

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้อนุพันธ์ของอิมิน-ฟีนอลสำหรับเป็นตัวตรวจจับไอออนลบ



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

กรกฎาคม 2559

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้อนุพันธ์ของอิมิน-ฟีนอลสำหรับเป็นตัวตรวจจับไอออนลบ



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

กรกฎาคม 2559

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้อนุพันธ์ของอิมิน-ฟีนอลสำหรับเป็นตัวตรวจจับไอออนลบ



บทคัดย่อ  
ของ  
ภูมิรัตน์ นุสุวรรณ

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

กรกฎาคม 2559

ภูมิรัตน์ นุสุวรรณ. (2559). การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้อนุพันธ์ของอิมิน-ฟินอลสำหรับเป็นตัวตรวจจับไอออนลบ. วิทยานิพนธ์ วท.ม. (เคมี). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. แพน ทองเรือง.

ตัวตรวจจับไอออนลบ 2-((E)-(2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((E)-(2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) ที่มีหมู่อิมิน-ฟินอลเป็นหน่วยจับไอออนลบและมีหมู่ฟีนิลเอโซหรือหมู่พารา-ไนโตรฟีนิลเอโซเป็นหน่วยให้สัญญาณทางแสง สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายเพียง 2 ขั้นตอน และให้ร้อยละของผลผลิตสูง เมื่อทำการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบชนิดต่างๆ ในตัวทำละลายอะซิโตไนโตรล์ โดยใช้เทคนิคยูวี วิสึเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าตัวตรวจจับทั้ง 2 โมเลกุลเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับฟลูออไรด์ ( $F^- \gg CH_3COO^- > H_2PO_4^-$ ) โดยเกิดพีคใหม่ที่ความยาวคลื่น 468.5 และ 561.0 นาโนเมตร สำหรับ L1 และ L2 ตามลำดับ โดยมีอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 กับ  $F^-$  เป็น 1:2 และ L2 กับ  $F^-$  เป็น 1:1 ในขณะที่อัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 และ L2 กับ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  มีค่าเป็น 1:1 ค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ( $K_{ass}$ ) ที่คำนวณโดยใช้ข้อมูลจากการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี วิสึเบิลสเปกโทรสโกปีของโมเลกุลเซ็นเซอร์กับ  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  มีค่าเท่ากับ  $(1.89 \pm 0.12) \times 10^8 M^{-2}$ ,  $(3.50 \pm 0.28) \times 10^4 M^{-1}$  และ  $(2.67 \pm 0.40) \times 10^4 M^{-1}$  สำหรับ L1 และเท่ากับ  $(5.32 \pm 0.65) \times 10^8 M^{-2}$ ,  $(1.59 \pm 0.51) \times 10^5 M^{-1}$  และ  $(2.71 \pm 0.40) \times 10^4 M^{-1}$  สำหรับ L2 และจากข้อมูลของการไทเทรตด้วยเทคนิค  $^1H$  NMR สามารถยืนยันการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างเซ็นเซอร์ทั้ง 2 โมเลกุลกับ  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้เมื่อทำการศึกษ้อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง L1 และ L2 กับไอออนลบ โดยใช้การคำนวณทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธีคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p) พบว่าผลการคำนวณที่ได้มีความสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี โดยเซ็นเซอร์ L2 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีแดงม่วงกับฟลูออไรด์และอะซิเตท จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณในตัวอย่งน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้วมสายชูได้ด้วยตาเปล่าโดยการเทียบสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสารมาตรฐานและสารตัวอย่าง พบว่าปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำยาบ้วนปากทั้ง 2 ชนิด มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 100 ถึง 150 มิลลิกรัมต่อลิตร และปริมาณอะซิเตทในน้ำส้วมสายชู 1 และ 2 อยู่ในช่วง 4 ถึง 5 และ 3 ถึง 4 กรัมต่อ 100 มิลลิตร ตามลำดับ และเมื่อนำตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้วมสายชูมาวิเคราะห์ปริมาณโดยใช้กราฟมาตรฐาน พบว่ามีปริมาณฟลูออไรด์มีความเข้มข้นเท่ากับ  $118.43 \pm 0.003$  และ  $104.14 \pm 0.003$  มิลลิกรัมต่อลิตร และปริมาณอะซิเตทมีความเข้มข้นเท่ากับ  $4.09 \pm 0.12$  และ  $3.57 \pm 0.12$  กรัมต่อ 100 มิลลิตร โดยวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (3SD) เท่ากับ 4.21 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับฟลูออไรด์ และ 5.99 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับอะซิเตท

SYNTHESIS AND APPLICATION OF IMINE-PHENOL DERIVATIVES  
FOR ANION SENSOR



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

July 2016

Phoomirut Nusuwan. (2016). *Synthesis and application of imine-phenol derivatives for anion sensor*. Master thesis. M.Sc. (Chemistry). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee. Assistant Professor Dr. Piyada Jittangprasert, Assistant Professor Dr. Pan Tongraung.

