volmer อย่างไรก็ตามการศึกษาคุณสมบัติของเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยการทำการทดลองในห้องปฏิบัติการนั้นยังคงไม่สามารถอธิบายลักษณะรูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น รวมถึงกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนที่สนใจกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ได้ ดังนั้นการนำเอาความรู้ทางด้านเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ (computational chemistry) ซึ่งเป็นวิชาเคมีแขนงหนึ่งที่มีการนำคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงมาใช้ในการศึกษาทางทฤษฎี เกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติต่างๆของโมเลกุลโดยอาศัยลักษณะโครงสร้าง 3 มิติของโมเลกุล การศึกษานี้จึงเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าแบบจำลองเชิงโมเลกุล (molecular modeling) ผลการคำนวณที่ได้จากเทคนิคทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์นี้สามารถใช้อธิบายผลการทดลองในระดับโมเลกุลที่ทำได้ในห้องปฏิบัติการ รวมถึงการทำนายผลการทดลองที่ไม่สามารถทำได้หรือทำได้ยากในห้องปฏิบัติการได้อีกด้วย

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์จำนวน 2 โมเลกุลที่มีประสิทธิภาพในการจับกับคอปเปอร์ (II) ไอออนได้แก่ 1,1'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) ที่มีหมู่เอทิลีนเป็นโครงสร้างกลาง (L_1) และ 1,1'-((1E,1'E)-((1,3-phenylenebis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) ที่มีหมู่ไดเมทิลฟีนิลเป็นโครงสร้างกลาง (L_2) โดยทั้งสองโมเลกุลประกอบด้วย Schiff base และหมู่ hydroxyl ทำหน้าที่เป็นหน่วยจับกับไอออนของ

โลหะหนักและมีหมู่ 2-hydroxy-6-nitronaphthalene เป็นหน่วยให้สัญญาณ (โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 1) ซึ่งสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่ายและมีความไวในการตรวจวัดสูง การสังเคราะห์เซ็นเซอร์ทั้งสองโมเลกุลสามารถทำได้ง่ายและให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูง สำหรับการประเมินประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดกับคอปเปอร์ (II) ไอออน ทำการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น และอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สำหรับข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี นำมาคำนวณค่าคงที่ Stern-Volmer เพื่อศึกษาการระงับการคายแสง (Quenching) อีกทั้งในงานวิจัยนี้ นำความรู้ทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการศึกษาข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญเกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นและกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ (II) ไอออนกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยการโปรแกรม Gaussian 09 ด้วยวิธี BSSE (Basis set superposition error) ซึ่งทำงานบนระบบปฏิบัติการลินุกซ์ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังสนใจศึกษาการประยุกต์ใช้โมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์สำหรับการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมอีกด้วย



ภาพประกอบ 1 ลักษณะโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่มีหมู่เอทิลีน ; L₁ และมีหมู่ไดเมทิลฟีนิลีน ; L₂ เป็นโครงสร้างกลาง

ความมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ลิแกนด์ประเภท Schiff base สำหรับใช้เป็นตัวตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน
2. เพื่อศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ประเภท Schiff base กับไอออนของโลหะหนักชนิดต่างๆโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี

3. เพื่อศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนและกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ (II) ไอออนกับลิแกนด์ประเภท Schiff base โดยใช้เทคนิคเคมีคอมพิวเตอร์

4. เพื่อศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ขึ้นสำหรับการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน

ความสำคัญของการวิจัย

1. สามารถสังเคราะห์ลิแกนด์ประเภท Schiff base
2. สามารถนำลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างจริงได้อย่างมีประสิทธิภาพ
3. สามารถนำองค์ความรู้ทางเคมีคอมพิวเตอร์มาบูรณาการ ทำให้ทราบข้อมูลทางด้านโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์และกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคอปเปอร์ (II) ไอออนกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้

ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ 1,1'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) (L₁) และ 1,1'-((1E,1'E)-((1,3-phenylene bis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) (L₂) ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิลลินเป็นโครงสร้างกลาง โดยมีหน่วยจับไอออนของโลหะหนัก คือหมู่ Schiff base และหมู่ hydroxyl และมีหน่วยส่งสัญญาณคือ 2-hydroxy-6-nitronaphthalene

2. ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้กับไอออนของโลหะหนักชนิดต่างๆโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีดังนี้

2.1 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

2.2 ศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

2.3 ศึกษาการระงับการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อน

2.4 ศึกษาการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

3. ศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

4. ศึกษาวิธีการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ 1,1'-((1*E*,1'*E*)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) (L_1) และ 1,1'-((1*E*,1'*E*)-((1,3-phenylene bis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) (L_2) โดยใช้ปฏิกิริยาสังเคราะห์สองขั้นตอนในขั้นตอนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์สารตั้งต้น 2-hydroxy-6-nitronaphthadehyde โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง 2-hydroxy-1-naphthadehyde กับกรดไนตริก และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์ L_1 และ L_2 โดยใช้ 2-hydroxy-6-nitronaphthadehyde ทำปฏิกิริยากับ ethylenediamine สำหรับ L_1 และ *m*-xylylenediamine สำหรับ L_2
2. พิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$) และ เทคนิคแมสสเปกโทรเมทรี (MS)
3. ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองชนิดกับไอออนของโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้แก่ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Fe^{2+} โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
4. ศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
5. ศึกษาการระงับการคายแสงของลิแกนด์ L_1 และ L_2 เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
6. ศึกษาผลการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
7. ศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base ทั้งสองโมเลกุล และสารประกอบเชิงซ้อน พร้อมทั้งอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ขึ้นกับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G (d,p)
8. ศึกษาการประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดิน

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและได้นำเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

1. ทองแดง
2. เทคนิคการวิเคราะห์ทองแดง
3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. ทองแดง (Copper ; Cu)

1.1 ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี

ทองแดงคือ โลหะหนักที่มีเลขอะตอม 29 ส่วนมากจะพบอยู่ในรูปของแร่ประเภทซัลไฟด์ คือ แร่คาลโคไซต์ (chalcocite) (Cu_2S) มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ 79.8% และคาลโคไพไรต์ (chalcopyrite) (CuFeS_2) มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ 34.5% (สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 2544: 95) โลหะทองแดงมีคุณสมบัติเด่นมากมายโดยเฉพาะการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนที่ดี มีความต้านทานการกัดกร่อน ทองแดงมีเลขออกซิเดชันที่สำคัญคือ +1 และ +2 โดยไอออนทองแดงจะไม่เสถียรเมื่ออยู่ในน้ำ แต่หากอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนจะมีความเสถียรและละลายอยู่ในน้ำได้ ทองแดงสามารถแปรรูปด้วยวิธีต่างๆได้ง่าย นอกจากนี้ยังมีความแข็งแรงและมีความต้านทานความล้าสูง ดังนั้นโลหะทองแดงจึงมีการนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง

1.2 ประโยชน์ของทองแดง

ไอออนของทองแดงมีบทบาทสำคัญในร่างกายของสิ่งมีชีวิตเนื่องจากเป็นส่วนประกอบในเอนไซม์หลายชนิดซึ่งทำหน้าที่แตกต่างกัน เช่น เป็นส่วนหนึ่งของน้ำย่อยไทโรซิเนส (Tyrosinase) ซึ่งจำเป็นต่อการเปลี่ยนแปลงไทโรซีนไปเป็นเมลานิน (Melanin) ซึ่งเป็นสีคล้ำของผมและผิวหนัง เป็นส่วนประกอบในน้ำย่อยไซโตโครม ซี ออกซิเดส (Cytochrome C Oxidase) น้ำย่อยแคแทเลส (Catalase) ที่เกี่ยวข้องกับระบบหายใจและการปล่อยพลังงานในเซลล์ (Dalapati; et al. 2011: 1106-1111) นอกจากนี้ทองแดงและวิตามินซีจะร่วมกันในการสร้างคอลลาเจนและอีลาสตินซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของร่างกายที่ช่วยบำรุงรักษาผิวหนังและทำให้ผิวหนังเกิดความยืดหยุ่น ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีในการสร้างฮีโมโกลบิน ดังนั้นจึงถือว่าทองแดงเป็นสารจำเป็นในการสร้างเม็ดเลือดแดงเช่นเดียวกับเหล็ก โดยที่ทองแดงในพลาสมาที่อยู่ในรูปของเซอรูโลพลาสมิน (Ceruloplasmin) จะเปลี่ยนเหล็กจาก เหล็กเฟอร์รัสไปเป็นเหล็กเฟอริก แล้วเหล็กเฟอริกจะรวมตัวกับอะโพทรานส์เฟอร์ริน (Apo transferrin) กลายเป็น ทรานส์เฟอร์ริน (Transferrin) ซึ่งทำหน้าที่ขนถ่ายเหล็กในร่างกาย

ทองแดงเป็นแร่ธาตุที่มีความจำเป็นต่อร่างกาย โดยปกติร่างกายมีความต้องการประมาณ 2-5 มิลลิกรัมต่อวัน โดยสามารถพบทองแดงอยู่ในกล้ามเนื้อเนื้อประมาณ 50 มิลลิกรัม ที่เหลือจะพบอยู่ในเนื้อเยื่ออื่น ๆ และในเม็ดเลือดแดง (ศูนย์สุขภาพและโภชนาการไทย. 2545: online) หากร่างกายขาดแร่ธาตุทองแดงจะทำให้ระดับทองแดงในเลือดต่ำ (hypocupremia) ควบคู่ไปกับโลหิตจาง เนื่องจากขาดเหล็ก (iron-deficiency anemia) สีผมและสีผิวจาง บวม น้ำ อ่อนเพลีย การหายใจผิดปกติ

1.3 โทษของทองแดง

ทองแดง เป็นแร่ธาตุที่มีประโยชน์ต่อร่างกายเมื่อได้รับในปริมาณที่เหมาะสมต่อวัยและสภาพร่างกาย แต่ถ้าร่างกายได้รับทองแดงในปริมาณที่สูงกว่าเกณฑ์ที่กำหนดจะทำให้เกิดผลเสียต่อร่างกายโดยการเกิดพิษของทองแดงขึ้นอยู่กับปริมาณที่ได้รับเข้าไป ช่องทางที่ได้รับและสภาพร่างกายของแต่ละบุคคล ทองแดงถูกดูดซึมได้ดีในกระเพาะอาหารและลำไส้ส่วนบน โดยซึมผ่านเข้าผนังลำไส้ไปที่ตับ จากนั้นจะรวมตัวกับน้ำดี แล้วถูกหลั่งออกมาบริเวณลำไส้ขับออกไปกับอุจจาระหรืออาจถูกดูดกลับเข้าสู่ร่างกายได้ 30% โดยไปสะสมที่กระดูก กล้ามเนื้อ ตับ สมอง เมื่อได้รับทองแดงในปริมาณมากจะทำให้เกิดความเป็นพิษต่อร่างกาย คือ คลื่นไส้ อาเจียน เกิดการอักเสบในช่องท้องและกล้ามเนื้อ ท้องเสีย การทำงานของหัวใจผิดปกติ กดระบบภูมิคุ้มกันของร่างกายและอาจส่งผลให้เกิดความผิดปกติทางจิตส่วนอาการเรื้อรังจากการได้รับทองแดงติดต่อกันเป็นเวลานาน ทำให้ตับทำหน้าที่บกพร่องไม่สามารถขับทองแดงออกจากร่างกายได้ตามปกติ จึงทำให้มีการสะสมอยู่ในร่างกายเป็นปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดกลุ่มอาการ Wilson's Diseases คือ ร่างกายสิ้นเทาอยู่ตลอดเวลา กล้ามเนื้อแข็งเกร็ง มีน้ำมูกน้ำลายไหล ควบคุมการพูดลำบาก (WechselInd. 2002: 62)

2. เทคนิคการวิเคราะห์ทองแดง

เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทองแดง มีอยู่หลายวิธีด้วยกันโดยการเลือกใช้วิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่างและปริมาณที่ทำการตรวจวัดซึ่งเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายได้แก่เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy) เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry) และเทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมี (Chemosensor) เป็นต้น

2.1 เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี

เป็นเทคนิคที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณของโลหะในตัวอย่าง ซึ่งเทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณโลหะได้มากถึง 70 ธาตุด้วยกัน ระดับความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้อยู่ในระดับ ppm (part per million) หลักการคืออิเล็กตรอนที่อยู่ภายในอะตอมของโลหะเมื่อได้รับพลังงานความร้อนจากเปลวไฟหรือไฟฟ้า จะทำให้อะตอมในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมอิสระของธาตุซึ่งสามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะตัวขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ โดยค่าการดูดกลืนแสงมี

ความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของโลหะจึงทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณได้ (พันธ์ทิพย์ ธรสาธิตกุล. 2555: Online) ตัวอย่างงานวิจัยที่วิเคราะห์ทองแดง โดยใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี มีดังนี้

ในปี 2000 ซิลเวสเตอร์ และคณะ (Silvestre; et al. 2000: 95-99) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง เหล็ก และสังกะสีในน้ำนมมนุษย์โดยการย่อยด้วยไมโครเวฟและหาปริมาณด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี พบว่าเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง เหล็ก และสังกะสีได้ต่ำที่สุดที่ 0.07; 0.07; 0.11 mg/ml ตามลำดับ และมีค่า r^2 เท่ากับ 0.999 สำหรับทองแดง 0.998 สำหรับเหล็ก และ 0.999 สำหรับสังกะสี ทางผู้วิจัยจึงได้สรุปว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีความไว และมีความจำเพาะเจาะจงต่อธาตุโลหะหนักที่ทำการวิเคราะห์

ในปี 2005 คาร์เซลลา และ แม็กอาเฮียส (Cassella; & Magalhaes. 2005: 121-128) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำเสียโดยใช้เทคนิคโฟลว์อินเจ็คชันแอนนาไลซีสร่วมกับเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เรซินสำหรับบรรจุในคอลัมน์เพื่อใช้สำหรับแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ พบว่าเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงได้ต่ำที่สุดที่ความเข้มข้น 0.93 $\mu\text{g/l}$ จากผลการทดลองผู้วิจัยได้สรุปว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีความความสะดวก สามารถตรวจวัดตัวอย่างได้รวดเร็ว และมีความจำเพาะเจาะจงต่อธาตุโลหะหนักที่ทำการวิเคราะห์ได้เป็นอย่างดี

ในปี 2014 เอสคูเดโร และคณะ (Escudero; et al. 2014: 92-97) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำโดยใช้เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งและใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัด พบว่าเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงได้ต่ำที่สุดที่ความเข้มข้น 3.78 $\mu\text{g/l}$ และสามารถตรวจวัดได้ 20 ตัวอย่างในเวลา 1 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีความความสะดวก สามารถตรวจวัดตัวอย่างได้รวดเร็ว และสามารถที่จะนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างชนิดอื่นได้

2.2 เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี

เคมีไฟฟ้าวิเคราะห์ (electroanalytical chemistry) เป็นการนำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งทางด้านคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์โดยอาศัยการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น โดยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักคือ เทคนิคโวลต์แทมเมทรี เทคนิคนี้มีข้อดีกว่าเทคนิคไฟฟ้าเคมีอื่นๆเพราะสามารถใช้วิธีการทางไฟฟ้าควบคุมขอบข่ายและทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ (เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ. 2542: 90) ข้อดีของเทคนิคไฟฟ้าเคมีคือ มีความไวสูง มีความจำเพาะสูง และสามารถ

วิเคราะห์โลหะหนักได้หลายชนิดในเวลาเดียวกัน ตัวอย่างงานวิจัยที่วิเคราะห์ทองแดงโดยใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี มีดังนี้

ในปี 1998 สตาร์เดน และ มาโตเอโต (Staden; & Matoetoe. 1998: 325-330) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการหาปริมาณทองแดง โดยใช้เทคนิคแอนโอดิกสตรipping โวลต์แอมเมตรี (anodic stripping voltammetry) ในตัวอย่างน้ำเสียพบว่ามีความเข้มข้นทองแดงอยู่ 0.153 mmol/L นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณทองแดงได้ต่ำถึง 10^{-8} mol/L จากผลการทดลองนี้ทางผู้วิจัยจึงได้สรุปว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ให้ความไวในการวิเคราะห์ และยังสามารถที่จะนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างชนิดอื่นได้

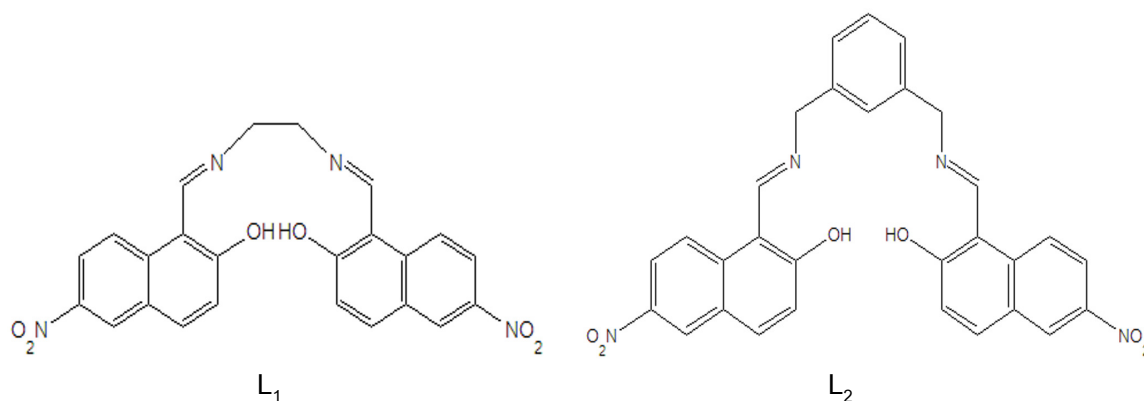
ในปี 2015 ซาบาซี และคณะ (Shahbazi; et al. 2015: 1-7) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการหาปริมาณตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี ทองแดง และเซเลเนียม ในตัวอย่างนมโดยใช้เทคนิคแอนโอดิกและแคโทดิกสตรipping โวลต์แอมเมตรี (anodic/cathodic stripping voltammetry) ในตัวอย่างนม พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี ทองแดง และเซเลเนียม ได้ต่ำถึง 0.25, 0.12, 0.05, 0.04 และ 0.14 ppm ตามลำดับ ทางผู้วิจัยจึงสรุปว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีความไว และมีความจำเพาะต่อไอออนของโลหะหนักที่ทำการวิเคราะห์