Anion sensors, 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-2-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) and 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2), bearing a 2-iminephenol group as a binding unit and a phenylazo group or a *p*-nitrophenylazo group as a signaling unit were synthesized for a high yield in two simple steps. Complexations of sensors L1 and L2 with various anions in acetonitrile solvent were carried out by UV-Visible spectroscopy. The results indicated that the both sensors showed high selectivity for fluoride over other anions ( $F^- \gg CH_3COO^- > H_2PO_4^-$ ) with a new band at 468.5 nm and 561.0 nm for sensor L1 and L2, respectively. The stoichiometry of the complex for L1- $F^-$  was 1:2 and L2- $F^-$  was 1:1; while the stoichiometries of complexes for L1- $CH_3COO^-$  or  $H_2PO_4^-$  and L2- $CH_3COO^-$  or  $H_2PO_4^-$  were 1:1. The association constants of complex for  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  and  $H_2PO_4^-$  were calculated to be  $(1.89 \pm 0.12) \times 10^8 M^{-2}$ ,  $(3.50 \pm 0.28) \times 10^4 M^{-1}$  and  $(2.67 \pm 0.40) \times 10^4 M^{-1}$  for L1 and  $(5.32 \pm 0.65) \times 10^8 M^{-2}$ ,  $(1.59 \pm 0.51) \times 10^5 M^{-1}$  and  $(2.71 \pm 0.40) \times 10^4 M^{-1}$  for L2 using the UV-Visible titration data. The presence of hydrogen bonding interaction between both sensors with  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  and  $H_2PO_4^-$  was clearly confirmed by  $^1H$  NMR titration results. Furthermore, the interaction between L1 and L2 with anions were evaluated by computational chemistry using a B3LYP/6-31G(d,p) level of calculation. The calculation was in relatively good agreement with the experimental results. The complex between L2 with  $F^-$  and  $CH_3COO^-$  was a magenta color, which can be applied for analysis in mouthwash and vinegar samples with naked-eye detection making color comparisons between the standard and the sample. The results showed that the fluoride content in both mouthwash samples were in the range of 100-150 mg/L and the acetate content in vinegar samples 1 and 2 were in the range of 4-5 g/100 mL and 3-4 g/100 mL, respectively. All of the mouthwash and vinegar samples were then quantitatively analysed using a standard curve. The fluoride concentration were  $118.43 \pm 0.003$  and  $104.14 \pm 0.003$  mg/L and acetate concentration were  $4.09 \pm 0.12$  and  $3.57 \pm 0.12$  g/100 mL, respectively. The limit of detections (3SD) for developed methods were 4.21 mg/L for fluoride and 5.99 mg/L for acetate.

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2558



ปริญญาานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้อนุพันธ์ของอีมีน-พีนอลสำหรับเป็นตัวตรวจจับไอออนลบ

ของ

ภูมिरัตน์ นุสุวรรณ

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

.....รักษาการแทนคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.ปรินทร์ ชัยวิสุทธิทางกูร)

วันที่..... เดือน..... พ.ศ. ....

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)

## ประกาศคุณูปการ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แพน ทองเรือง อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ร่วม ที่ให้โอกาสที่สำคัญในการศึกษาในครั้งนี้ รวมไปถึงคำปรึกษา คำแนะนำ ชี้แนะข้อบกพร่องต่างๆ ในการทำงานวิจัยที่ผ่านมา ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยและการเขียนปริญญาานิพนธ์นี้แก่ผู้วิจัยเป็นอย่างดี อีกทั้งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์ต่างๆ ที่แปลกใหม่ และได้ความรู้ใหม่ในงานวิจัยนี้เพิ่มมากขึ้น ซึ่งทำให้ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในการกระทำของอาจารย์ที่มีให้ต่อลูกศิษย์คนนี้ จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ รักและเคารพอาจารย์เสมอ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จอมใจ สุกใส ประธานกรรมการในการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ และอาจารย์ ดร.สุจิตรา ศรีสังข์ กรรมการควบคุมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ที่กรุณาให้คำแนะนำและชี้แนะข้อบกพร่อง เพื่อให้ปริญญาานิพนธ์นี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.เข้ม พุ่มสะอาด ภาควิชาฟิสิกส์ สำหรับความช่วยเหลือเป็นอย่างดีในด้านการคำนวณหาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้โปรแกรม *Mathematica* และขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มะยุไช๊ะ ฎโน ภาควิชาเคมี สำหรับความช่วยเหลือและคำปรึกษาสำหรับความรู้ทางด้านเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ที่นำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้ เพื่อเป็นการทำนายและยืนยันการเกิดอันตรกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี และขอขอบคุณพี่น้องชาวเคมีชั้น 10 ตึก 19 ผู้ไม่ประสงค์จะออกนามที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้วิจัย ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ตลอดจนอาจารย์และบุคลากรภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดความรู้และให้ความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัย อีกทั้งยังเชื้อเพื่อสถานที่ในการทำวิจัยอีกด้วย

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ผู้วิจัยจะสำเร็จลุล่วงไปไม่ได้เลย ถ้าไม่ได้กำลังใจที่สำคัญจากครอบครัว และจากคนที่รักรอบๆ ข้าง ผู้วิจัยขอให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้เป็นสิ่งตอบแทนคำขอบคุณและเป็นเครื่องเตือนใจสำหรับความพยายามของผู้วิจัยเอง

สุดท้ายนี้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณต่อครอบครัวของผู้วิจัย โดยเฉพาะอย่างยิ่งคุณยายมณฑา บุญเยี่ยม ที่สนับสนุนในทุกๆด้าน ทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในครั้งนี้