2.3 เทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมี

เทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมีเป็นเทคนิคที่ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของโฮสต์ (host molecule) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับกับโมเลกุลของเกสต์ (guest molecule) ซึ่งเป็นโมเลกุลของสารที่เราสนใจจะวิเคราะห์ โมเลกุลของโฮสต์ประกอบไปด้วยหน่วยที่เป็นตัวจับเกสต์โมเลกุล (receptor unit) และหน่วยที่ให้สัญญาณ (signaling unit) โมเลกุลของเกสต์จะสามารถจับกับโมเลกุลของโฮสต์อย่างจำเพาะเจาะจงที่บริเวณ binding unit ด้วยอันตรกิริยาหลากหลายประเภท เช่น แรงดูดไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) อันตรกิริยาแคทไอออน-ไพ (cation- π interaction) พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (coordinate covalent) และอันตรกิริยาไพ-ไพ (π - π interaction) เป็นต้น ดังนั้นเซ็นเซอร์ทางเคมีสามารถจำแนกได้ 2 ชนิดตามลักษณะของหน่วยให้สัญญาณคือ เซ็นเซอร์ทางไฟฟ้า (electronic sensor) และเซ็นเซอร์ทางแสง (optical sensor) โดยเซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าจะเป็นการแสดงผลสัญญาณการเปลี่ยนแปลงในรูปของสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ในขณะที่เซ็นเซอร์ทางแสงจะเป็นการแสดงผลโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 2 ประเภทคือเซ็นเซอร์ที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย (colorimetric sensor) ซึ่งวัดได้ด้วยตาเปล่าและเซ็นเซอร์ที่อาศัยการเรืองแสง (fluorogenic sensor) (Kaur; & Kumar. 2011: 9233 - 9264) เซ็นเซอร์ทางแสงทั้งสองชนิดมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันเช่น ความไว (sensitivity) ความรวดเร็วในการวิเคราะห์ (rapidity) ความสามารถในการละลายของโมเลกุลเซ็นเซอร์ และการรบกวนจากไอออนแข่งขัน (competing

ions) เป็นต้น หากพิจารณาจากความไวในการวิเคราะห์ของเซ็นเซอร์ทางแสงทั้งสองชนิดนี้จะพบว่า เซ็นเซอร์ที่อาศัยการเรืองแสงมีความไวที่สูงกว่า แต่มีข้อจำกัดคือต้องอาศัยเครื่องมือในการวิเคราะห์ซึ่งแตกต่างกับเซ็นเซอร์ที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า หรือที่เรียกว่าหมู่โครโมฟอร์ (chromophore) เมื่อ binding unit ของเซ็นเซอร์ประเภทอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีเกิดปฏิกิริยาอย่างจำเพาะเจาะจงกับสารที่สนใจแล้ว หน่วยที่ให้สัญญาณในโมเลกุลของเซ็นเซอร์จะแสดงผลเป็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย ซึ่งเมื่อพิจารณาจากลักษณะสเปกตรัมจะพบว่าการส่งสัญญาณทางแสงของเซ็นเซอร์ประเภทนี้อาจเกิดได้สองลักษณะคือ bathochromic shift คือปรากฏการณ์ที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นและ hypsochromic shift คือปรากฏการณ์ที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นลดลง

จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจจับไอออนของโลหะหนักหรือโลหะทรานซิชัน พบว่างานวิจัยส่วนใหญ่จะออกแบบโมเลกุลโดยมุ่งเน้นในส่วนของหน่วยที่สามารถให้สัญญาณทางแสงประเภทต่างๆเช่น สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ลูมิเนสเซนซ์ ยูวี วิสิเบิล หรือสามารถให้สัญญาณทางแสงพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงสี เป็นต้น อย่างไรก็ตามโมเลกุลเหล่านี้มักนิยมใช้หน่วยจับกับไอออนของโลหะหนักคล้ายกันคือ Schiff base เนื่องจากมีข้อดีคือเป็นได้ทั้งตัวจับและตัวให้สัญญาณ และสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย อย่างไรก็ตามในงานวิจัยที่ผ่านมา การสังเคราะห์เซ็นเซอร์ทางเคมีประเภท Schiff base ยังต้องใช้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์หลายขั้นตอนและได้ร้อยละผลผลิตต่ำ ในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์เซ็นเซอร์ทางเคมีประเภทอนุพันธ์ของซาเลน โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 2 ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ในสองขั้นตอนโดยใช้ Schiff base ร่วมกับหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยจับกับไอออนโลหะหนักและมี 2-hydroxy-6-nitro-naphthalene เป็นหน่วยให้สัญญาณ เมื่อจับกับไอออนของโลหะหนักแล้วจะสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (Fluorescence spectroscopy)

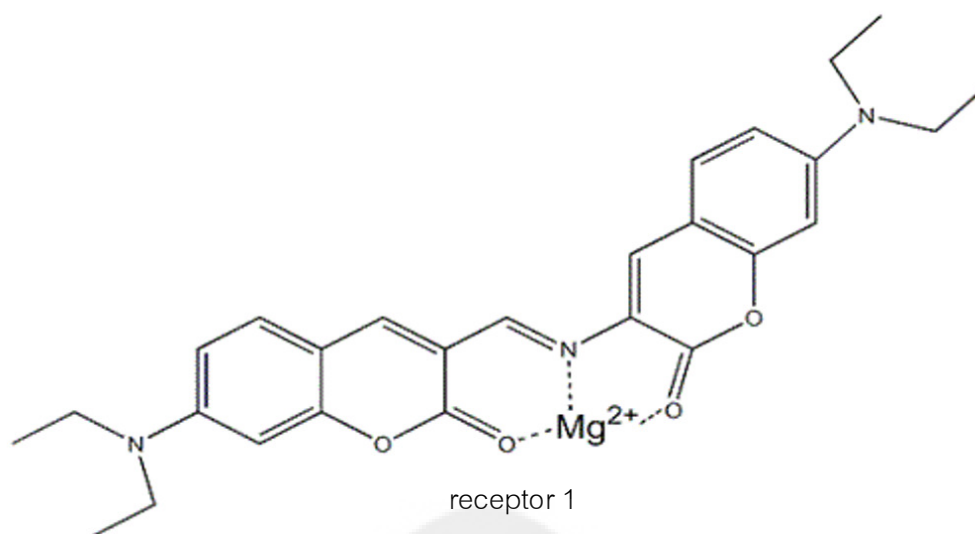


ภาพประกอบ 2 ลักษณะโครงสร้างของ 1,1'-((1*E*,1'*E*)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) ; L_1 และ 1,1'-((1*E*,1'*E*)-((1,3-phenylenebis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) ; L_2

3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

3.1 รายงานวิจัยเกี่ยวกับเซ็นเซอร์ทางเคมีกลุ่ม Schiff base

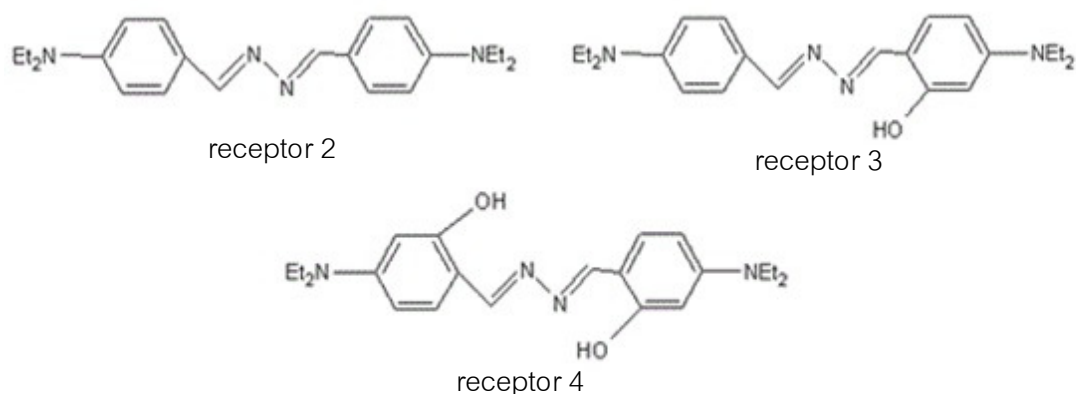
ในปี ค.ศ. 2008 เรย์ และคณะ (Ray; et al. 2008: 2252-2254) ได้ออกแบบและสังเคราะห์ตัว receptor 1 สำหรับจับกับไอออนบวกโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออโรเรสเซนซ์โดยใช้ Schiff base ร่วมกับ coumarin เป็นตัวจับกับไอออนบวก และใช้ coumarin เป็นหน่วยส่งสัญญาณฟลูออโรเรสเซนซ์ด้วยเช่นกัน จากผลการทดลองพบว่า receptor 1 สามารถเลือกจับจำเพาะเจาะจงกับแมกนีเซียมไอออนโดยให้สัญญาณฟลูออโรเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น 550 เท่า ดังแสดงในภาพประกอบ 3 ธาตุลิเทียม แคลเซียมและสังกะสี มีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณเพียงเล็กน้อยและไอออนของโลหะทรานซิชันไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณ



ภาพประกอบ 3 การจับระหว่างแมกนีเซียมไอออนกับ receptor 1

ที่มา: Ray; et al. 2008: 2252

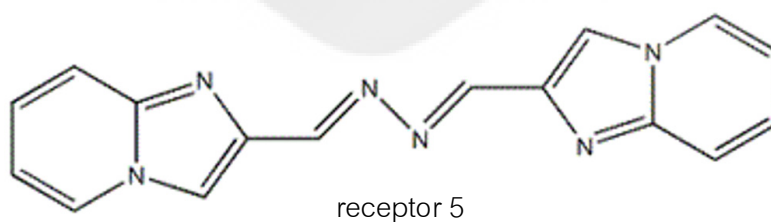
ในปี ค.ศ. 2011 กุชเฮียต และคณะ (Guchhait; et al. 2011: 1106-1111) ได้ออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ 3 โมเลกุลได้แก่ receptor 2, 3 และ 4 โดยทั้งสามโมเลกุลมีหมู่ Schiff base เป็นหน่วยจับกับไอออนบวกพร้อมกับหมู่ $-NEt_2$ และหมู่ $-OH$ โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 4 การที่โมเลกุลเซ็นเซอร์ทั้งสามมีจำนวนหมู่ $-OH$ ที่ต่างกันทำให้เกิดการจับเฉพาะเจาะจงกับไอออนบวกที่แตกต่างกัน โดยที่ receptor 2 เลือกจับเฉพาะเจาะจงกับ Hg^{2+} โดยใช้หมู่ $-NEt_2$ ผ่านกลไก metal induced charge transfer (MICT) และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเหลืองเขียว receptor 3 เป็น asymmetrical sensor เพราะมีหมู่ $-OH$ เพิ่มเข้ามาข้างเดียวจึงทำให้เลือกจับจำเพาะเจาะจงกับ Fe^{3+} โดยใช้หมู่ $-NEt_2$ ผ่านกลไก metal induced charge transfer (MICT) และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเหลืองเข้ม ในขณะที่ receptor 4 เป็น symmetrical sensor มีหมู่ $-OH$ เพิ่มเต็มมาทั้งสองข้างจะเลือกจับเฉพาะกับ Cu^{2+} โดยใช้หมู่ $-NEt_2$ ผ่านกลไก metal induced charge transfer (MICT) และหมู่ $-OH$ จะเกิดผ่านกลไก charge transfer (CT) ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสีจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีม่วง



ภาพประกอบ 4 โครงสร้างของ receptor 2, 3 และ 4

ที่มา: Guchhait; et al. 2011: 1109

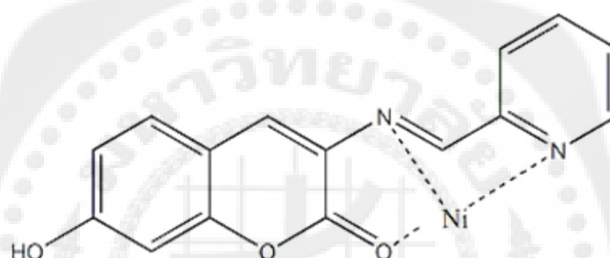
ในปี ค.ศ. 2011 ดาราพาที และคณะ (Dalapati; et al. 2011: 615-620) ได้ออกแบบและสังเคราะห์อนุพันธ์ของ azine โดยมีหมู่ Schiff base เป็นตัวจับกับไอออนบวกและมีหมู่ imidazo เป็นตัวส่งสัญญาณ โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 5 จากผลการทดลองพบว่า receptor 5 เลือักจับเฉพาะเจาะจงกับ Hg^{2+} ได้ดีกว่า Cd^{2+} และ Zn^{2+} ผ่านกลไก chelation enhanced fluorescence (CHEF) โดยให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์เพิ่มขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 424 นาโนเมตร และเมื่อนำข้อมูลที่ได้จากฟลูออเรสเซนส์สเปคโทรสโกปี เทอเรชันมาทำการคำนวณพบว่า มีอัตราส่วนจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ 1:1



ภาพประกอบ 5 โครงสร้างของ receptor 5

ที่มา: Dalapati; et al. 2011: 617

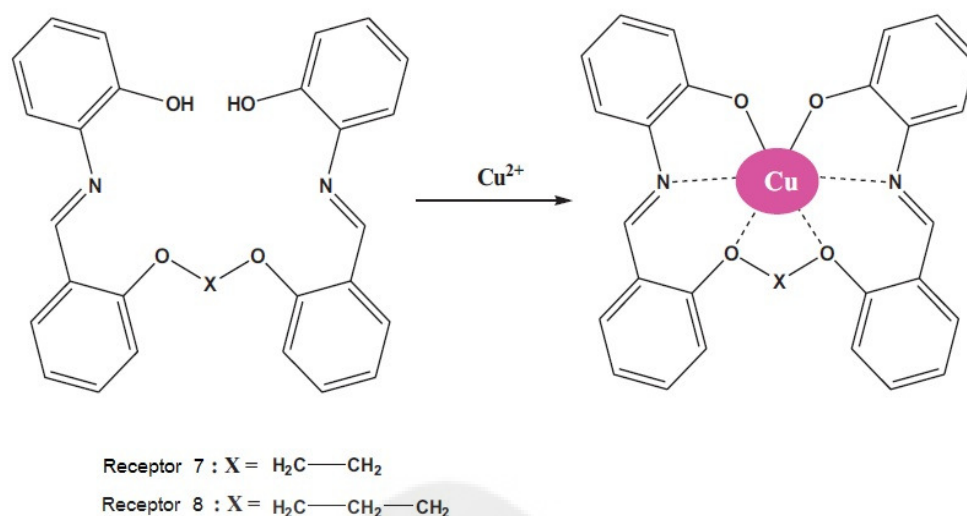
ในปี ค.ศ. 2012 เจียงและคณะ (Jiang; et al. 2012: 12-15) ได้ทำการสังเคราะห์ receptor 6 ซึ่งมีหมู่ Schiff base เป็นตัวจับกับไอออนบวกพร้อมกับ coumarin และหมู่ pyridine โดยมีหมู่ coumarin เป็นหน่วยส่งสัญญาณการเปลี่ยนสี coumarin การทดลองพบว่า receptor 6 เลือกจับจำเพาะเจาะจงกับ Ni^{2+} โดยเกิดผ่านกลไก intramolecular charge transfer (ICT) ทำให้เกิดสัญญาณใหม่ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร ซึ่งเป็น bathochromic shift ที่ 200 นาโนเมตร และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากสารละลายใสไปเป็นสีชมพู เมื่อศึกษาอัตราส่วนจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นพบว่า เป็นแบบ 1:1 โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 6 มีค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสำหรับโมเลกุล 6 เท่ากับ $4.26 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ซึ่งคำนวณได้จากการใช้ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคยูวี วิซิเบิลไทเทรชัน



ภาพประกอบ 6 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างนิกเกิลไอออนกับ receptor 6

ที่มา: Jiang; et al. 2012: 13

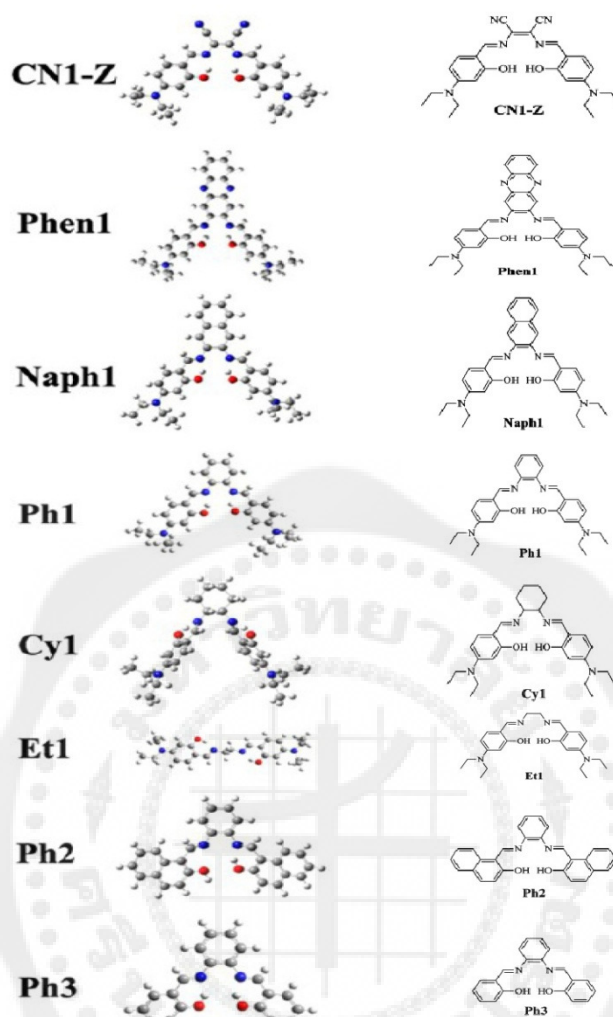
ในปี ค.ศ. 2013 กุปตาและคณะ (Gupta; et al. 2013: 642-651) ได้ออกแบบและสังเคราะห์ receptor 7 และ 8 โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 7 โดยมี Schiff base เป็นตัวจับกับไอออนบวกพร้อมกับหมู่ -OH และมีหมู่ benzene ทั้งสี่วงเป็นตัวส่งสัญญาณ receptor 7 และ 8 ถูกศึกษาความจำเพาะเจาะจงกับไอออนบวกทั้งหมด 12 ชนิด ได้แก่ Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} และ Pb^{2+} พบว่า receptor ทั้งสองเลือกจับกับ Cu^{2+} เกิดการเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นสีเหลืองและมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดของการตรวจวัดอยู่ที่ 1×10^{-5} โมลาร์ ในขณะที่ค่าความเข้มข้นต่ำสุดของการตรวจวัดสำหรับ Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} อยู่ที่ 1×10^{-4} โมลาร์ ส่วนไอออนบวกตัวอื่นๆไม่เกิดการจับ อัตราส่วนจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ 1:1 และมีค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสำหรับ receptor 7 และ 8 กับ Cu^{2+} เท่ากับ $1.26 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ และ $1.44 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งคำนวณได้จากการใช้ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคยูวี วิซิเบิลไทเทรชัน



ภาพประกอบ 7 โครงสร้างและลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์ไอออนกับ receptor 7 และ 8

ที่มา: Gupta; et al. 2013: 649

ในปี ค.ศ. 2013 เติ้ง และคณะ (Cheng; et al. 2013: 16552-16563) ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของซาเลนเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนของโลหะหนักโดยมุ่งเน้นศึกษาที่โมเลกุลเซ็นเซอร์ CN1-Z โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 8 จากการทดลองพบว่าโมเลกุลเซ็นเซอร์ CN1-Z มีความจำเพาะเจาะจงกับ Cu²⁺ โดยเกิดการเปลี่ยนสีจากสีชมพูเป็นสีส้มและมีความเข้มข้นต่ำสุดของการตรวจวัดอยู่ที่ 1×10⁻⁶ โมลาร์ เมื่อทำการศึกษาอัตราส่วนจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นโดยใช้ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคยูวี วิทิเบิลโทเทอชันพบว่า เป็นแบบ 1:1 นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้มีการประยุกต์ใช้เคมีคอมพิวเตอร์ในการทำนายรูปแบบโครงสร้างที่เสถียรของอนุพันธ์ ซาเลนที่สังเคราะห์โดยใช้โปรแกรม Gaussian 03 และระเบียบวิธี B3LYP 6-31G(d,p) ในการคำนวณ ซึ่งโครงสร้างที่เสถียรแสดงดังภาพประกอบ 8

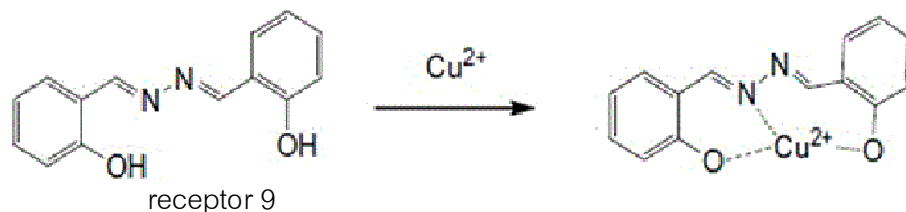


ภาพประกอบ 8 ตัวอย่างโครงสร้างที่เสถียรของโมเลกุลเซ็นเซอร์ชาเลนซึ่งได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 03 และใช้ระเบียบวิธี B3LYP 6-31G(d,p)

ที่มา: Cheng; et al. 2013: 16557

ในปี ค.ศ. 2014 เจียนซงและคณะ (Jianzhong; et al. 2014: 789-792) ได้สังเคราะห์ receptor 9 สำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับกับ Cu^{2+} โดยทำการศึกษาในระบบ HEPES บัฟเฟอร์มีค่า pH เท่ากับ 7.0 ผลการศึกษาพบว่า receptor 9 มีความจำเพาะกับ Cu^{2+} โดยเกิด bathochromic shift จากความยาวคลื่นเดิมประมาณ 82 นาโนเมตร เกิดการเปลี่ยนสีจากสารละลายใสเป็นสารละลายสีเหลือง ผ่านกลไก metal induced charge transfer (MICT) โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ 1:1 โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 9 และเมื่อใช้ข้อมูลจาก

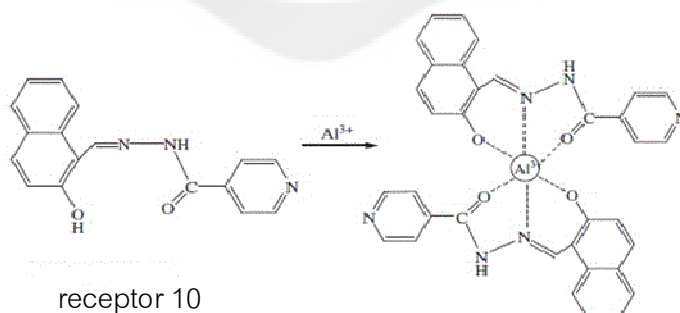
เทคนิคยูวี วิถีเบิลไทเทรชันในการหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสำหรับโมเลกุล 9 พบว่ามีค่าเท่ากับ $1.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$



ภาพประกอบ 9 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu^{2+} ไลออนกับ receptor 9

ที่มา: Jianzhong; et al. 2014: 790

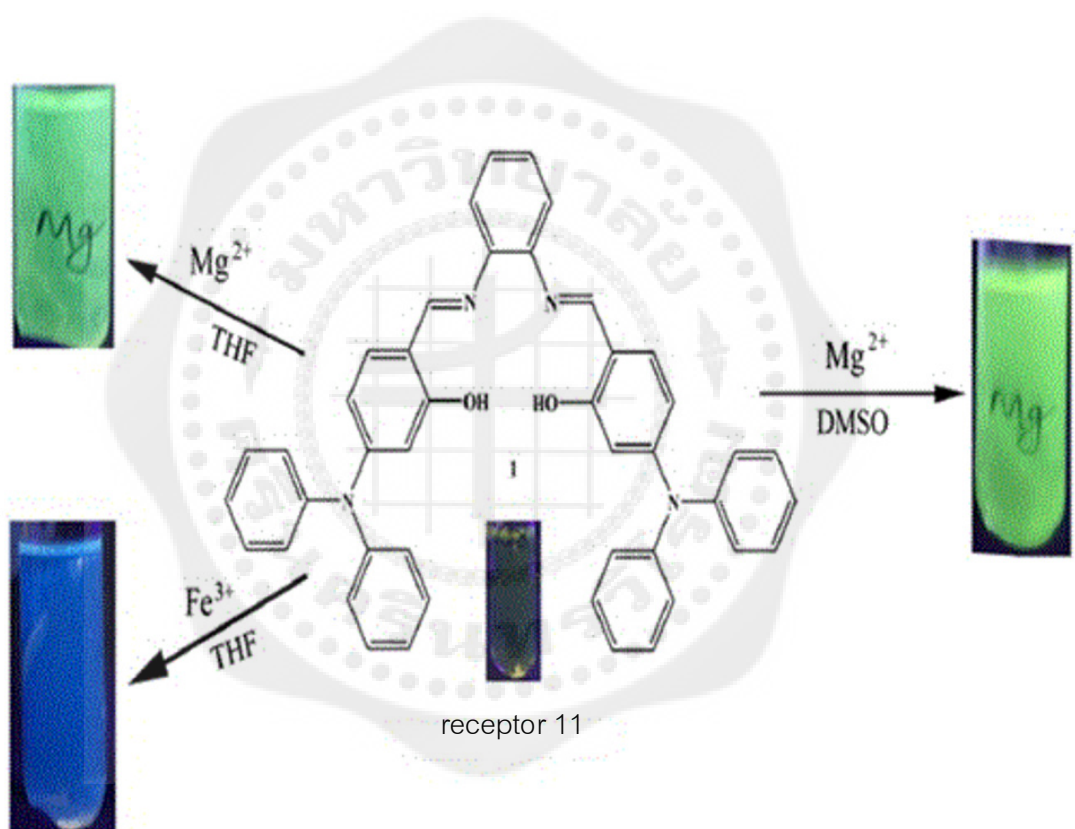
ในปี ค.ศ. 2014 หวังและคณะ (Wang; et al. 2014: 286-272) ได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์ receptor 10 มีหน่วยจับกับไอออนบวกเป็น Schiff base ร่วมกับหมู่ -OH และหมู่คาร์บอนิล โดยมีไพรีดีนและเนฟทาลีนเป็นตัวส่งสัญญาณ จากการศึกษาพบว่า receptor 10 เลือักจับเฉพาะเจาะจงกับไอออน Al^{3+} เกิดสัญญาณใหม่ที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร สารละลายเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีเหลือง อัตราส่วนสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง receptor 10 กับ Al^{3+} เป็น 2:1 โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 10 และมีค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งคำนวณจากวิธี non-linear least-square analysis เท่ากับ $5.2 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$ และสามารถวิเคราะห์ปริมาณ Al^{3+} ได้ต่ำสุดที่ความเข้มข้น 1×10^{-8} โมลาร์



ภาพประกอบ 10 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Al^{3+} กับ receptor 10

ที่มา: Wang; et al. 2014: 271

ในปี ค.ศ. 2014 ฮารีฮาราน และคณะ (Hariharan; et al. 2014: 1-4) ได้ทำการศึกษาผลของตัวทำละลายต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง receptor 11 กับไอออนบวกชนิดต่างๆ (ภาพประกอบ 11) พบว่าเมื่อใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) เป็นตัวทำละลายจะทำให้ receptor 11 มีความจำเพาะเจาะจงกับ Mg^{2+} โดยมีสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้นที่ 506 นาโนเมตร และสารละลายเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีเขียวเรืองแสง และเมื่อใช้เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) เป็นตัวทำละลายพบว่า receptor 11 มีความจำเพาะเจาะจงกับ Fe^{3+} โดยมีสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้นที่ 460 นาโนเมตร และสารละลายเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีน้ำเงิน นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง receptor 11 กับ Fe^{3+} และ Mg^{2+} เป็นแบบ 1:1

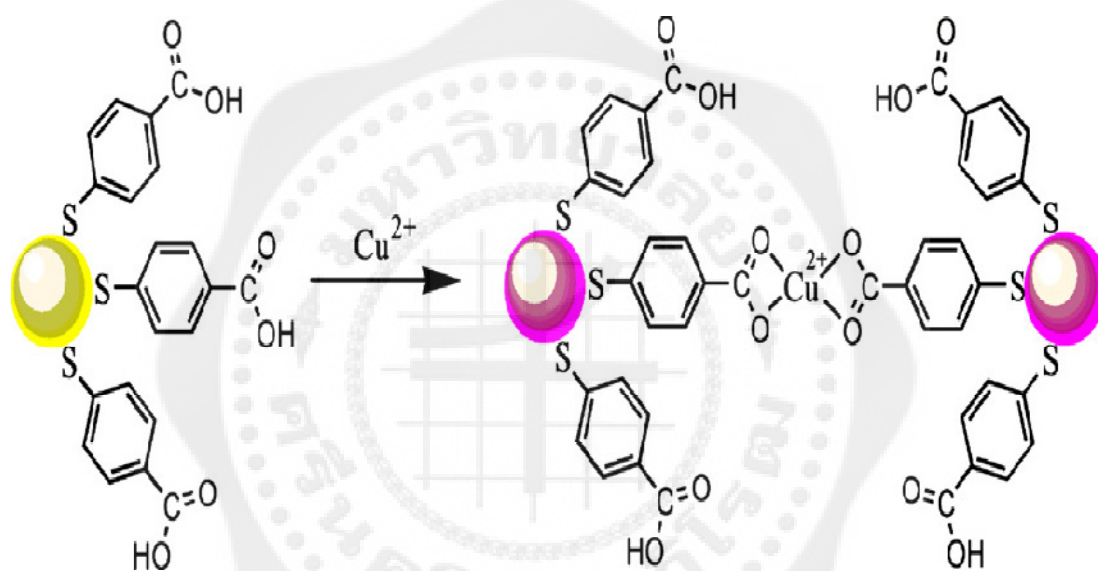


ภาพประกอบ 11 โครงสร้างของ receptor 11 และสีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง receptor 11 กับไอออนบวกในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

ที่มา: Hariharan; et al. 2014: 2

3.2 รายงานวิจัยเกี่ยวกับเซ็นเซอร์ทางเคมีกลุ่มอื่นๆ

ในปี ค.ศ. 2011 โจวและคณะ (Zhou; et al. 2011: 179-183) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีการปรับปรุงผิวหน้าด้วย 4-mercaptobenzoic acid โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 12 พบอนุภาคนาโนดังกล่าวเลือกจับเฉพาะกับ Cu^{2+} และเกิดการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีม่วง อัตราส่วนจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ 2:1 และมีค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากับ $7 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$ ซึ่งคำนวณได้จากการใช้ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคยูวี วิซิเบิลไทเทรชันร่วมกับวิธี non-linear least-square analysis โดยสามารถตรวจวัดปริมาณ Cu^{2+} ได้ต่ำถึง 2.5×10^{-8} โมลาร์

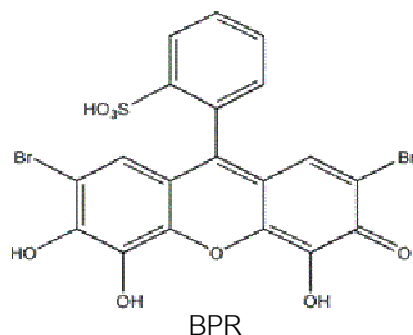


ภาพประกอบ 12 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu^{2+} กับอนุภาคนาโนที่มีการปรับปรุงผิวหน้าด้วย 4-mercaptobenzoic acid

ที่มา: Zhou; et al. 2011: 180

ในปี ค.ศ. 2012 ทาวาลารี และคณะ (Tavallali; et al. 2012: 60-65) ได้ทำการศึกษาการใช้ bromopyrogallol red โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 13 เป็นตัวตรวจวัดปริมาณทองแดงและคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำ จากการศึกษาพบว่า bromopyrogallol red เลือกจับเฉพาะเจาะจงกับ Cu^{2+} เกิดสัญญาณใหม่ที่ความยาวคลื่น 587 นาโนเมตร สารละลายเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน และเลือกจับกับ Cl^- โดยสัญญาณที่ความยาวคลื่น 587 นาโนเมตร มีการลดลงและสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงเป็น

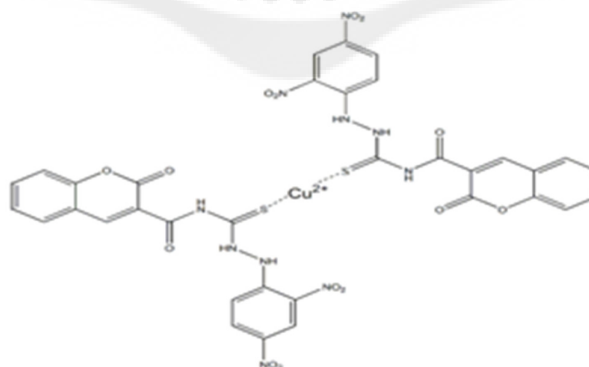
สีเหลือง เมื่อทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคยูวี-วิชิเบิลไทเทรชันพบว่าอัตราส่วนสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง bromopyrogallol red กับ Cu^{2+} เป็น 1:1 และ bromopyrogallol red กับ Cl^- เป็น 1:2



ภาพประกอบ 13 โครงสร้างของ bromopyrogallol red (BPR)

ที่มา: Tavallali; et al. 2012: 63

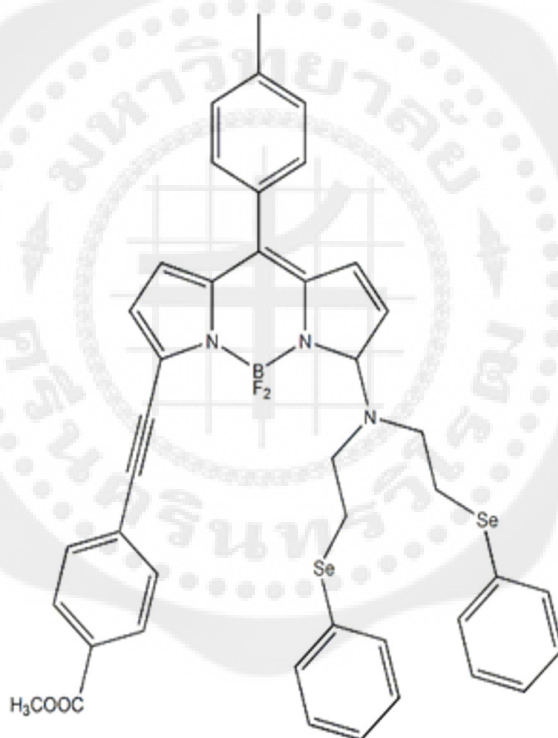
ในปี ค.ศ. 2013 ลินและคณะ (Lin; et al. 2013: 100-105) ได้ทำการสังเคราะห์ receptor 12 ซึ่งมี acylthiosemicarbazide เป็นหน่วยจับกับไอออนบวกและมี nitrophenyl เป็นตัวส่งสัญญาณ จากการทดสอบพบว่า receptor 12 มีความจำเพาะเจาะจงกับ Cu^{2+} และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีน้ำตาลเป็นสีเขียว โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ 2:1 โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 14 ซึ่งคำนวณได้จากการใช้ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคยูวี วิชิเบิลไทเทรชัน นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถตรวจวัดความเข้มข้น Cu^{2+} ได้ต่ำถึง 1.0×10^{-7} โมลาร์



ภาพประกอบ 14 ลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu^{2+} กับ receptor 12

ที่มา: Lin; et al. 2013: 103

ในปี ค.ศ. 2014 ฮี และคณะ (He; et al. 2014: 29-35) ได้ทำการสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ BODIPY-based (ภาพประกอบ 15) ซึ่งมี bis[2-(phenylseleno)ethyl]amine เป็นหน่วยจับกับทองแดงและปรอทในตัวอย่างน้ำ จากการศึกษาพบว่าเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้เลือกจับเฉพาะเจาะจงกับ Cu^{2+} เกิดสัญญาณใหม่ที่ความยาวคลื่น 570 นาโนเมตร สารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีม่วง และเลือกจับกับ Hg^+ โดยเกิดสัญญาณใหม่ความยาวคลื่น 610 นาโนเมตร และสารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นม่วงเข้ม เมื่อทำการศึกษาข้อมูลที่ได้จากเทคนิคยูวี วิสิเบิลไทเทรชันพบว่าอัตราส่วนสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้กับ Cu^{2+} และ Hg^+ เป็น 1:1 ทางผู้วิจัยได้สรุปว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีความไว มีความจำเพาะต่อ Cu^{2+} และ Hg^+ และสามารถประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณทองแดงและปรอทในตัวอย่างจริงได้



ภาพประกอบ 15 โครงสร้างของ BODIPY-based ที่สังเคราะห์ได้

ที่มา: He; et al. 2014: 32

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

1. เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย
2. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิลเป็นโครงสร้างกลาง ตามลำดับ
3. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับไอออนของโลหะหนักโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
4. การศึกษาอัตราการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
5. การศึกษาการระงับการคายแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี
6. การศึกษาผลการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออน
7. การศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
8. การประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดิน

1. เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ รุ่น AVANCE 300 FT จากบริษัท Bruker โดยใช้ที่ความถี่ 300 MHz สำหรับ ^1H NMR และที่ 75 MHz สำหรับ ^{13}C NMR
- เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ รุ่น FP - 8300 จากบริษัท Jasco
- เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น Daltonics (micro TOF) จากบริษัท Bruker
- เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น NewClassic MF จากบริษัท Mettler Toledo
- เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน รุ่น R114 จากบริษัท BÜCHI