ภูมिरัตน์ นุสุวรรณ

## สารบัญ

บทที่		หน้า
1	บทนำ.....	1
	ภูมิหลัง.....	1
	ความมุ่งหมายของการวิจัย.....	4
	ความสำคัญของงานวิจัย.....	5
	ขอบเขตของการวิจัย.....	5
	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	6
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8
	ฟลูออไรด์.....	8
	อะซีเตท.....	10
	เทคนิคการวิเคราะห์ฟลูออไรด์และอะซีเตท.....	11
	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	18
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	32
	เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	32
	การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตร ฟีนิลเอโซ ตามลำดับ.....	33
	การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบ โดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	35
	การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับ ไอออนลบด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	36
	การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออน ลบโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปีและเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	36
	การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 และโครงสร้างของสารประกอบ เชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์.....	37

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3 (ต่อ)	
การประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 สำหรับการตรวจวัดไอออนลบในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำดื่มสายชู.....	38
4 ผลการทดลอง.....	42
การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ ตามลำดับ.....	42
การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	46
การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	48
การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	51
การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์.....	56
การประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 สำหรับการตรวจวัดไอออนลบในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำดื่มสายชู.....	62
5 สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	67
บรรณานุกรม.....	70
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	74

## บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 ปริมาณการใช้ฟลูออไรด์เสริมในน้ำดื่มที่แนะนำ.....	9
2 พลังงานสัมพัทธ์ (kcal/mol) ของโครงสร้างโมเลกุล L1 และ L2 ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p).....	57
3 พลังงานการจับกัน (kcal/mol) ของโครงสร้างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบชนิดต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p).....	61



## บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 ลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ 2-((E)-((2-hydroxyphenyliminomethyl)-4-((E)-phenyldiazenylphenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2).....	4
2 ขั้นตอนการสังเคราะห์โมเลกุล 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2).....	6
3 แผนภาพแสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไฮสตีโมเลกุลและเกสตีโมเลกุล.....	14
4 อันตรกิริยาชนิดต่างๆที่ปรากฏในตัวตรวจวัดไอออนลบ.....	15
5 หมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับไอออนลบได้.....	16
6 ลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2.....	17
7 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (1) และโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ (1) กับฟลูออไรด์ อะซิเตท และฟอสเฟต (2,3 และ 4 ตามลำดับ).....	19
8 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยตรวจวัด (5) กับฟลูออไรด์และอะซิเตท (6 และ 7 ตามลำดับ).....	20
9 การจำลองโมเลกุลของโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (5) กับฟลูออไรด์และอะซิเตท (6 และ 7 ตามลำดับ) โดยใช้เทคนิคทางเคมีคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ.....	21
10 โครงสร้างของ (ก) โมเลกุลเซ็นเซอร์ (8) มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) เป็นหน่วยตรวจวัดและมีแชนทีนเป็นหน่วยส่งสัญญาณ และ (ข) โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (8) กับอะซิเตท (9).....	22
11 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (10) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยตรวจวัดและมีหมู่ 4-ไนโตรเบนซีนเป็นหน่วยส่งสัญญาณและโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (10) กับฟลูออไรด์ อะซิเตท และไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (11, 12 และ 13 ตามลำดับ).....	23

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
12 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่เอไมด์เป็นหน่วยตรวจวัด (14) กับฟลูออไรด์ โบรไมด์ และอะซิเตท (15, 16 และ 17 ตามลำดับ).....	24
13 โครงสร้างของโมเลกุล (18) และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนกับอะซิเตทและฟลูออไรด์ (19 และ 20 ตามลำดับ).....	25
14 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่เอมีนเป็นหน่วยตรวจวัด (21) กับอะซิเตท ฟลูออไรด์ และไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (21, 23 และ 24 ตามลำดับ).....	26
15 ภาพประกอบ 15 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (25, 26 และ 27) ที่มีหมู่เอมีนเป็นหน่วยตรวจวัดไอออนลบ โดยมีหมู่แอนโทรน (anthrone) 1,3- อินเดนไดโอน (1,3-indanedione) และ มาโลโนไนไตรล์ (malononitrile) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ ตามลำดับ.....	27
16 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (28) กับไดไฮโดรเจนฟอสเฟต อะซิเตท และฟลูออไรด์(29, 30 และ 31 ตามลำดับ).....	28
17 การจำลองโครงสร้างโมเลกุลเซ็นเซอร์ (28) โดยใช้เทคนิคทางเคมีคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ.....	28
18 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่ยูเรียเป็นหน่วยตรวจวัด (32) กับไฮดรอกไซด์ ฟลูออไรด์ อะซิเตท และไดไฮโดรเจนฟอสเฟต.....	29
19 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (33 และ 34) ที่มีหน่วยตรวจวัดไอออนลบเป็นยูเรียและมีหมู่แนฟทาลีนเป็นหน่วยส่งสัญญาณ.....	30
20 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (35 และ 36) ที่มีหน่วยตรวจวัดไอออนลบเป็นไทโอยูเรียและมีหมู่คูมารินเป็นหน่วยส่งสัญญาณ.....	31
21 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่ไทโอยูเรียเป็นหน่วยตรวจวัด (35 และ 36) กับ ฟลูออไรด์ และอะซิเตท (37, 38, 39 และ 40 ตามลำดับ).....	31
22 แผนภาพการสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2.....	35
23 ลักษณะสเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของโมเลกุล L1 (ก) และ L2 (ข).....	44