1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- แคดเมียม (II) เปรอร์คลอเรต ไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich

- โคบอลต์ (II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
- คอปเปอร์ (II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
- ซิงค์ (II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
- นิกเกิล (II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
- แมงกานีส (II) เปอร์คลอเรต ไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
- ไอร์ออน (III) เปอร์คลอเรต ไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
- กรดไนตริก จากบริษัท Merck
- กรดอะซิติก จากบริษัท Merck
- ไดคลอโรมีเทน จากบริษัท Lab Scan
- ไดเมทิลซัลโฟไซด์ จากบริษัท Fisher
- เมตา-ไซลีนไดเอมีน จากบริษัท Acros Organics
- เมทานอล จากบริษัท Lab Scan
- อะซิโตนไตรัล จากบริษัท Merck
- เอธิลีนไดเอมีน จากบริษัท Acros Organics
- 2-ไฮดรอกซี-1-แนฟทาดีไฮด์ จากบริษัท Sigma Aldrich

2. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิล เป็นโครงสร้างกลาง ตามลำดับ

2.1 การสังเคราะห์สารตั้งต้น 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสดงดังภาพประกอบ 16 ซึ่งดัดแปลงมาจากงานวิจัยของชูปชานาและคณะ (Supsana; et al. 2001: 3445-3453) โดยมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังนี้

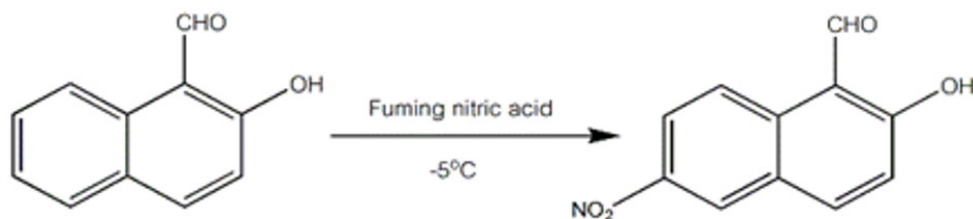
2.1.1 นำกรดไนตริกเข้มข้น ปริมาตร 10 มิลลิลิตร มากวนที่อุณหภูมิ -5°C

2.1.2 เติม 2-hydroxy-1-naphthaldehyde จำนวน 1.00 กรัม และกวนสารละลายเป็นเวลา 20 นาทีโดยรักษาระดับอุณหภูมิที่ -5°C

2.1.3 นำตะกอนที่เกิดขึ้นไปกรองแล้วทำให้แห้ง จากนั้นทำตะกอนให้บริสุทธิ์โดยการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่ใช้วัฏภาคคงที่คือ ซิลิกา และวัฏภาคเคลื่อนที่คือ Hexane:Dichloromethane ในอัตราส่วน 80:20 (v/v)

2.1.4 นำสารละลายที่ได้จากการแยกมาระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน กรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้ง เก็บไว้ในโถดูดความชื้น

2.1.5 พิสูจน์โครงสร้างของสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี



ภาพประกอบ 16 การสังเคราะห์ 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น

2.2 การสังเคราะห์ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่มีหมู่เอทิลีน (L_1) และหมู่ไดเมทิลฟีนิลีน (L_2) เป็นโครงสร้างกลาง

ปฏิบัติการสังเคราะห์แสดงดังภาพประกอบ 17 ซึ่งดัดแปลงมาจากงานวิจัยของเซ็ง และคณะ (Cheng; et al. 2013: 16552-16563) โดยมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังนี้

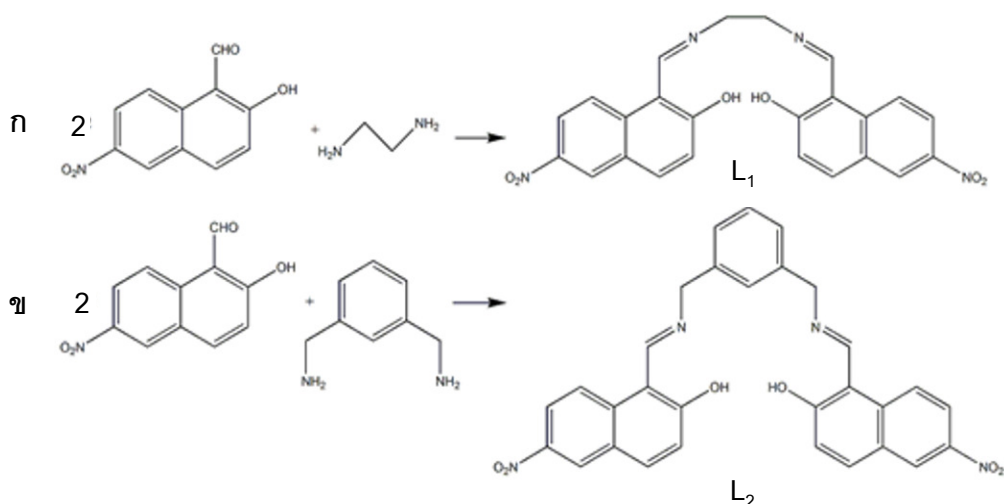
2.2.1 นำ ethylenediamine 0.0019 โมลสำหรับโมเลกุล L_1 หรือ *m*-xylylenediamine 0.0019 โมล สำหรับโมเลกุล L_2 มาละลายในเมทานอลปริมาตร 5 มิลลิลิตร

2.2.2 เตรียมสารละลาย 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde 0.0038 โมล ในเมทานอลปริมาตร 5 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปหยดลงในสารละลายในข้อ 2.2.1

2.2.3 นำสารละลายที่ได้ไปกลั่นไหลกลับ (reflux) เป็นเวลา 19 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้ง

2.2.4 นำสารละลายที่เหลือจากการกรองมาทำการตกผลึกด้วยเมทานอล กรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้ง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปรวมไว้กับตะกอนในข้อ 2.2.3 และเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

2.2.5 พิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และ แมสสเปกโทรเมทรี



ภาพประกอบ 17 การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข)

3. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับไอออนของโลหะหนักโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

3.1 เตรียมสารละลายผสมระหว่างลิแกนด์ L_1 ที่สังเคราะห์ได้ความเข้มข้น 0.010 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 0.90 มิลลิลิตร กับสารละลาย Cu^{2+} ความเข้มข้น 0.90 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร โดยใช้ตัวทำละลายคือไดเมทิลซัลฟอกไซด์สำหรับสารละลายลิแกนด์ L_1 และน้ำกลั่นสำหรับสารละลายไอออนของโลหะหนัก

3.2 นำสารละลายผสมไปวัดค่าการวางแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 700 นาโนเมตร เมื่อใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 429.0 นาโนเมตร บันทึกสเปกตรัมที่ได้

3.3 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลาย Cu^{2+} เป็นสารละลายของไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Fe^{2+}

3.4 เปรียบเทียบข้อมูลสเปกตรัมที่ได้เมื่อใช้ไอออนของโลหะหนักชนิดต่างๆ

3.5 ทำการทดลองซ้ำ 3.1-3.4 ซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลาย L_1 เป็นสารละลาย L_2 และทำการตรวจวัดที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร

4. การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

4.1 เตรียมสารละลายผสมระหว่างลิแกนด์ L_1 ที่สังเคราะห์ได้ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์ และสารละลาย Cu^{2+} ความเข้มข้น 0.010 มิลลิโมลาร์ ในอัตราส่วนจำนวนโมลต่างๆ โดยให้จำนวนโมลรวมของแต่ละสารละลายผสมคงที่

4.2 นำสารละลายผสมแต่ละอัตราส่วนไปวัดค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร เมื่อใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 429.0 นาโนเมตร

4.3 สร้างกราฟระหว่างเศษส่วนโมลของลิแกนด์ L_1 กับผลต่างค่าการวาวแสงเพื่อหาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (พิชญา และคณะ. 2556: 83-94)

4.4 ทำการทดลองข้อ 4.1-4.3 ซ้ำ โดยเปลี่ยนจากลิแกนด์ L_1 เป็นลิแกนด์ L_2 และตรวจวัดค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 542 นาโนเมตรเมื่อใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร

5. การศึกษาการระงับการคายแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

5.1 เตรียมสารละลายลิแกนด์ L_1 ที่สังเคราะห์ได้ความเข้มข้น 0.010 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์

5.2 เติมสารละลาย Cu^{2+} ความเข้มข้น 0.080 มิลลิโมลาร์ ปริมาตรครั้งละ 20 ไมโครลิตร โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของ Cu^{2+} ต่อลิแกนด์ L_1 อยู่ในช่วง 0.0 ถึง 10.0 เท่า

5.3 บันทึกสเปกตรัมการวาวแสงในช่วงความยาวคลื่น 450 ถึง 700 นาโนเมตร และค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร เมื่อใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 429.0 นาโนเมตร

5.4 ทำการทดลองข้อ 5.1-5.3 ซ้ำ โดยเปลี่ยนจากลิแกนด์ L_1 เป็นลิแกนด์ L_2 และตรวจวัดค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร

5.5 นำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง I_0/I กับความเข้มข้นของ Cu^{2+} แล้วคำนวณค่า K_{sv} จากสมการ Stern-Volmer (Wang; et al. 2012: 172-177) ดังสมการ 1

$$I_0/I = 1 + K_{sv}[Q] \quad (1)$$

- เมื่อ I_0 คือ ค่าการวาวแสงของลิแกนด์ประเภท Schiff base อิสระ
 I คือ ค่าการวาวแสงของลิแกนด์ประเภท Schiff base อิสระหลังเติม Cu^{2+}
 K_{sv} คือ ค่าคงที่ Stern-Volmer quenching
 $[Q]$ คือ ความเข้มข้นของตัวระงับการคายแสง (Cu^{2+})

6. การศึกษาผลการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออน

6.1 เตรียมสารละลายผสมระหว่างลิแกนด์ L_1 ที่สังเคราะห์ได้ความเข้มข้น 0.010 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 0.80 มิลลิลิตร กับสารละลาย Cd^{2+} ความเข้มข้น 4.0 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร

6.2 บันทึกค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร เมื่อใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 429.0 นาโนเมตร

6.3 เติมสารละลาย Cu^{2+} ความเข้มข้น 0.080 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร และบันทึกค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร

6.4 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลาย Cd^{2+} เป็นสารละลายของไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น ได้แก่ Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , F^- , Cl^- , I^- และ CH_3COO^-

6.5 เปรียบเทียบค่าการวาวแสงที่ได้เมื่อมีการเติมไอออนชนิดอื่นๆลงในสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 กับ Cu^{2+}

6.6 ทำการทดลองข้อ 6.1-6.5 ซ้ำโดยเปลี่ยนจากลิแกนด์ L_1 เป็นลิแกนด์ L_2 และตรวจวัดค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร

7. การศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

การศึกษาโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของลิแกนด์ L_1 และ L_2 และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออน ใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p) ด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ซึ่งทำงานบนระบบปฏิบัติการลินุกซ์ เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและการเกิดอันตรกิริยาที่เหมาะสม โดยค่าพลังงานของโครงสร้างโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ออกแบบและพลังงานของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับคอปเปอร์ (II) ไอออน ได้จากการคำนวณด้วยวิธี BSSE (Basis set superposition error) (Dalapati; et al. 2011: 615-620) ดังสมการ (2)

$$\Delta E(AB) = E(AB^{AB}) - E(A^{AB}) - E(B^{AB}) \quad (2)$$

- เมื่อ $\Delta E(AB)$ คือ พลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล A และ B
 $E(AB^{AB})$ คือ พลังงานของโครงสร้างสารประกอบระหว่างโมเลกุล A และ B
 $E(A^{AB})$ คือ พลังงานของโมเลกุล A ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันของโมเลกุล A และ B
 $E(B^{AB})$ คือ พลังงานของโมเลกุล B ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันของโมเลกุล A และ B

โดยมีรายละเอียดของการศึกษาดังนี้

7.1 ศึกษาโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดและพลังงานของลิแกนด์ L_1 และ L_2 ($E(A^{AB})$) โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p)

7.2 ศึกษาโครงสร้างและพลังงานของไอออนทองแดง ($E(B^{AB})$) โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p)

7.3 ศึกษาโครงสร้างและพลังงานของโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับไอออนทองแดง $E(AB^{AB})$ โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p)

7.4 คำนวณพลังงานในการจับที่เกิดขึ้นระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับไอออนทองแดง ($\Delta E_{\text{binding}}$; $\Delta E(AB)$) ด้วยสมการ (2)

7.5 บันทึกและเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้ระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับไอออนทองแดง

8. การประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดิน

8.1 การศึกษาประสิทธิภาพของลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ได้

8.1.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง

8.1.1.1 เตรียมสารละลายมาตรฐาน Cu^{2+} ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำมาเจือจางให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.25 ถึง 1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 1.0 ถึง 25 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

8.1.1.2 เตรียมสารละลาย L_2 ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และนำมาเจือจางเป็นความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร โดยใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์เป็นตัวทำละลาย

8.1.1.3 ผสมสารละลายมาตรฐาน Cu^{2+} แต่ละความเข้มข้นปริมาตร 0.020 มิลลิลิตร กับสารละลายสารละลาย L_2 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 0.60 มิลลิลิตร และตรวจวัดค่าการวางแสงที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร ทำการทดลองซ้ำความเข้มข้นละ 3 ครั้ง

8.1.1.4 สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของ Cu^{2+} กับผลต่างค่าการวางแสง

8.1.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้และค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้

8.1.2.1 สร้างกราฟมาตรฐานตามวิธีการทดลองข้อ 8.1.1 โดยใช้ 4 ระดับความเข้มข้น คือ 0.25, 0.5, 1 และ 1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

8.1.2.2 คำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ $y_{intercept}$ ($SD_{intercept}$) โดยใช้สมการ (3)

$$SD_{intercept} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y})^2}{(n-2)}} \quad (3)$$

เมื่อ y_i คือ ค่าสัญญาณการวางแสงที่ได้จากเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์

\hat{y} คือ ค่าสัญญาณการวางแสงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

n คือ จำนวนจุดระดับความเข้มข้นบนกราฟมาตรฐาน

8.1.2.3 คำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD) โดยใช้สมการ (4) (Miller, N; & Miller, C. 2005. 123)

$$LOD = y_{\text{intercept}} + 3SD_{\text{intercept}} \quad (4)$$

เมื่อ $y_{\text{intercept}}$ คือ สัญญาณที่อ่านได้บนแกน y เมื่อ $x = 0$

8.1.2.4 คำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (LOQ) โดยใช้สมการ (5) (Miller, N; & Miller, C. 2005. 123)

$$LOQ = y_{\text{intercept}} + 10SD_{\text{intercept}} \quad (5)$$

เมื่อ $y_{\text{intercept}}$ คือ สัญญาณที่อ่านได้บนแกน y เมื่อ $x = 0$

8.1.3 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

8.1.2.1 เตรียมสารละลายมาตรฐาน Cu^{2+} ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำมาเจือจางให้มีความเข้มข้น 1.0, 10.0 และ 25.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย

8.1.2.2 เตรียมสารละลาย L_2 ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และนำมาเจือจางเป็นความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร โดยใช้ ไดเมทิลซัลโฟลไซด์ เป็นตัวทำละลาย

8.1.2.3 ผสมสารละลายมาตรฐาน Cu^{2+} แต่ละความเข้มข้น ปริมาตร 0.020 มิลลิลิตร กับสารละลาย L_2 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 0.60 มิลลิลิตร

8.1.2.4 นำสารละลายมาตรฐานผสมมาทำการตรวจวัดค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร พร้อมบันทึกค่าการวาวแสง โดยทำการทดลองซ้ำความเข้มข้นละ 5 ครั้ง สำหรับความเที่ยงภายในวันเดียวกัน (Intraday precision) และ 3 ครั้งสำหรับความเที่ยงระหว่างวัน (Interday precision)

8.1.2.5 คำนวณค่าร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation; %RSD)

8.2 การวิเคราะห์ปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดินโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

8.2.1 เตรียมสารละลาย L_2 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์

8.2.2 ผสมสารละลาย L_2 ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 0.60 มิลลิลิตร กับสารละลายตัวอย่างน้ำผิวดินปริมาตร 0.020 มิลลิลิตร

8.2.3 นำสารละลายมาตรฐานผสมมาทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีพร้อมบันทึกค่าการวางแสงที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร และทำการทดลองซ้ำความเข้มข้นละ 3 ครั้ง

8.2.4 คำนวณหาปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างน้ำผิวดินโดยการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน



บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบและสังเคราะห์ลิแกนด์ประเภท Schiff base เพื่อใช้ในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม โดยผู้วิจัยนำเสนอผลการวิจัยดังหัวข้อต่อไปนี้

1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิลเป็นโครงสร้างกลาง ตามลำดับ

2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับไอออนของโลหะหนักโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

3. การศึกษาอัตราการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

4. การศึกษาการระงับการคายแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

5. การศึกษาผลการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออน

6. การศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

7. การประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดิน

1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิลเป็นโครงสร้างกลาง ตามลำดับ

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ลิแกนด์ L_1 และ L_2 (ภาพประกอบ 16 และ 17) สามารถสังเคราะห์ได้ใน 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์สารตั้งต้น 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2-hydroxy-1-naphthaldehyde กับ กรดไนตริกเข้มข้น และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L_1 และ L_2 จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde กับ ethylenediamine สำหรับลิแกนด์ L_1 หรือ *m*-xylylenediamine สำหรับลิแกนด์ L_2 ตามลำดับ

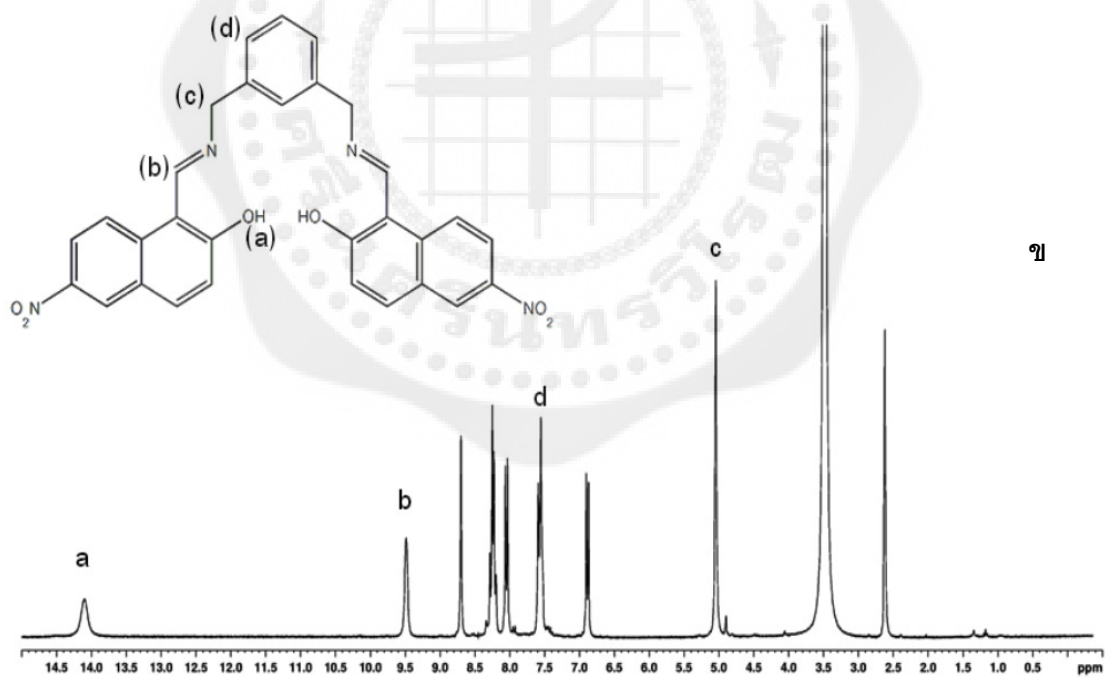
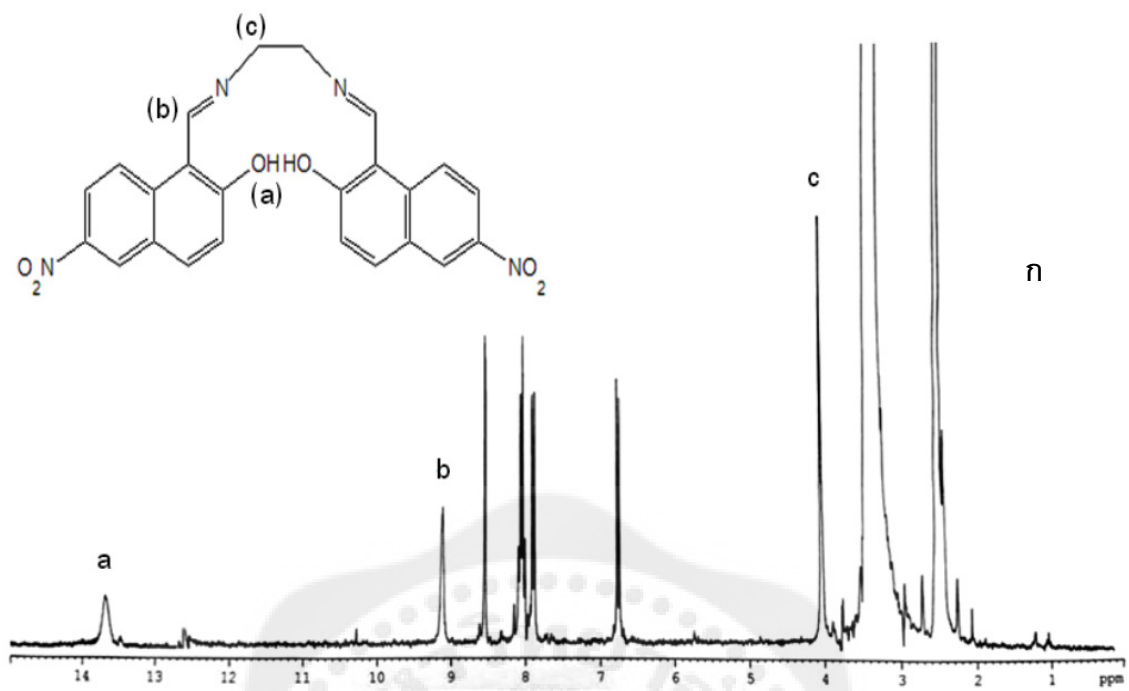
1.1 การสังเคราะห์สารตั้งต้น 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde

เมื่อนำสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้มาทำการพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าโครงสร้างของสารตั้งต้น 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde มี Yield: 78.51%; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 7.43 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-3), 8.32 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-7), 8.43 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-8), 8.91 (1H, s, H-5), 9.17 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-4), 10.77 (1H, s, CHO), 12.21 (1H, s, OH).

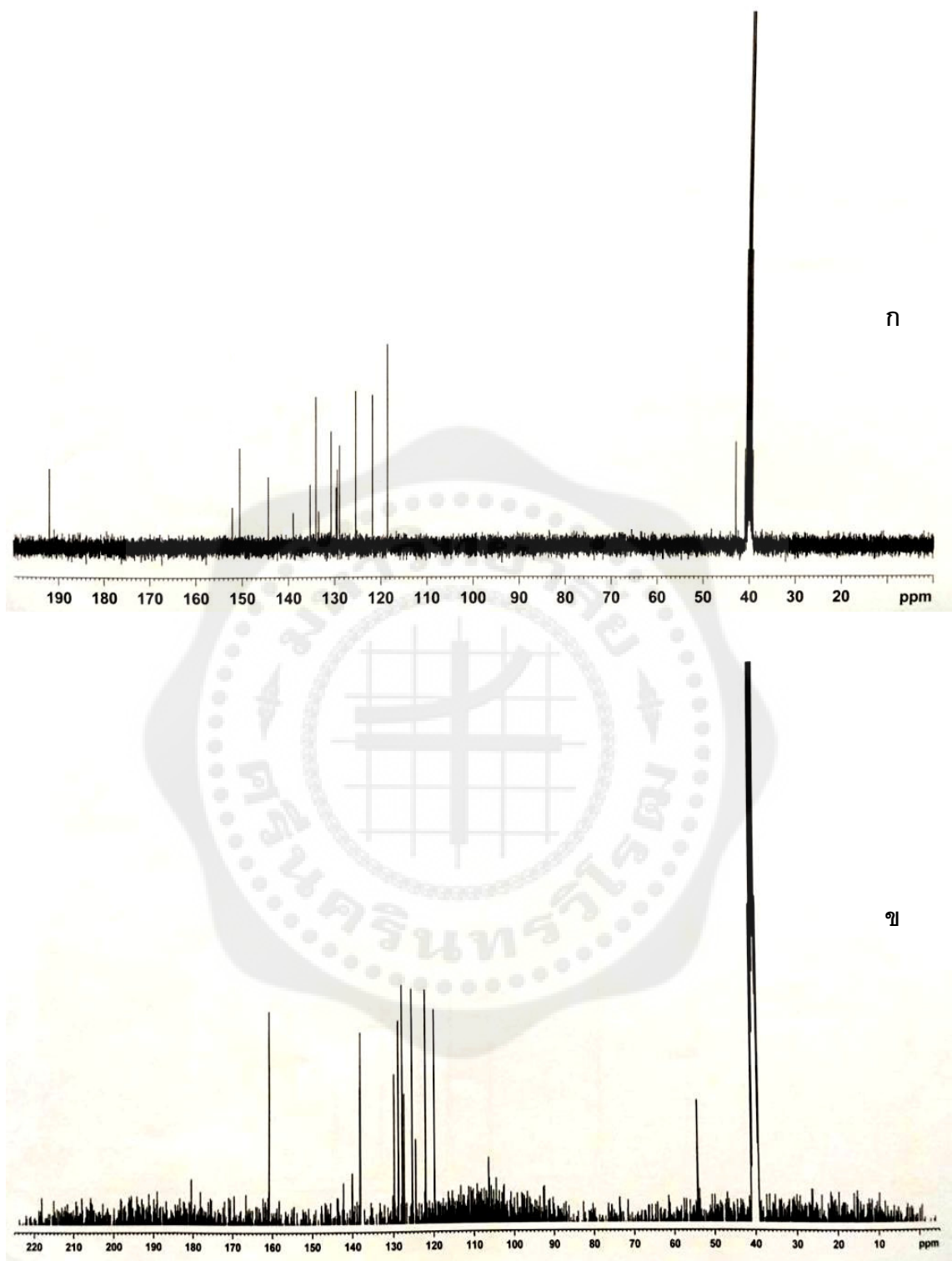
1.2 การสังเคราะห์ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่มีหมู่เอทิลีน (L_1) และหมู่ไดเมทิลฟีนิลลีน (L_2) เป็นโครงสร้างกลาง

ลิแกนด์ L_1 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นตะกอนสีเหลือง เมื่อนำมาพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และแมสสเปกโทรเมทรี พบว่ามี Yield: 90%; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 4.17 (m, 4H, CH), 6.78 (d, 2H, ArH), 7.94-7.82 (m, 2H, ArH), 8.23-8.01 (d, 4H, ArH), 8.55 (s, 2H, ArH), 9.15 (s, 2H, CH), 13.67 (s, 2H, OH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 114.98, 117.04, 118.98, 119.63, 119.69, 120.24, 122.61, 127.18, 129.05, 129.73, 129.86, 131.13, 133.13, 144.35, 151.31, 152.53, 160.69, 167.45. LRMS-TOF: m/z 457 $[\text{M-H}]^-$ (คำนวณสำหรับ $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$: 458 g/mol)

สำหรับลิแกนด์ L_2 มีลักษณะเป็นตะกอนสีส้ม จากผลการพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และแมสสเปกโทรเมทรี พบว่ามี Yield: 84.78%; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 4.97 (s, 4H, CH) 6.75-8.64 (m, 14H, ArH), 9.48 (s, 2H, CH), 14.01 (s, 2H, OH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 180.46, 160.85, 140.12, 138.26, 138.16, 129.85, 128.79, 127.83, 127.38, 125.35, 124.48, 122.00, 119.82, 106.35, 106.21, 54.17. LRMS-TOF: m/z 533.2 $[\text{M-H}]^-$ (คำนวณสำหรับ $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$: 534.1 g/mol) ลักษณะสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ของโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด แสดงดังภาพประกอบ 18 และ 19 ตามลำดับจากการพิสูจน์โครงสร้างของโมเลกุลทั้ง 2 ชนิด พบว่าผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างของสาร



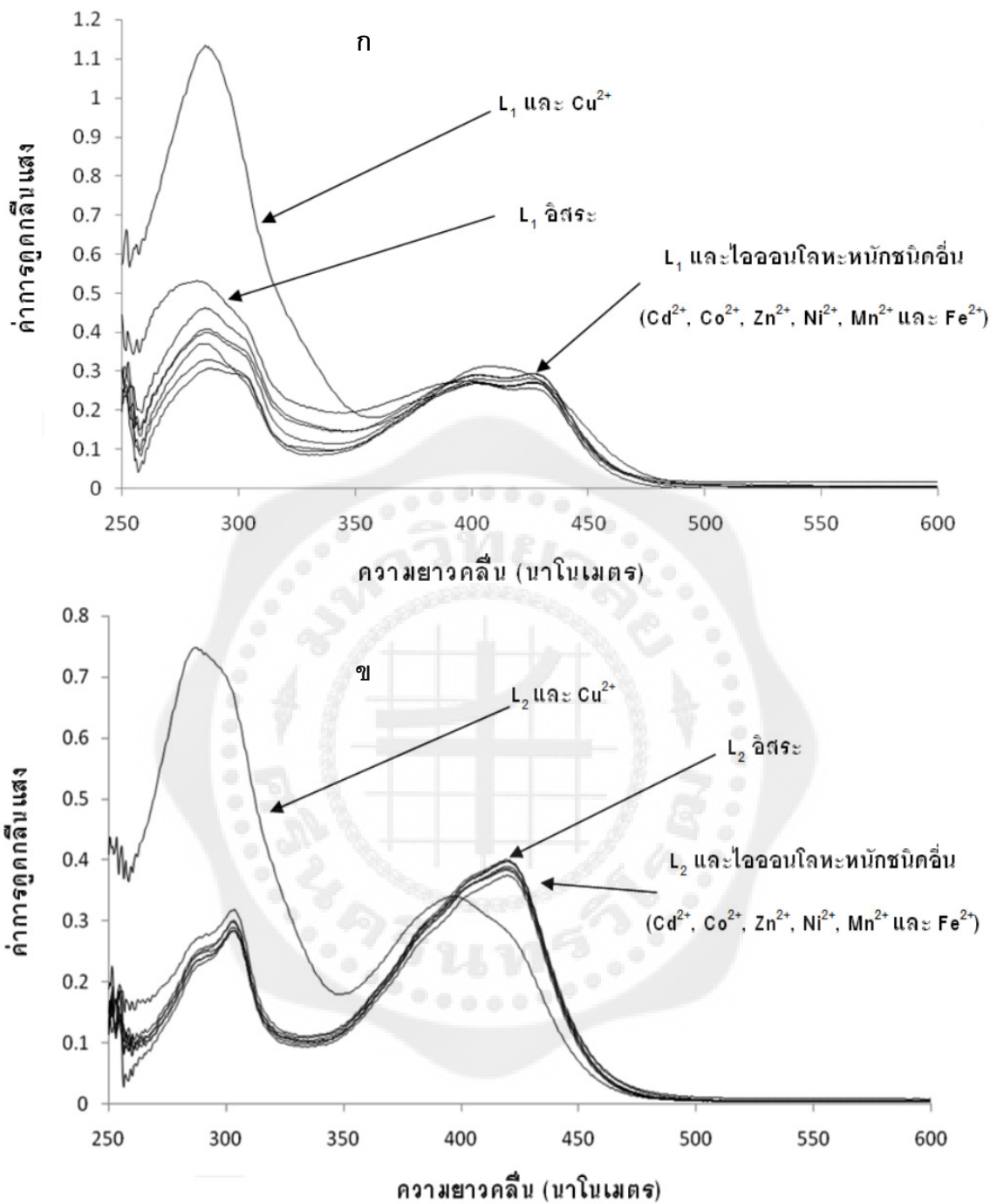
ภาพประกอบ 18 สเปคตรัม ¹H-NMR ของลิแกนด์ L₁ (ก) และ L₂ (ข)



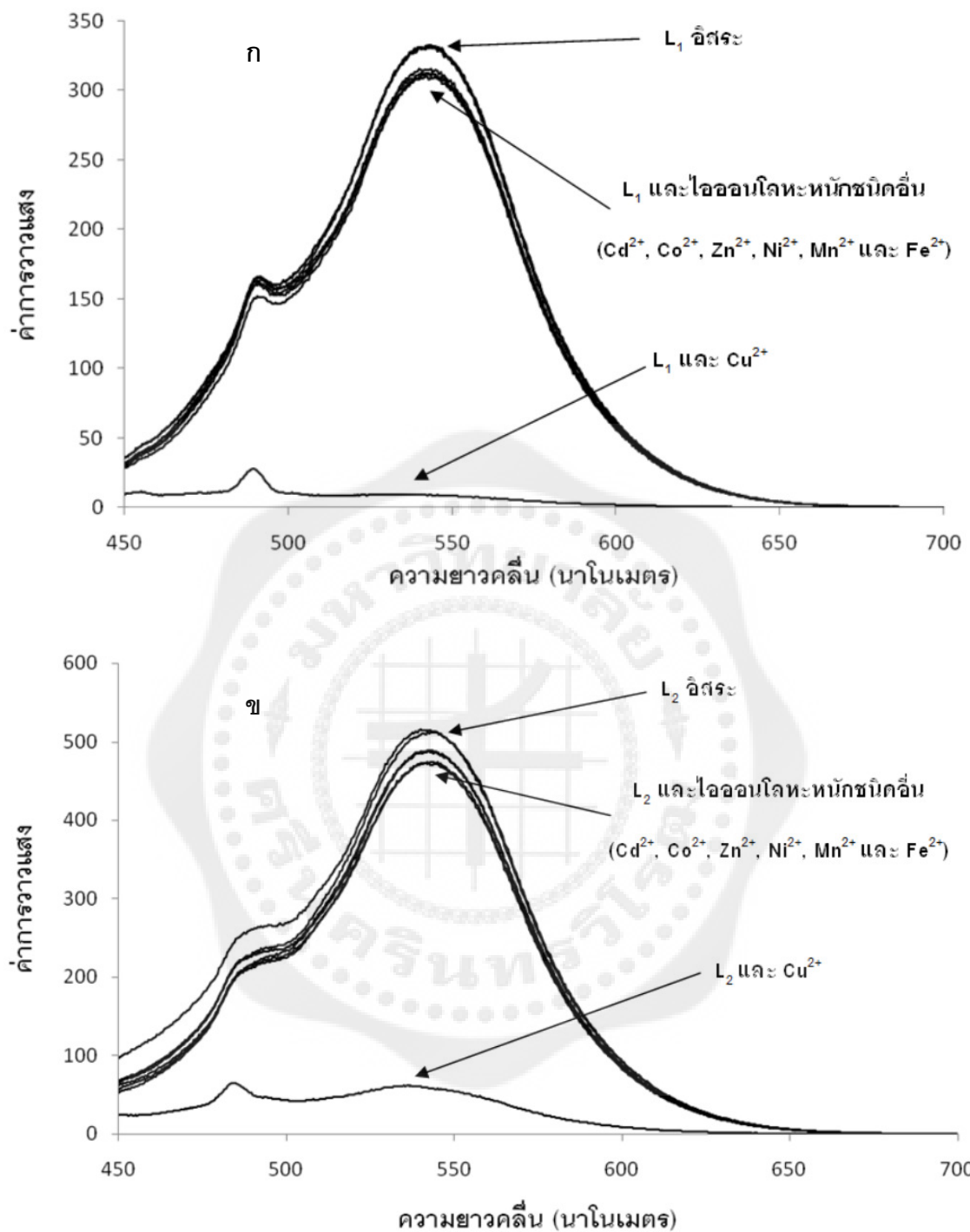
ภาพประกอบ 19 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข)

2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับไอออนของโลหะหนักโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

การศึกษาความจำเพาะเจาะจงระหว่างลิแกนด์ที่มีหมู่เอทิลีน (L_1) และหมู่ไดเมทิลพีนิลีน (L_2) เป็นโครงสร้างกลางกับไอออนของโลหะหนักชนิดต่างๆ (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Fe^{2+}) ด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบ 20 พบว่าความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของลิแกนด์ L_1 และ L_2 อีสระเท่ากับ 429.0 และ 425.0 นาโนเมตร ตามลำดับ และเมื่อเติม Cu^{2+} ลงในลิแกนด์ L_1 และ L_2 อีสระ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 429.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_1 และที่ 425.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_2 มีค่าลดลง และค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 285.5 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_1 และ 303.5 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_2 มีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่อเติมไอออนโลหะหนักชนิดอื่นๆ (Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Fe^{2+}) ค่าการดูดกลืนแสงลดลงเพียงเล็กน้อย ผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบ 21 พบว่าความยาวคลื่นที่มีค่าการวาวแสงสูงสุดของลิแกนด์ L_1 อีสระเท่ากับ 540.0 นาโนเมตร เมื่อมีความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 429.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_2 อีสระมีค่าการวาวแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร เมื่อมีความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 425.0 นาโนเมตร และเมื่อเติม Cu^{2+} ลงไปในลิแกนด์อีสระ พบว่าเกิดการระงับการวาวแสงของลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร และ 542.0 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด Intersystem crossing (ISC) จากระดับพลังงาน S_1 ไปที่ระดับพลังงาน T_1 และเกิดการคายพลังงานแบบ Bimolecular non radiative processes (Chawla; et al. 2015: 682-685) ในขณะที่เมื่อเติมไอออนโลหะหนักชนิดอื่นๆ (Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Fe^{2+}) เกิดการระงับการวาวแสงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากผลการทดลองแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าลิแกนด์ L_1 และ L_2 มีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu^{2+} เท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี มีการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณที่ชัดเจนกว่าผลการทดลองจากเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออน



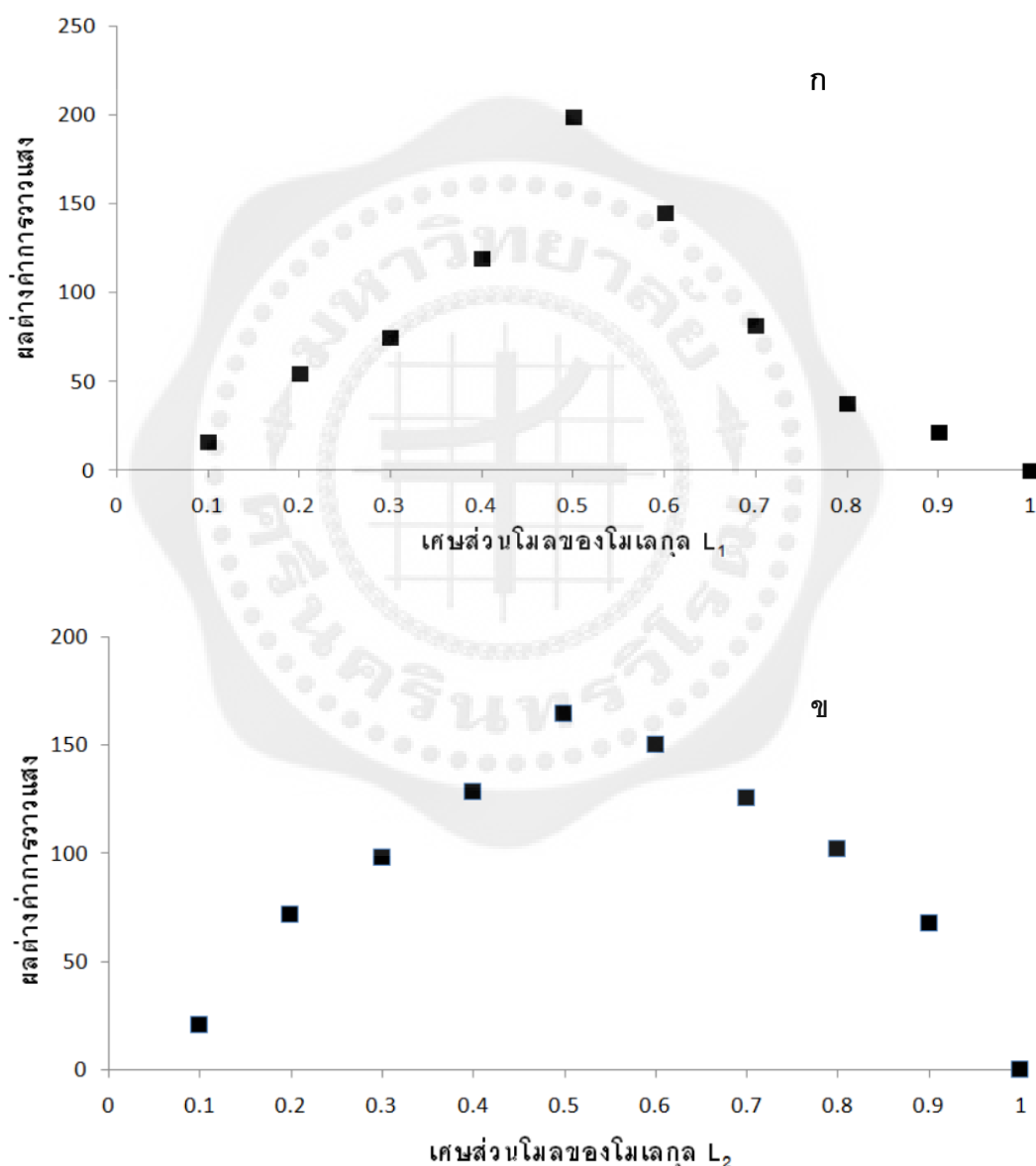
ภาพประกอบ 20 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของลิแกนด์อิสระ (0.010 มิลลิโมลาร์) และสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้แก่ Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ และ Fe²⁺ ความเข้มข้น 0.90 มิลลิโมลาร์ (10 mole equiv) เมื่อใช้ลิแกนด์ L₁ (ก) และ L₂ (ข)



ภาพประกอบ 21 สเปกตรากการจางแสงของลิแกนด์อีตระ (0.010 มิลลิโมลาร์) และสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้แก่ Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ และ Fe²⁺ ความเข้มข้น 0.90 มิลลิโมลาร์ (10 mole equiv) เมื่อใช้ลิแกนด์ L₁ (ก) ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 429.0 นาโนเมตร และ L₂ (ข) ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 425.0 นาโนเมตร

3. การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

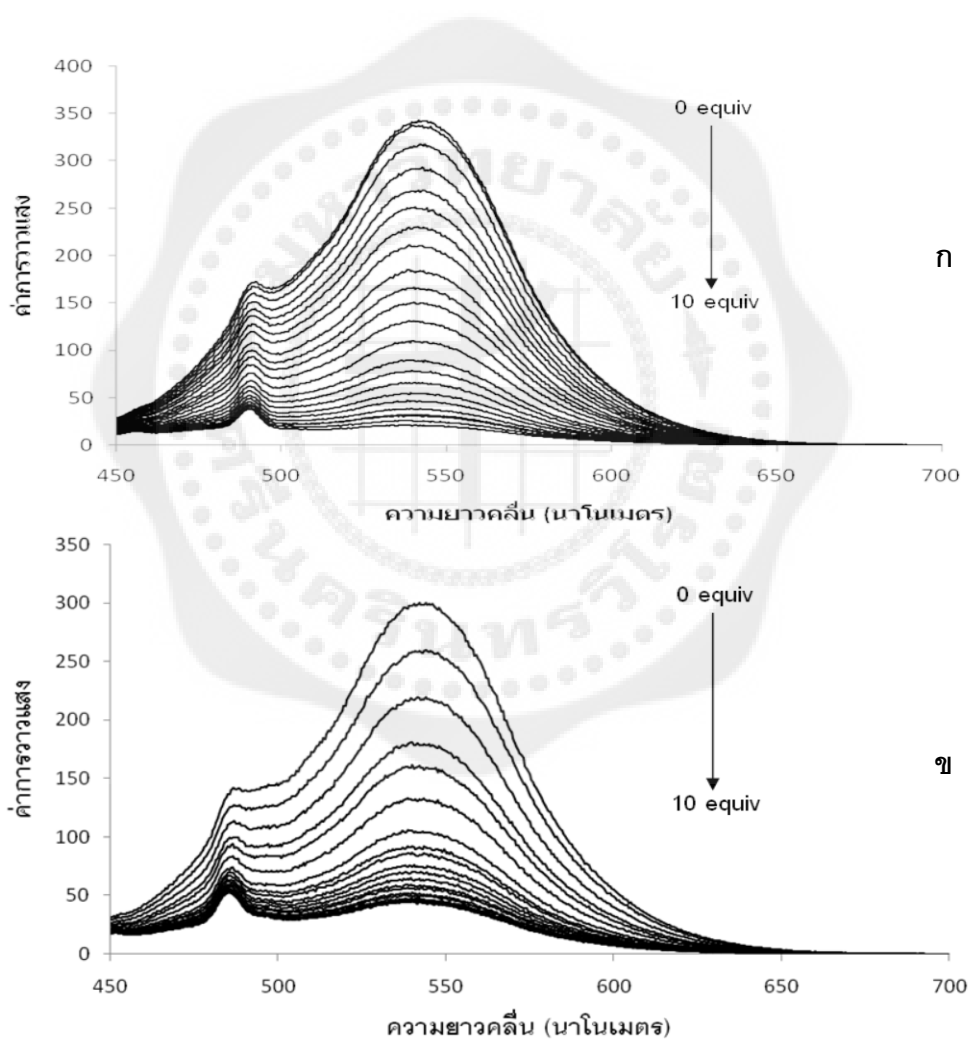
จากการศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} ด้วยวิธี continuous variation พบว่าอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 กับ Cu^{2+} มีค่าเท่ากับ 1:1 และอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_2 กับ Cu^{2+} มีค่าเท่ากับ 1:1 เช่นเดียวกันดังแสดงในภาพประกอบ 21



ภาพประกอบ 22 กราฟแสดงผลต่างค่าการวางแสงและเศษส่วนโมลของลิแกนด์ L_1 กับ Cu^{2+} ที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร (ก) และ ลิแกนด์ L_2 กับ Cu^{2+} ที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร (ข)

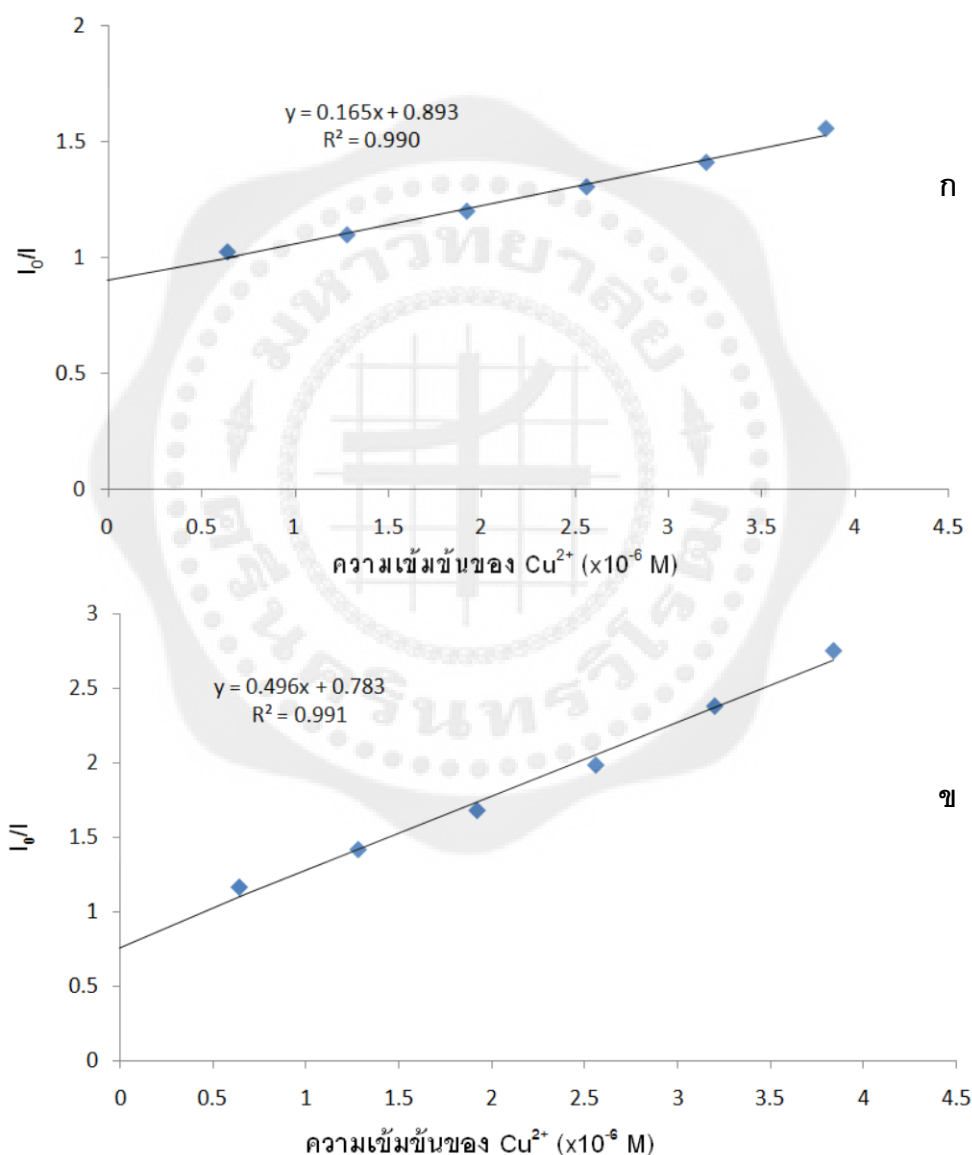
4. การศึกษาการระงับการคายแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี

จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าการวาวแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} ที่เติมลงไปที่มีความเข้มข้นต่างๆ โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี พบว่าค่าการวาวแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_1 และ ที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_2 มีค่าลดลงตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของ Cu^{2+} ผลการทดลองแสดงในภาพประกอบ 23



ภาพประกอบ 23 สเปกตรากการลดลงของค่าการวาวแสงเมื่อเติมสารละลาย Cu^{2+} (0.0 - 10.0 mole equiv) ลงในสารละลายลิแกนด์ L_1 ที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร (ก) และ ลิแกนด์ L_2 ที่ความยาวคลื่น 542.0 นาโนเมตร (ข) ที่ระดับความเข้มข้น 0.010 มิลลิโมลาร์

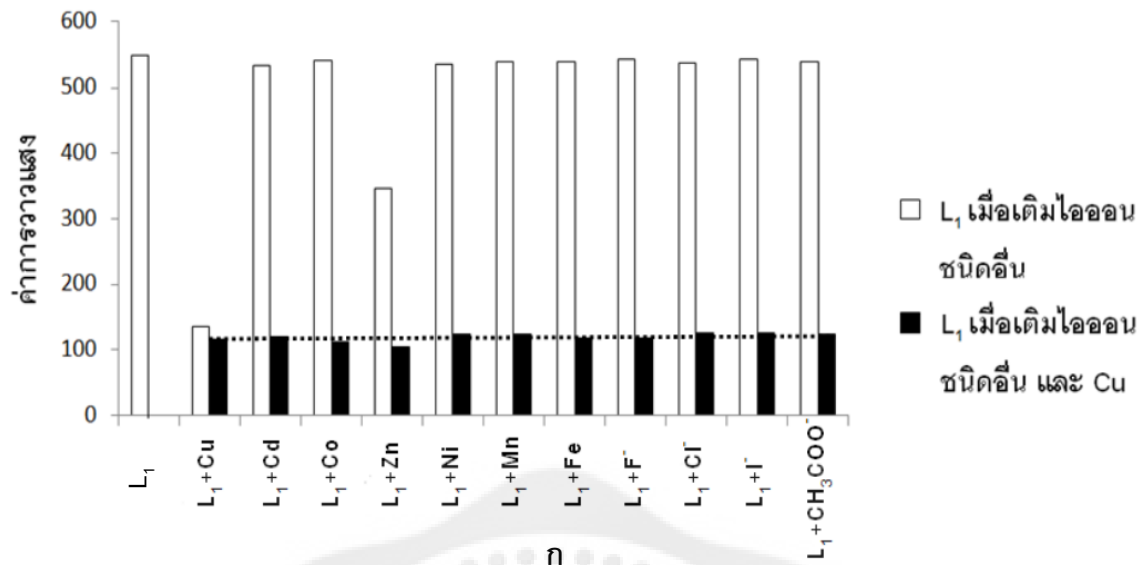
เมื่อนำข้อมูลค่าการวาวแสงของลิแกนด์ Schiff base อีสระและสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ Schiff base กับ Cu^{2+} มาสร้างกราฟเทียบกับความเข้มข้นของ Cu^{2+} (ภาพประกอบ 24) จากนั้นคำนวณค่า quenching constant (K_{sv}) ตามสมการของ Stern-Volmer พบว่าค่า K_{sv} ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} มีค่าเท่ากับ $1.65 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ และ $4.96 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า Cu^{2+} สามารถระงับการวาวแสงของลิแกนด์ L_2 ได้ดีกว่าลิแกนด์ L_1



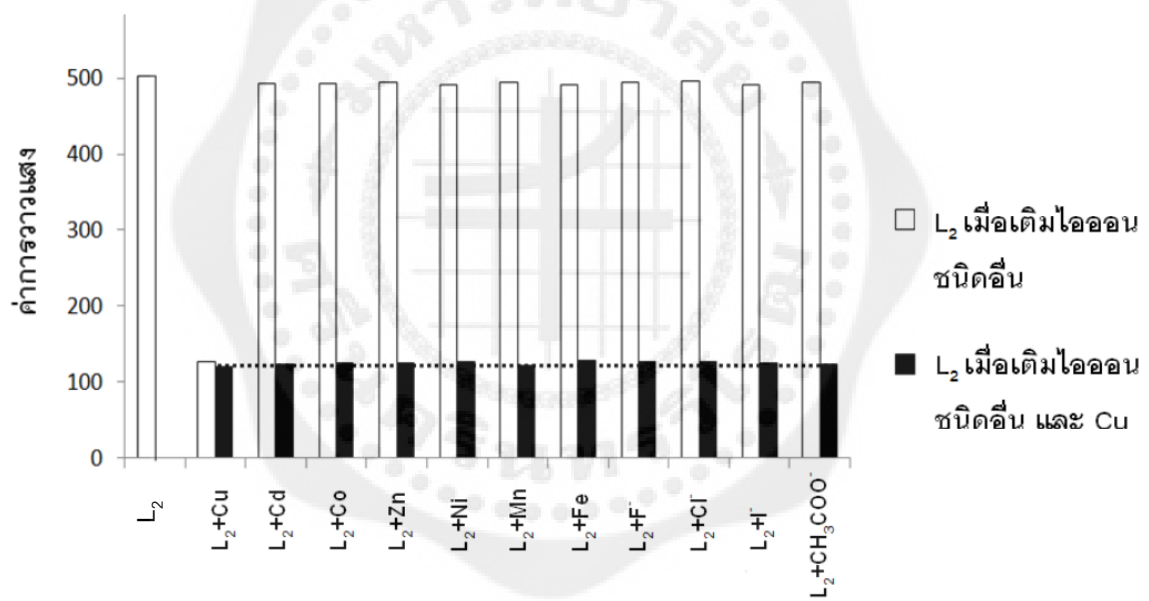
ภาพประกอบ 24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า I_0/I และความเข้มข้นของ Cu^{2+} เมื่อใช้ลิแกนด์ L_1 (ก) และลิแกนด์ L_2 (ข)

5. การศึกษาผลการรบกวนระหว่างไอออนของโลหะหนักและไอออนลบชนิดต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ประเภท Schiff base กับคอปเปอร์ (II) ไอออน

ผลการศึกษาการรบกวนของไอออนโลหะหนักและไอออนลบชนิดอื่นที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ Schiff base กับ Cu^{2+} แสดงในภาพประกอบ 25 สำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ L_1 พบว่าเมื่อเติม Cu^{2+} และ Zn^{2+} ลงในลิแกนด์ L_1 อีสระที่อัตราส่วนจำนวนโมล 50:1 ค่าการวาวแสงของสารประกอบเชิงซ้อนลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการวาวแสงของลิแกนด์ L_1 อีสระ ในขณะที่การเติมไอออนโลหะหนักและไอออนลบชนิดอื่นๆไม่ส่งผลต่อค่าการวาวแสง (ภาพประกอบ 25 (ก); กราฟแท่งสีขาว) และเมื่อศึกษาการรบกวนของไอออนโลหะหนักและไอออนลบชนิดอื่นที่มีผลต่อค่าการวาวแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 กับ Cu^{2+} ผลการทดลองพบว่าค่าการวาวแสงของสารประกอบเชิงซ้อน Cu^{2+} ถูกรบกวนโดย Zn^{2+} และ Co^{2+} (อัตราส่วนจำนวนโมล 50 เท่า) ส่งผลให้ค่าการวาวแสงมีค่าต่ำกว่าปกติ ในขณะที่การเติมไอออนโลหะหนักและไอออนลบชนิดอื่นๆไม่ส่งผลต่อค่าการวาวแสง (ภาพประกอบ 25 (ก); กราฟแท่งสีดำ) สำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ L_2 (ภาพประกอบ 25 (ข)) เห็นได้ว่าลิแกนด์ L_2 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu^{2+} เท่านั้น และส่งผลให้ค่าการวาวแสงลดลงอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับค่าการวาวแสงของลิแกนด์ L_2 อีสระ นอกจากนี้สารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{2+} ที่เกิดขึ้นยังไม่ถูกรบกวนจากไอออนชนิดอื่นๆ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ลิแกนด์ L_2 สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างจริงต่อไป



ก

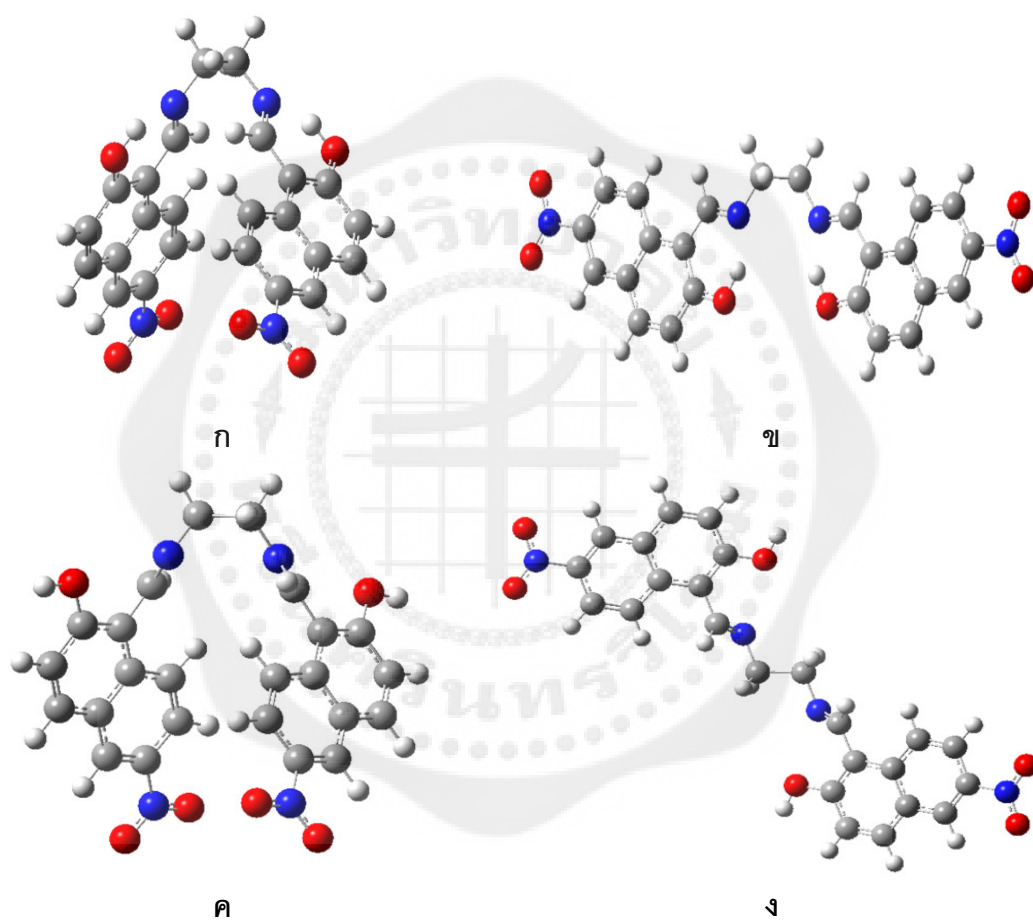


ข

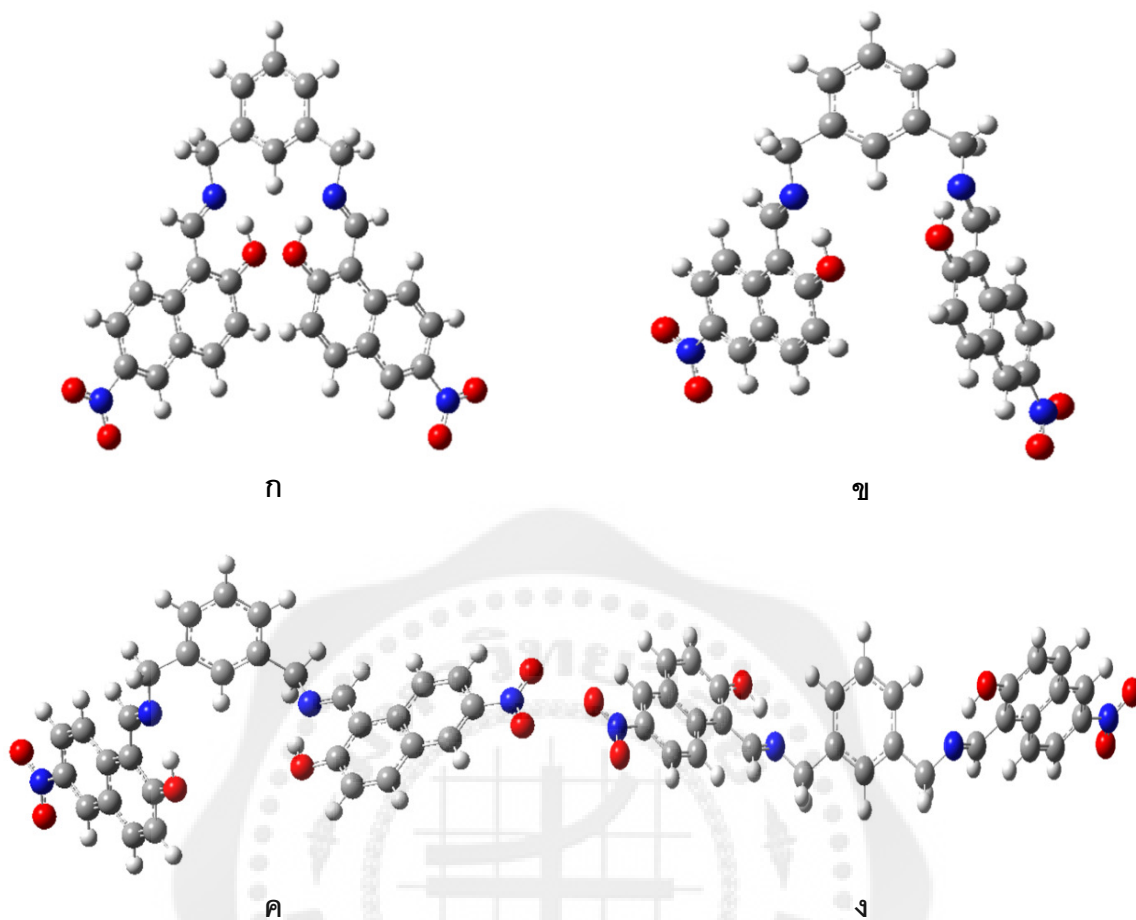
ภาพประกอบ 25 กราฟแสดงค่าการวางแสงระหว่างลิแกนด์ L₁ (ก) และ L₂ (ข) กับไอออนชนิดต่างๆ (Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, F⁻, Cl⁻, I⁻ และ CH₃COO⁻) ก่อนและหลังเติม Cu²⁺

6. การศึกษาโครงสร้างของลิแกนด์ประเภท Schiff base และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

จากการศึกษาโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของลิแกนด์ L_1 และ L_2 ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G(d,p) พบว่าลิแกนด์ L_1 มีโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 4 โครงสร้าง (ภาพประกอบ 26) และลิแกนด์ L_2 มีโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 4 โครงสร้าง (ภาพประกอบ 27) โดยโครงสร้างแต่ละชนิดของลิแกนด์ L_1 และ L_2 มีค่าผลต่างพลังงานสัมพันธ์ดังตาราง 1



ภาพประกอบ 26 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของลิแกนด์ L_1 (อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน)

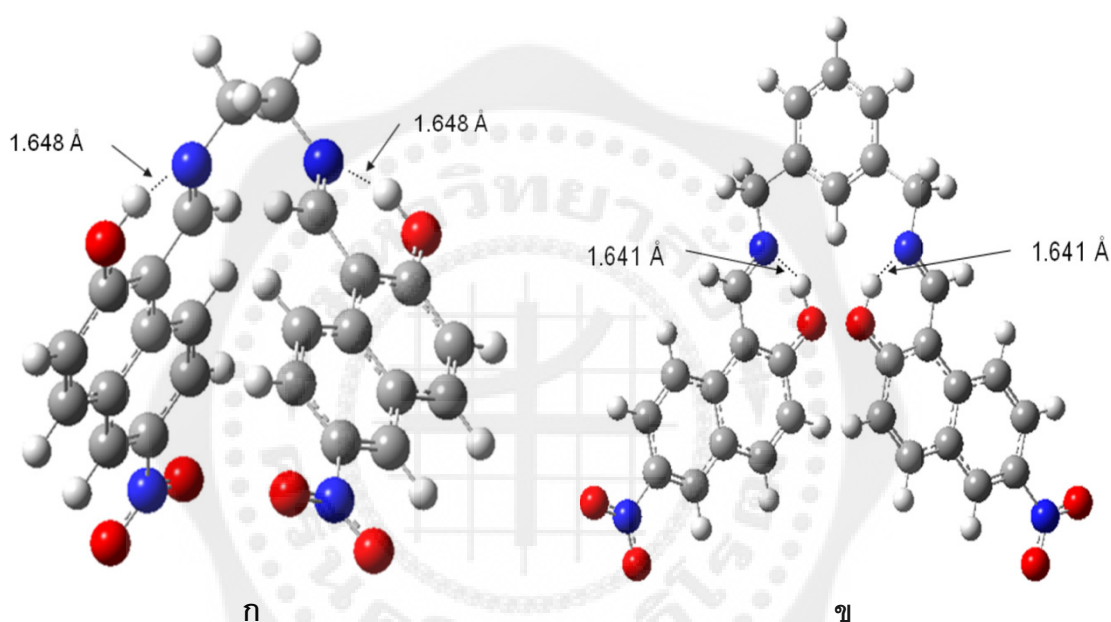


ภาพประกอบ 27 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของลิแกนด์ L_2 (อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน)

ตาราง 1 ค่าผลต่างพลังงานสัมพัทธ์ (kcal/mol) ของโครงสร้างลิแกนด์ L_1 และ L_2 ที่ได้จากการคำนวณโดยเทคนิคเคมีคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311G(d,p)

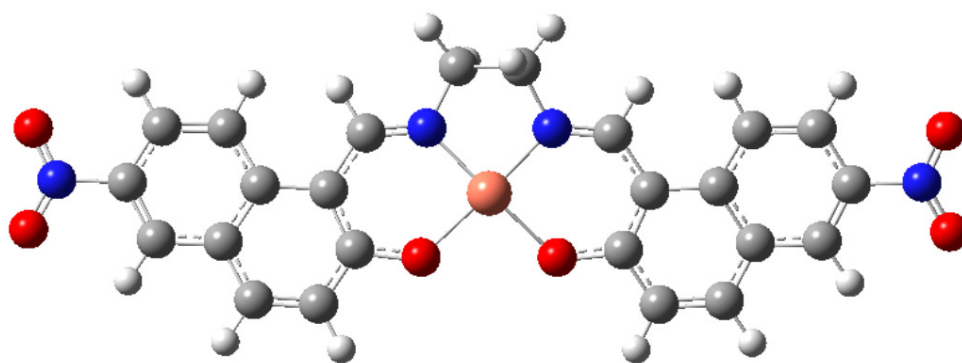
ลิแกนด์	ผลต่างพลังงานสัมพัทธ์ (kcal/mol)			
	ก	ข	ค	ง
L_1	0.00	1.52	31.26	32.23
L_2	0.00	0.26	0.30	0.43

จากตาราง 1 พบว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของลิแกนด์ L_1 ทั้ง 4 โครงสร้างมีค่าผลต่างพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.00 ถึง 32.23 kcal/mol โดยโครงสร้าง ก มีค่าผลต่างพลังงานสัมพัทธ์ต่ำที่สุด ส่วนลิแกนด์ L_2 มีโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 4 โครงสร้าง ซึ่งมีค่าผลต่างพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.00 ถึง 0.43 kcal/mol โดยโครงสร้าง ก มีค่าผลต่างพลังงานสัมพัทธ์ต่ำที่สุดเช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างภายในโมเลกุลของลิแกนด์ L_1 และ L_2 พบว่าโครงสร้าง ก มีความเสถียรมากที่สุด เนื่องจากภายในโมเลกุลมีการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอม H ของหมู่ OH กับอะตอม N ของหมู่ Schiff base ดังแสดงในภาพประกอบ 28

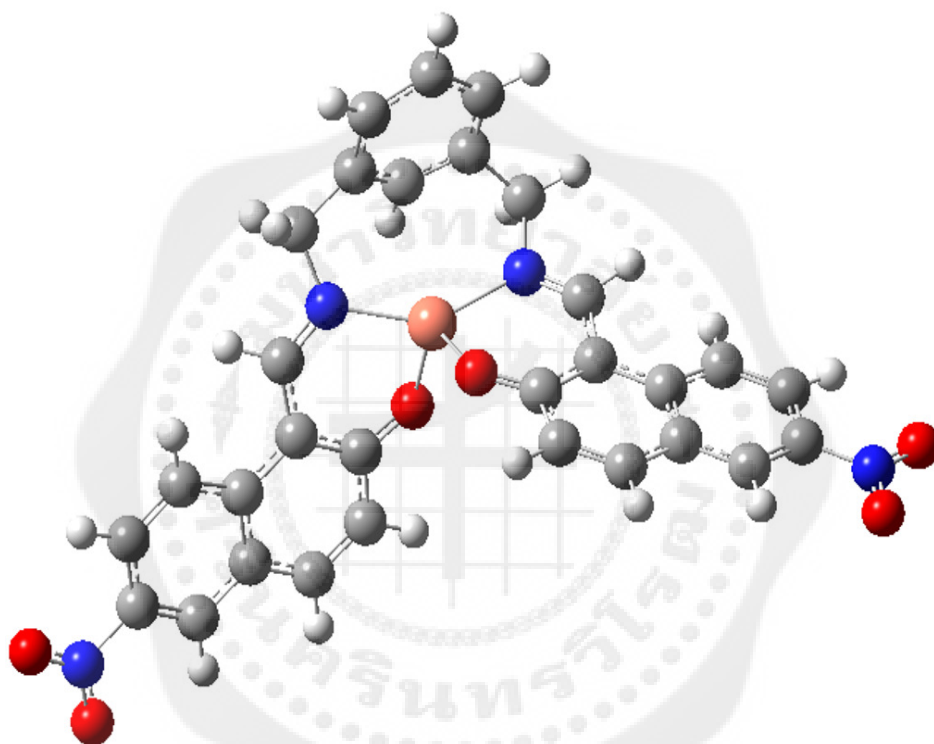


ภาพประกอบ 28 โครงสร้างลิแกนด์ L_1 (ก) และลิแกนด์ L_2 (ข) ที่มีความเสถียรมากที่สุด (อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน)

ในการศึกษาโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p) โดยใช้ข้อมูลโครงสร้างที่เป็นไปได้ของลิแกนด์ L_1 และ L_2 แบบ ก และ ข ตามลำดับ (ภาพประกอบ 27) ซึ่งมีค่าพลังงานสัมพัทธ์ต่ำที่สุด จากการคำนวณพบว่าค่าพลังงานการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อคำนวณด้วยวิธี BSSE (Basis set superposition error) มีค่าเท่ากับ -334.28 kcal/mol สำหรับลิแกนด์ L_1 และ -650.25 kcal/mol สำหรับลิแกนด์ L_2 และมีอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากับ 1:1 (ภาพประกอบ 29) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองด้วยวิธี continuous variation method (ภาพประกอบ 22)



ก



ข

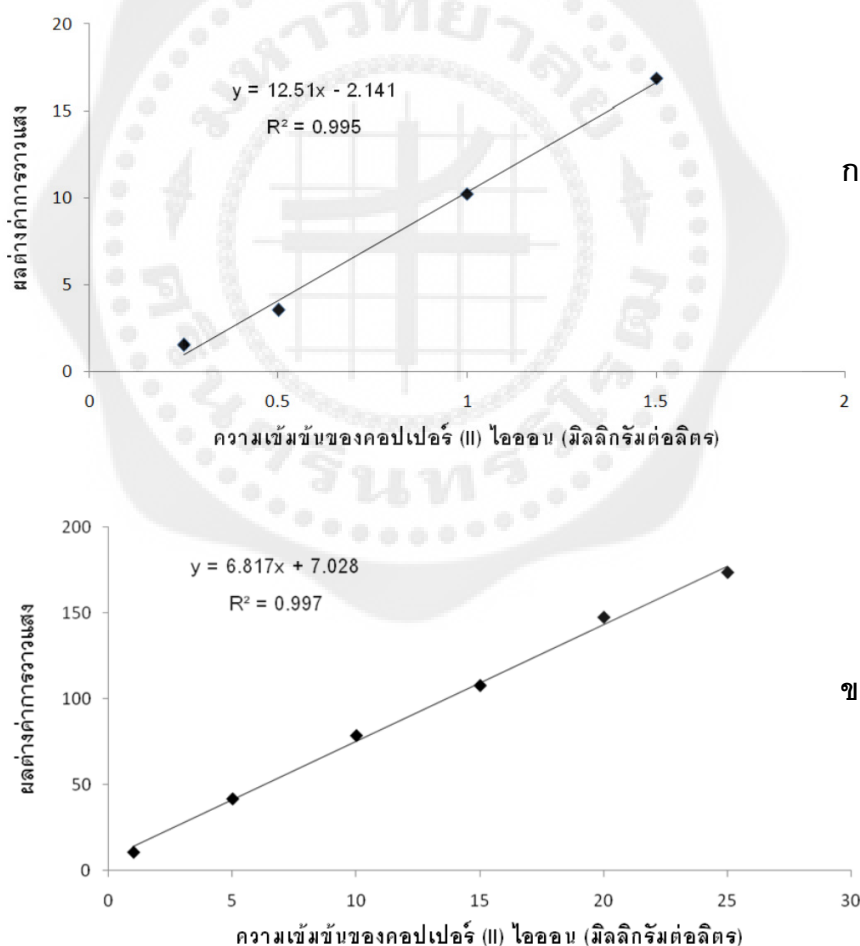
ภาพประกอบ 29 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 (ก) และ L_2 (ข) กับ Cu^{2+}
(อะตอม Cu สีส้ม, อะตอม C สีเทา, อะตอม H สีขาว, อะตอม O สีแดง และ อะตอม N สีน้ำเงิน)

7. การประยุกต์ใช้ลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดิน

7.1 การศึกษาประสิทธิภาพของลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ได้

7.1.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง

จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด Cu^{2+} ด้วยลิแกนด์ L_2 ในช่วงความเข้มข้นของ Cu^{2+} เท่ากับ 0.25-25.0 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่ากราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรง 2 ช่วงดังแสดงในภาพประกอบ 30 โดยในช่วงความเข้มข้นต่ำมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.995 และ ในช่วงความเข้มข้นสูงมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.997 แสดงว่ากราฟมาตรฐานทั้งสองช่วงความเข้มข้นที่ศึกษามีความเป็นเส้นตรงและมีค่าอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ (R^2 มากกว่าหรือเท่ากับ 0.995)



ภาพประกอบ 30 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออนกับผลต่างค่าการวางแสงที่ช่วงความเข้มข้น 0.25-1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร (ก) และช่วงความเข้มข้น 1.0-25.0 มิลลิกรัมต่อลิตร (ข)

7.1.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้และค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ และค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ โดยใช้จุดตัดของกราฟมาตรฐานที่เตรียมได้จากสารละลายมาตรฐาน Cu^{2+} ที่ระดับความเข้มข้น 0.25-1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองพบว่าวิธีวิเคราะห์โดยใช้ลิแกนด์ L_2 มีค่า LOD (3SD) เท่ากับ 0.147 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่า LOQ (10SD) เท่ากับ 0.491 มิลลิกรัมต่อลิตร

7.1.3 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

จากการศึกษาความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ทั้งความเที่ยงภายในวันเดียวกันซึ่งทำการวิเคราะห์ซ้ำจำนวน 5 ครั้ง และความเที่ยงระหว่างวันซึ่งทำการวิเคราะห์ซ้ำเป็นเวลา 5 วัน โดยทำการวิเคราะห์กับสารละลายมาตรฐาน Cu^{2+} ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูงของช่วงความเป็นเส้นตรง ผลการทดลองพบว่าวิธีวิเคราะห์โดยใช้ลิแกนด์ L_2 มีความเที่ยงของการวิเคราะห์ที่น่าพอใจ มีค่าร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ของผลต่างค่าการวางแสงทั้งภายในวันเดียวกันและระหว่างวันต่ำกว่า 2.90% โดยมีค่า %RSD ของผลต่างค่าการวางแสงอยู่ในช่วง 0.76-2.86 สำหรับความเที่ยงภายในวันเดียวกัน และอยู่ในช่วง 0.76-2.52 สำหรับความเที่ยงระหว่างวัน (ตาราง 2)

ตาราง 2 ผลการศึกษาความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์โดยใช้ลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ขึ้น

สารที่วิเคราะห์	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	%RSD วันเดียวกัน (n=5)	%RSD ระหว่างวัน (n=5)
Cu^{2+}	1.00	2.86	2.52
	10.0	1.41	1.48
	25.0	0.76	0.76

7.2 การวิเคราะห์ปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำผิวดินโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

ในงานวิจัยนี้ได้นำลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นมาประยุกต์ใช้สำหรับตรวจวัดปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างน้ำผิวดินจำนวน 12 ตัวอย่าง โดยนำตัวอย่างมาผสมกับลิแกนด์ L_2 แล้วนำไปวัดค่าการวางแสง จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณของ Cu^{2+} โดยเทียบกับกราฟมาตรฐาน ผลการทดลองแสดงดังตาราง 3 จะเห็นได้ว่าในแต่ละตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์มีปริมาณของ Cu^{2+} แตกต่างกันเล็กน้อย โดยตัวอย่างน้ำผิวดินทุกตัวอย่างที่ทำการตรวจวิเคราะห์ ตรวจพบการปนเปื้อนของคอปเปอร์ (II) ไอออนในปริมาณที่ไม่เกินข้อกำหนดของมาตรฐานคุณภาพแหล่งน้ำผิวดินของประเทศไทย

ตาราง 3 ปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างน้ำผิวดินเมื่อใช้ลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด

ตัวอย่างน้ำผิวดิน	ปริมาณ Cu^{2+} (มิลลิกรัมต่อลิตร) \pm SD
ตัวอย่างที่ 1	0.87 \pm 0.11
ตัวอย่างที่ 2	0.69 \pm 0.01
ตัวอย่างที่ 3	0.66 \pm 0.03
ตัวอย่างที่ 4	0.70 \pm 0.01
ตัวอย่างที่ 5	0.69 \pm 0.06
ตัวอย่างที่ 6	0.68 \pm 0.01
ตัวอย่างที่ 7	0.66 \pm 0.01
ตัวอย่างที่ 8	0.69 \pm 0.01
ตัวอย่างที่ 9	0.70 \pm 0.05
ตัวอย่างที่ 10	0.73 \pm 0.01
ตัวอย่างที่ 11	0.70 \pm 0.01
ตัวอย่างที่ 12	0.70 \pm 0.01

บทที่ 5

สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์และศึกษาลิแกนด์ประเภท Schiff base จำนวน 2 โมเลกุลที่มีหน่วยจับไอออนโลหะหนักคือ หมู่ Schiff base (-C=N-) และ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) โดยมี 2-ไฮดรอกซี-6-ไนโตรแนฟทาลีน (2-hydroxy-6-nitronaphthalene) เป็นหน่วยให้สัญญาณการวาวแสง นอกจากนี้ยังได้นำลิแกนด์ประเภท Schiff base ที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้สำหรับตรวจวัดปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่งนำผิวติน โดยได้สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และให้ข้อเสนอแนะดังนี้

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์จำนวน 2 โมเลกุลคือ 1,1'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) (L_1) และ 1,1'-((1E,1'E)-((1,3-phenylenebis(methylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(6-nitronaphthalen-2-ol) (L_2) ที่มีหมู่เอทิลีน และหมู่ไดเมทิลฟีนิลลิ้นเป็นโครงสร้างกลางตามลำดับ วิธีการสังเคราะห์สามารถทำได้ง่ายภายใน 2 ขั้นตอนและมีร้อยละผลผลิตสูง เมื่อนำมาศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจจับไอออนโลหะหนัก พบว่าลิแกนด์ประเภท Schiff base ทั้ง 2 ชนิดเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Cu^{2+} โดยให้สัญญาณการวาวแสงที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี พบว่าค่าการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 540.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_1 และ 542.0 นาโนเมตร สำหรับลิแกนด์ L_2 มีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อมีการเติม Cu^{2+} ลงในสารละลายลิแกนด์ประเภท Schiff base ทั้ง 2 โมเลกุล สำหรับอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการทดลองด้วยวิธี continuous variation method ระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} เท่ากับ 1:1 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคเคมีคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธีคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p) เป็นอย่างดี จากการคำนวณหาค่า quenching constant (K_{sv}) โดยใช้สมการ Stern-Volmer พบว่าค่าคงที่ของการระงับการวาวแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} มีค่าเท่ากับ $1.65 \times 10^5 M^{-1}$ และ $4.96 \times 10^5 M^{-1}$ ตามลำดับ ในการศึกษาผลการรบกวนของไอออนโลหะหนัก และไอออนลบชนิดต่างๆ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 กับ Cu^{2+} สามารถถูกรบกวนโดยไอออนของ Co^{2+} และ Zn^{2+} ที่อัตราส่วนจำนวนโมล 50 เท่า ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_2 กับ Cu^{2+} ไม่ถูกรบกวนโดยไอออนโลหะหนักหรือจากไอออนลบชนิดต่างๆ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำลิแกนด์ L_2 มาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่งนำผิวติน นอกจากนี้การคำนวณด้วยเทคนิคเคมีคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธีคำนวณ B3LYP/6-311G(d,p) ยังให้ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับโครงสร้างที่เป็นไปได้ของลิแกนด์ L_1 และ L_2 จากการศึกษาพบว่าลิแกนด์ ทั้งสองชนิดมีโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดชนิดละ 4 โครงสร้าง โดย

โครงสร้าง ก ของทั้ง 2 ลิแกนด์ให้พลังงานสัมพัทธ์ต่ำที่สุด เนื่องจากมีการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้าง ก ของทั้ง 2 ลิแกนด์มีความเสถียรมากที่สุด (ภาพประกอบ 28) และจากการคำนวณโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ L_1 และ L_2 กับ Cu^{2+} พบว่าค่าผลต่างพลังงานสัมพัทธ์เมื่อคำนวณด้วยวิธี BSSE (Basis set superposition error) มีค่าเท่ากับ -334.28 kcal/mol สำหรับลิแกนด์ L_1 และ -650.25 kcal/mol สำหรับ ลิแกนด์ L_2

จากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาข้างต้นเห็นได้ว่าลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความจำเพาะเจาะจงอย่างมากกับ Cu^{2+} จึงได้มีการศึกษาหาแนวทางการนำลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นมาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างน้ำผิวดิน โดยติดตามการลดลงของค่าการวาวแสงของโมเลกุลเซ็นเซอร์ แล้วทำการเทียบข้อมูลกับกราฟมาตรฐานโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี จากการทดลองพบว่าตัวอย่างน้ำผิวดินทั้ง 12 ตัวอย่างมีปริมาณคอปปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ในช่อง 0.67-0.87 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดสำหรับแหล่งน้ำผิวดินในประเทศไทย นอกจากนี้ยังพบว่าวิธีวิเคราะห์โดยใช้ลิแกนด์ L_2 ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ให้กราฟมาตรฐานที่มีช่วงความเป็นเส้นตรง 2 ช่วง คือ ช่วงความเข้มข้น 0.25-1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร และช่วงความเข้มข้น 1.0-25.0 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เท่ากับ 0.14 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้เท่ากับ 0.49 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีความเที่ยงในการวิเคราะห์อยู่ในเกณฑ์ที่เป็นที่ยอมรับ โดยมีค่าร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ทั้งภายในวันเดียวกันและระหว่างวันต่ำกว่า 2.90%

จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณของ Cu^{2+} ในตัวอย่างน้ำผิวดินข้างต้น แสดงให้เห็นว่าลิแกนด์ L_2 ชนิดใหม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ Cu^{2+} ได้เป็นอย่างดี จึงถือว่าเป็นวิธีวิเคราะห์อีกทางเลือกหนึ่งซึ่งสามารถทำได้สะดวก รวดเร็ว มีค่าใช้จ่ายต่ำ ใช้สารเคมีในการวิเคราะห์ปริมาณน้อย ช่วยประหยัดเวลาในการวิเคราะห์ และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ Cu^{2+} ในตัวอย่างชนิดอื่นๆได้



บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- จตุรรัตน์ ตันยง. (2548). *ภัยร้ายจากโลหะหนัก*. สืบค้นเมื่อ 20 พฤษภาคม 2558, จาก http://www.npc-se.co.th/npc_date/npc_previews.asp?id_head=14&id_sub=6&
- พันธ์ทิพย์ ธรสาธิตกุล. (2555). *Atomic Absorption Spectrophotometer*. สืบค้นเมื่อ 28 พฤษภาคม 2558, จาก <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/item/137-atomic-absorption-spectrophotometer.html>
- ศูนย์สุขภาพและโภชนาการไทย. (2545) *ทองแดง (Copper)*. สืบค้นเมื่อ 26 พฤษภาคม 2558, จาก <http://www.greenclinic.in.th/copper.html>
- เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ. (2542). *เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า*. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ. 90.
- พิชญา หมั่นศรี และคณะ. (2556 มิถุนายน). การสังเคราะห์อนุพันธ์บิสซัลโฟนาไมด์สำหรับตรวจจับ ฟลูออไรด์. *วารสารวิทยาศาสตร์ มศว*. ปีที่ 29 (1): 83-94.
- สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. (2544). *เกราะป้องกันชีวิต 1*. สหมิตรพรินติ้ง: กรุงเทพฯ. 95.
- Cassella, Ricardo,; & Magalhaes, Otto. (2005). Synthesis and Application of a Functionalized Resin for Flow Injection/FAAS Copper Determination in Waters. *Talanta*. 67: 121-128.
- Chawla Mohindra H.; et al. (2015). A new metallo-supramolecular sensor for recognition of sulfide ions. *Tetrahedron Letters*. 56: 682-685.
- Cheng, Jinghui.; et al. (2013). Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen-Type Schiff Bases. *Physical chemistry*. 117: 16552-16563.
- Dalapati, Sasanka.; et al. (2011). Highly Selective and Sensitive Fluorescence Reporter for Toxic Hg(II) Ion by a Synthetic Symmetrical Azine Derivative. *Sensors and actuators B*. 157: 615– 620.
- Escudero, Luis A.; et al. (2014). Determination of The Total and Extractable Fraction of Cu in Lake Sediments and Natural Waters of San Luis (Argentina) by FAAS Using a Simple Solid Phase Extraction System. *Microchemical Journal*. 116: 92-97.

- Guchhait, Nikhil.; et al. (2011). Multifunctional Fluorescent Probe Selective for Cu(II) and Fe(III) with Dual-Mode of Binding Approach. *Sensors and actuators B*. 160: 1106-1111.
- Gupta, Vinod K.; et al. (2013). Comparative Study of Colorimetric Sensors Based on Newly Synthesized Schiff Bases. *Sensors and actuators B*. 182: 642-651.
- Hariharan, Philip S.; et al. (2014). Triphenylamine Based New Schiff Base Ligand: Solvent Dependent Selective Fluorescence Sensing of Mg^{2+} and Fe^{3+} Ions. *Inorganic Chemistry Communications*. 48: 1-4.
- He, Xingxing.; et al. (2014). A novel BODIPY-Based Colorimetric and Fluorometric Dual-Mode Chemosensor for Hg^{2+} and Cu^{2+} . *Sensors and Actuators B*. 192: 29-35.
- Jiang, Jinqiang.; et al. (2012). A Novel Highly Selective Colorimetric Sensor for Ni(II) ion Using Coumarin Derivatives. *Inorganic Chemistry Communications*. 15: 12-15.
- Jianzhong, Huo.; et al. (2014). Simple and Sensitive Colorimetric Sensors for The Selective Detection of Cu^{2+} in Aqueous Buffer. *Spectrochimica Acta Part A*. 117: 789-792.
- Kaur, Navneet.; & Kumar, Subodh. (2011). Colorimetric Metal Ion Sensors. *Tetrahedron*. 67: 9233-9264.
- Lin, Qi.; et al. (2013). Colorimetric Chemosensor and Test Kit for Detection Copper(II) Cations in Aqueous Solution with Specific Selectivity and High Sensitivity. *Dyes and Pigments*. 98: 100-105.
- Miller, James N.; & Miller, Jane C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. England: Pearson Education
- Ray, Debdas.; et al. (2008). A Coumarin-Derived Fluorescence Probe Selective for Magnesium. *Inorganic chemistry*. 47: 2252-2254.
- Staden, van J.F.; & Matoetoe, Mangaka C. (1998). Simultaneous Determination of Traces of copper Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry in a Flow-Through Configuration on a Glassy Carbon Electrode. *Analytica Chimica Acta*. 376: 325-330.

- Shahbazi, Yasser.; et al. (2015). Determination of Pb, Cd, Zn, Cu, and Se Concentrations in Milk and Dairy Products by Cathodic/Anodic Stripping Voltammetry. *Food and drug analysis*. 30: 1-7.
- Silvestre, Medico D.; et al. (2000). Copper, Iron and Zinc Determinations in Human Milk Using FAAS with Microwave Digestion. *Food Chemistry*. 68: 95-99.
- Supsana, P.; et al. (2001). Oxidation of 1-acyl-2-naphthol oximes: peri- and o-cyclisation and spiro cyclodimerisation of naphthoquinone nitrosomethide intermediates. *Tetrahedron*. 57: 3445-3453.
- Tavallali, Hossein.; et al. (2012). Colorimetric Detection of Copper and Chloride in DMSO/H₂O Media Using Bromopyrogallol Red as a Chemosensor with Analytical Applications. *Spectrochimica Acta Part A*. 97: 60-65.
- Wang, Dong F.; et al. (2014). A Novel Highly Selective Colorimetric Sensor for Aluminum (III) Ion Using Schiff Base Derivative. *Spectrochimica Acta Part A*. 122: 268-272.
- Wang, Yu.; et al. (2012). Colorimetric and Fluorescence Sensing of Cu²⁺ in Water Using 1,8-dihydroxyanthraquinone- β -cyclodextrin Complex with the Assistance of Ammonia. *Talanta*. 94: 172-177.
- Wechselnd, Henry. (2002). Health Risks of Water and Sanitation. *National Institute for Public Health and Environmental*. Netherlands. 62.
- Zhou, Ying.; et al. (2011). Colorimetric Detection of Cu²⁺ Using 4-mercaptobenzoic acid Modified Silver Nanoparticles. *Colloids and Surfaces A*. 391: 179-183.



ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นายปราน อัครพลไพศาล
วันเดือนปีเกิด	3 พฤษภาคม 2533
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 350/97 ถนนพระราม 3 ซอย 71 แขวงช่องนนทรี เขตยานนาวา จังหวัดกรุงเทพมหานคร 10120
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2551	มัธยมศึกษา 1 - 6 จากโรงเรียนนารีรัตน์ จังหวัดแพร่
พ.ศ. 2555	วิทยาศาสตร์บัณฑิตสาขาเคมี จากมหาวิทยาลัยพะเยา จังหวัดพะเยา
พ.ศ. 2560	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร