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
24 ลักษณะสเปกตรัม $^{13}\text{C}$ -NMR ของโมเลกุล L1 (ก) และ L2 (ข).....	45
25 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวตรวจจับอนุพันธ์อิมิน-ฟีนอลอิสระ (0.025 มิลลิโมลาร์) และสารประกอบเชิงซ้อนไอออนลบชนิดต่างๆ ได้แก่ $\text{F}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{Cl}^-$ และ $\text{I}^-$ ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ (10 mol equiv) ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์ เมื่อใช้โมเลกุล L1 (ก) และ L2 (ข).....	47
26 สีของสารละลาย L1 และ L2 อิสระ และสีของสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบชนิดต่างๆ คือ $\text{F}^-$ (1) $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (2) $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (3) $\text{Cl}^-$ (4) และ $\text{I}^-$ (5) ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์.....	48
27 กราฟแสดงผลต่างค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 468.5 นาโนเมตรและเศษส่วนโมลของโมเลกุล L1 กับไอออนลบ $\text{F}^-$ (ก), $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ข) และ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ค) ที่ความเข้มข้น 0.10 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์.....	49
28 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 468.5 นาโนเมตรและเศษส่วนโมลของโมเลกุล L2 กับไอออนลบ $\text{F}^-$ (ก), $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ข) และ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ค) ที่ความเข้มข้น 0.10 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์.....	50
29 สเปกตร้า $^1\text{H}$ NMR ของสารละลาย L1 เมื่อเติม $\text{F}^-$ (ก) $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ข) และ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ค) ในอัตราส่วนโมล 0.0 ถึง 1.0 เท่า.....	52
30 สเปกตร้า $^1\text{H}$ NMR ของสารละลาย L2 เมื่อเติม $\text{F}^-$ (ก) $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ข) และ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ค) ในอัตราส่วนโมล 0.0 ถึง 1.0 เท่า.....	53
31 สเปกตรากการเพิ่มขึ้นของค่าดูดกลืนแสง เมื่อมีการเติมสารละลาย $\text{F}^-$ (ก) $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ข) และ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ค) ในสารละลาย L1 ที่ระดับความเข้มข้น 0.025 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์.....	54
32 สเปกตรากการเพิ่มขึ้นของค่าดูดกลืนแสง เมื่อมีการเติมสารละลาย $\text{F}^-$ (ก) $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ข) และ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ค) ในสารละลาย L2 ที่ระดับความเข้มข้น 0.025 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์.....	55

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
33 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุล L1.....	56
34 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุล L2.....	57
35 โครงสร้างโมเลกุล L1 (ก) และโมเลกุล L2 (ข) ที่มีความเสถียรมากที่สุด.....	58
36 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 กับไอออนลบ ได้แก่ $F^-$ แบบ 1:1(ก), $F^-$ แบบ 1:2 (ข), $CH_3COO^-$ (ค) และ $H_2PO_4^-$ (ง).....	59
37 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับไอออนลบ ได้แก่ $F^-$ แบบ 1:1(ก), $F^-$ แบบ 1:2 (ข), $CH_3COO^-$ (ค) และ $H_2PO_4^-$ (ง).....	60
38 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ตัวตรวจจับ L1 และ L2 กับ $F^-$ .....	62
39 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ระหว่างตัวตรวจจับ L1 และ L2 กับ $CH_3COO^-$ และ $H_2PO_4^-$ .....	62
40 สีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ ในช่วงความเข้มข้น 25.0 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร และสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล L2 กับตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก 2 ตัวอย่าง.....	63
41 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของฟลูออไรด์กับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร.....	64
42 สีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับสารละลายมาตรฐานอะซิเตท ในช่วงความเข้มข้น 120 ถึง 280 มิลลิกรัมต่อลิตร และสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล L2 กับ สารตัวอย่างน้ำดื่มสายชูเจือจาง 2 ตัวอย่าง.....	65
43 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของอะซิเตทกับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร.....	66

# บทที่ 1

## บทนำ

### ภูมิหลัง

ไอออนลบมีบทบาทสำคัญและเกี่ยวข้องกับมนุษย์ทั้งทางด้านชีววิทยา ด้านสิ่งแวดล้อม และด้านการแพทย์ (Tavallali; et al. 2012: 541-547) เช่น ฟลูออไรด์ (F<sup>-</sup>) เป็นเกลือแร่ที่พบทั่วไปในร่างกายโดยเฉพาะบริเวณกระดูกและฟัน นอกจากนี้ยังสามารถพบได้ตามธรรมชาติ เช่น ในน้ำ อากาศ ดิน และหิน อีกทั้งยังสามารถพบได้ในอาหารทะเล และในพืชผักผลไม้บางชนิด เช่น หัวไชเท้า ข้าวโพด กระเทียม และผักใบเขียว เป็นต้น หรืออะซิเตท (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) สามารถพบได้มากที่สุดในรูปของกรดอะซิติก ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตน้ำส้มสายชู ในปัจจุบันได้มีการนำไอออนลบเหล่านี้มาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อย่างแพร่หลาย อาทิเช่น การนำฟลูออไรด์มาใช้ประโยชน์ในผลิตภัณฑ์ทางช่องปากและฟันประเภทต่างๆ การนำอะซิเตทมาใช้ประโยชน์ในการขจัดคราบตะกรันในท่อน้ำและใช้เป็นวัตถุเจือปนอาหารเพื่อควบคุมความเป็นกรดในด้านอุตสาหกรรมอาหาร อย่างไรก็ตามไอออนลบเหล่านี้สามารถทำให้เกิดผลเสียทั้งทางตรงและทางอ้อมต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมได้เช่นเดียวกัน โดยพบว่า การได้รับฟลูออไรด์มากเกินไปโดยเฉพาะวัยเด็ก อาจทำให้สารเคลือบฟันเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล ฟันตกกระ (mottle enamel) รวมทั้งอาจสร้างผลกระทบต่อโครงสร้างกระดูก ทำให้กระดูกโค้งงอ เจ็บปวดตามข้อ จนถึงขั้นพิการและระดับสติปัญญาลดลง (ดารณี หมูขจรพันธ์. 2552: ออนไลน์) ส่วนอะซิเตทไอออนหรือกรดอะซิติก พบว่าหากได้รับในปริมาณสูงเกินไปอาจทำให้เกิดอาการท้องร่วงอย่างรุนแรง เนื่องจากผนังลำไส้ไม่ดูดซึมอาหารหรืออาจจะได้รับพิษสะสมที่เกิดจากโลหะหนักและสิ่งปนเปื้อนในน้ำส้มสายชู (สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. ม.ม.ป.: ออนไลน์) ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณไอออนลบจึงเป็นสิ่งสำคัญ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการควบคุมปริมาณไอออนลบเหล่านี้ให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่ปลอดภัย

จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ามีการใช้เทคนิคที่หลากหลายในการวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์ และอะซิเตท เช่น เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุ (Ion chromatography) เทคนิคอิเล็กโทรดเลือกผ่านไอออน (Ion selective electrode: ISE) และเทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมี (Chemosensor) เป็นต้น ซึ่งพบว่าเทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมีเป็นเทคนิคหนึ่งที่มีค่าใช้จ่ายต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่นๆ ในขณะที่ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องและแม่นยำเช่นเดียวกัน ในปัจจุบันเทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมีได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางและได้รับการพัฒนามากขึ้นตามลำดับ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถออกแบบโมเลกุลเซ็นเซอร์ได้หลากหลายและทำให้

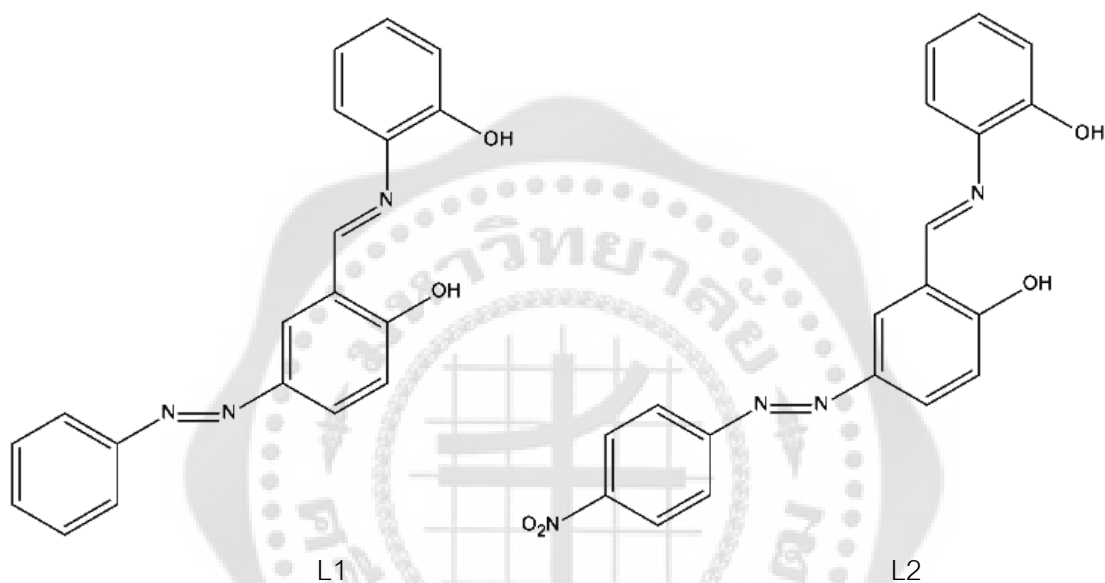
สามารถจับกับไอออนลบได้อย่างจำเพาะเจาะจง โดยในการออกแบบนั้นต้องพิจารณาถึงความเหมาะสมทั้งในด้านโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ ขนาด รูปร่างของไอออนลบ ขนาดโพรงของโมเลกุลเซ็นเซอร์ และทิศทางของโมเลกุลเซ็นเซอร์ในการจัดเรียงตัวเมื่อจับกับไอออนลบแล้วมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้อยที่สุด (preorganize) ดังนั้นการออกแบบโมเลกุลเซ็นเซอร์สำหรับไอออนลบจึงมีความซับซ้อนมากกว่าโมเลกุลเซ็นเซอร์สำหรับไอออนบวก เนื่องจากไอออนลบมีขนาดใหญ่กว่าไอออนบวก และมีรูปร่างได้หลายรูปแบบ เช่น ทรงกลม (spherical) ได้แก่  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  และ  $I^-$  เส้นตรง (linear) ได้แก่  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$  และ  $N_3^-$  สามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal) ได้แก่  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  และ  $CH_3COO^-$  ทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ได้แก่  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $HSO_4^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral) เช่น  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  และ  $[Co(CN)_6]^{3-}$  เป็นต้น โดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์กับไอออนลบอาจเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole-dipole interaction) พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) หรือแรงดึงดูดระหว่าง ไพ-ไพ ( $\pi-\pi$  interaction) (ชาติไทย แก้วทอง. 2554: 52-59) ซึ่งจากรายงานงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโมเลกุลที่สามารถจับกับไอออนลบได้นั้น ส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลที่มีหมู่เอไมด์ (amide) หมู่ซัลโฟนาไมด์ (sulphonamides) หมู่ยูเรีย (ureas) หมู่ไทโอยูเรีย (thioureas) หมู่ไพร์โรล (pyrrole) หรือหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) เป็นองค์ประกอบ โดยโมเลกุลเซ็นเซอร์กลุ่มดังกล่าวจะจับกับไอออนลบได้โดยอาศัยอันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ใช้หมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยจับไอออนลบ ยังมีการรายงานน้อยมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลที่เป็นอนุพันธ์ของอิมีน-ฟีนอล (imine-phenol) จำนวน 2 โมเลกุลคือ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenylphenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) โดยทั้ง 2 โมเลกุลมีหน่วยจับไอออนลบคือ หมู่อิมีน-ฟีนอล และมีหมู่โครโมฟอร์ในกลุ่มฟีนิลเอโซเป็นหน่วยส่งสัญญาณทางแสง เพื่อให้ได้เซ็นเซอร์ที่มีคุณสมบัติจับกับไอออนลบได้อย่างมีประสิทธิภาพและสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสีของโมเลกุลเซ็นเซอร์ได้ด้วยตาเปล่า

ในการออกแบบสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ใหม่สำหรับใช้เป็นตัวตรวจวัดไอออนลบที่สนใจนั้น ข้อมูลที่สำคัญและจำเป็นอย่างยิ่งในการบ่งบอกความจำเพาะของโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้คือข้อมูลทางด้านการศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์กับไอออนลบที่สนใจ สำหรับเทคนิคที่นิยมใช้ในการหาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีอยู่หลายวิธี ได้แก่ วิธีทางสเปกโทรสโกปี อาทิ เทคนิคยูวี วิสเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance) เป็นต้น และวิธีทางเคมีไฟฟ้า อาทิ โพเทนชิโอเมตรี (Potentiometry) ไชคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) เป็นต้น สำหรับการ

คำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่านิยมนำข้อมูลจากการไทเทรตด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีหรือทางเคมีไฟฟ้ามาคำนวณโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป เช่น *SPECFIT/32™* *EQNMR* หรือ *FORTRAN* เป็นต้น ซึ่งโปรแกรมสำเร็จรูปที่ใช้ในการคำนวณเหล่านี้มักมีราคาสูง ดังนั้นในปี พ.ศ. 2556 พิชญา หมื่นศรี และคณะ (2556: 83-94) จึงได้มีการพัฒนาวิธีการคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้โปรแกรม *Mathematica* ซึ่งเป็นโปรแกรมสำเร็จรูปพื้นฐานที่มีประสิทธิภาพโปรแกรมหนึ่งนิยมใช้โดยทั่วไปสำหรับการคำนวณทางคณิตศาสตร์และวิทยาศาสตร์ โดยมีราคาที่ถูกกว่าโปรแกรมสำเร็จรูปอื่นๆ เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการใช้โปรแกรมดังกล่าว พบว่าค่าที่คำนวณได้มีความถูกต้องแม่นยำเทียบเท่ากับการใช้โปรแกรมสำเร็จรูปอื่นๆ ที่กล่าวมาในข้างต้น นับว่าเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับการวิจัยทางด้านเซ็นเซอร์ทางเคมีซูปราโมเลกุล อย่างไรก็ตามการศึกษาคคุณสมบัติของโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยการทำการทดลองจริงนั้นยังคงไม่สามารถอธิบายลักษณะรูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น รวมถึงกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบที่สนใจกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ได้ ดังนั้นการนำความรู้ทางด้าน การคำนวณทางเคมีเชิงควอนตัมหรือเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ (computational chemistry) มาใช้ร่วมด้วย จะทำให้สามารถอธิบายผลการทดลองในระดับโมเลกุลที่ไม่สามารถทำได้หรือทำได้ยากในห้องปฏิบัติการได้ โดยอาศัยหลักการนำเอาคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงมาใช้ในการคำนวณทางทฤษฎีเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติต่างๆของโมเลกุลโดยอาศัยลักษณะโครงสร้าง 3 มิติของโมเลกุล จึงเรียกการศึกษานี้ชื่อหนึ่งว่าแบบจำลองเชิงโมเลกุล (molecular modeling) นั่นเอง ซึ่งผลการคำนวณทางทฤษฎีนี้สามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานประกอบกับข้อมูลที่ได้จากการทำการทดลองในห้องปฏิบัติการได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีประสิทธิภาพในการจับกับไอออนลบและมีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยาก อีกทั้งยังได้ร้อยละผลผลิตสูง โดยโมเลกุลที่สนใจจะพัฒนาในงานวิจัยนี้คือ 2-((*E*)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((*E*)-phenyldiazenylphenol (L1) และ 2-((*E*)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((*E*)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) โดยมีหน่วยจับไอออนลบคือ หมู่อิมิน-ฟีนอล และมีหมู่ฟีนิลเอโซ (phenylazo) และหมู่พารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ (*p*-nitrophenylazo) เป็นหน่วยให้สัญญาณทางแสง (โครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบ 1) สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณที่เกิดขึ้นได้โดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย สะดวก มีความไวสูง อีกทั้งยังมีค่าใช้จ่ายต่ำ สำหรับการประเมินประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการจับกับไอออนลบนั้นใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีในการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น และค่าอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สำหรับการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

ในการคำนวณด้วยวิธี nonlinear least-square curve-fitting โดยใช้โปรแกรม *Mathematica* ที่กลุ่มผู้วิจัยได้พัฒนาขึ้น และนำความรู้ทางด้านเคมีเชิงคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการศึกษาข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญเกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น รวมทั้งสามารถอธิบายถึงกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังสนใจศึกษาการนำโมเลกุล L2 ที่สังเคราะห์ขึ้นไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนลบบางชนิด ได้แก่ ฟลูออไรด์และอะซิเตทได้ในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้มสายชู ตามลำดับ อีกด้วย



ภาพประกอบ 1 ลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ 2-((*E*)-((2-hydroxyphenyl)iminomethyl)-4-((*E*)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((*E*)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((*E*)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2)

### ความมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดไอออนลบ โดยมีหน่วยให้สัญญาณทางแสงคือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ เป็นองค์ประกอบ ตามลำดับ
2. เพื่อศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี
3. เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนและกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบโดยใช้เคมีคอมพิวเตอร์

4. เพื่อศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดฟลูออไรด์และอะซิเตท

### ความสำคัญของการวิจัย

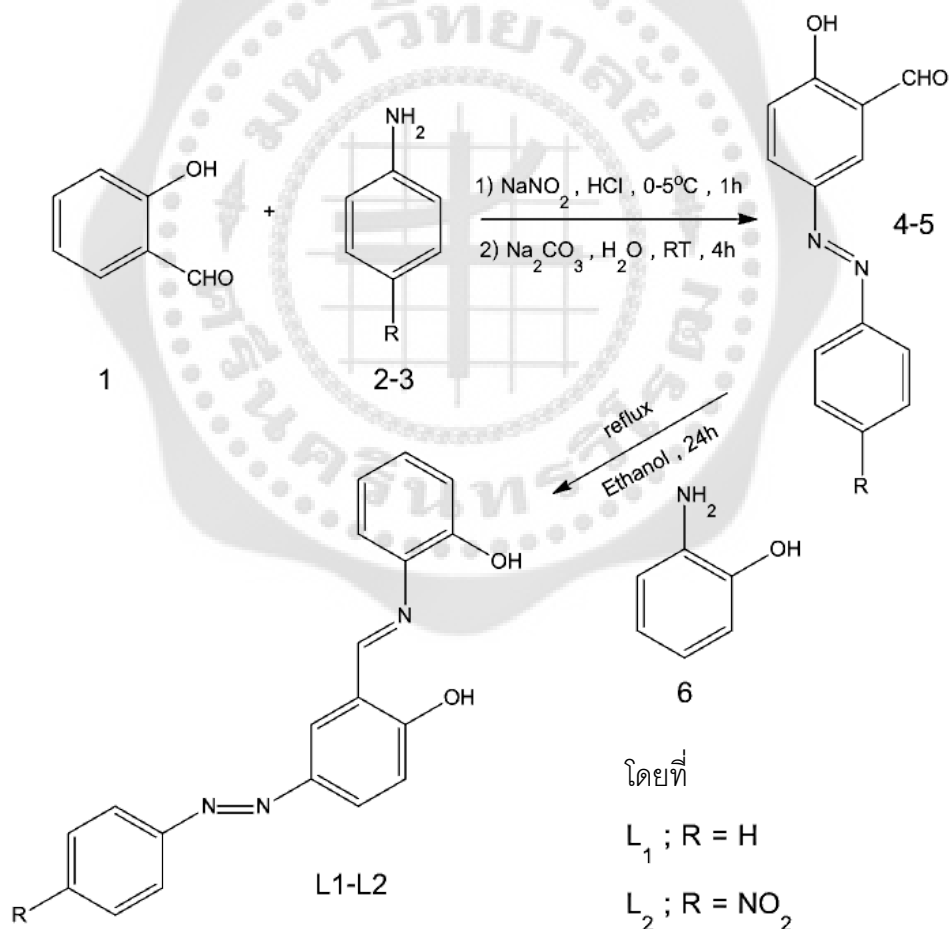
1. สามารถสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 และ L2
2. สามารถนำโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้สำหรับการตรวจวัดฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่างจริงได้อย่างมีประสิทธิภาพ
3. สามารถนำองค์ความรู้ทางเคมีคอมพิวเตอร์มาบูรณาการ ทำให้ทราบข้อมูลทางด้านโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์และสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น รวมทั้งกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้

### ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์โมเลกุล 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) ที่มีหน่วยจับไอออนลบ คือ 2-อิมินฟีนิล และมีหน่วยส่งสัญญาณคือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ ตามลำดับ
2. ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 ที่สังเคราะห์ได้กับไอออนลบชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ดังนี้
  - 2.1 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
  - 2.2 ศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
  - 2.3 คำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้โปรแกรม *Mathematica*
3. ศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
4. ศึกษาวิธีการประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 ที่สังเคราะห์ได้สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่างจริง

## ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. สังเคราะห์โมเลกุล 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) โดยใช้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ 5-phenylimine-2-hydroxybenzaldehyde (4) และ 5-(4-nitrophenylimine)-2-hydroxybenzaldehyde (5) ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ตามลำดับ จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2-hydroxybenzaldehyde (1) กับ aniline (2) หรือ *p*-nitroaniline (3) ในขั้นตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์โมเลกุล 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) จากการทำปฏิกิริยากับ 2-aminophenol (6) ดังแผนภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 ขั้นตอนการสังเคราะห์โมเลกุล 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2)

2. พิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ( $^1\text{H-NMR}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$ ) และแมสสเปกโทรเมทรี (MS)

3. ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบชนิดต่างๆ ได้แก่ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ ไอโอดีน อะซิเตท และไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

4. ศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 ที่สังเคราะห์ได้กับไอออนลบ 3 ชนิด ได้แก่ ฟลูออไรด์ อะซิเตท และไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

5. คำนวณหาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนลบแต่ละชนิดโดยใช้โปรแกรม *Mathematica*

6. ศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน พร้อมทั้งอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นกับไอออนลบแต่ละชนิด โดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G (d,p)

7. การประยุกต์ใช้โมเลกุลเซ็นเซอร์ L2 ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดปริมาณฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้มสายชู ตามลำดับ โดยวิธีเปรียบเทียบสีด้วยตาเปล่าและการใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และได้นำเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

1. ฟลูออไรด์
2. อะซิเตท
3. เทคนิคการวิเคราะห์ฟลูออไรด์และอะซิเตท
4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซ็นเซอร์ตรวจจับฟลูออไรด์และอะซิเตท

#### 1. ฟลูออไรด์ (Fluoride; F<sup>-</sup>)

##### 1.1 แหล่งที่พบ ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี

ฟลูออไรด์เป็นไอออนที่พบได้ทั่วไปในธรรมชาติในปริมาณเล็กน้อย โดยเฉพาะในแหล่งน้ำและมหาสมุทร ซึ่งมักอยู่ในรูปของสารประกอบฟลูออไรด์ที่ปะปนอยู่ในน้ำและเศษหินที่ผุพัง ฟลูออไรด์สามารถกระจายเข้าสู่สิ่งแวดล้อมด้วยวิธีต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาของภูเขาไฟทำให้ฟลูออไรด์ฟุ้งกระจายเข้าสู่ชั้นบรรยากาศ รวมถึงการพัดพาฟลูออไรด์จากพื้นดินและน้ำโดยลม ในทางตรงกันข้ามฟลูออไรด์ก็สามารถกลับสู่พื้นดินและน้ำได้ด้วยการรวมกับฝุ่นละอองและฝน รวมไปถึงการชะล้างของน้ำผ่านพื้นดินลงสู่น้ำบาดาลและน้ำผิวดิน แหล่งสำคัญที่สามารถพบฟลูออไรด์ได้ มีทั้งในน้ำ อากาศ ดิน หิน และอาหาร โดยเฉพาะอาหารทะเล และในพืชผัก ผลไม้บางชนิด เช่น หัวบีท หัวแครอท ข้าวโพด กระเทียม ผักใบเขียว กะหล่ำปลี ผักโขม มะเขือ แอปเปิ้ล กล้วย องุ่น เซอร์ ลูคแพร์ เป็นต้น

##### 1.2 ประโยชน์และการนำไปใช้ของฟลูออไรด์

ฟลูออไรด์เป็นแร่ธาตุที่มีความจำเป็นในการสร้างระบบกระดูกและฟัน ทำให้กระดูกและฟันแข็งแรงช่วยป้องกันโรคฟันผุได้ จึงนำฟลูออไรด์ไปใช้เป็นส่วนประกอบในผลิตภัณฑ์ทันตกรรมประเภทต่างๆ เช่น ยาสีฟันและน้ำยาบ้วนปาก เป็นต้น ซึ่งจัดว่าเป็นการใช้ฟลูออไรด์แบบสัมผัสกับฟันโดยตรง ซึ่งการได้รับฟลูออไรด์ในปริมาณที่เหมาะสมสามารถป้องกันฟันผุได้ โดยทำให้เกิดการสะสมแร่ธาตุฟลูออไรด์ที่ผิวฟัน ทำให้โครงสร้างฟันมีความแข็งแรงมากขึ้น ช่วยยับยั้งการสูญเสียแร่ธาตุจากผิวฟันและลดปริมาณของจุลินทรีย์ในช่องปาก โดยองค์การอนามัยโลกได้กำหนดปริมาณฟลูออไรด์ในยาสีฟันผู้ใหญ่และยาสีฟันเด็กให้อยู่ในระดับความเข้มข้นไม่เกิน 1,000 พีพีเอ็ม และ 500 พีพีเอ็ม ตามลำดับ ส่วนในน้ำยาบ้วนปากสำหรับใช้อมบ้วนทุกวันได้กำหนดปริมาณฟลูออไรด์อยู่ที่ความเข้มข้น 225 พีพีเอ็ม และสำหรับใช้อมบ้วนทุกสัปดาห์อยู่ที่ความเข้มข้น 910 พีพีเอ็ม (วิทยาลัยการ

สาธารณสุขสิริธร 2553: ออนไลน์) นอกจากนี้อาจพบการใช้ประโยชน์ของฟลูออไรด์ที่อยู่ในลักษณะ โดยการรับประทานจากอาหาร เช่น ใบชา อาหารทะเล (ปลาแห้ง กุ้งแห้ง) เนื้อสัตว์ ผัก เป็นต้น และ น้ำดื่มที่มีการเติมฟลูออไรด์ลงไปเพื่อให้เด็กรับประทาน เพื่อมุ่งหวังให้ฟลูออไรด์เข้าไปอยู่ในฟันใน ขณะที่ฟันกำลังมีการเจริญเติบโตหรืออาจรับประทานในรูปของฟลูออไรด์ชนิดเม็ดหรือชนิดน้ำ เกลีสเสริมฟลูออไรด์และนมเสริมฟลูออไรด์ก็ได้ ฟลูออไรด์ที่ได้รับจากการรับประทานนี้จะต้องควบคุมให้ ผู้รับได้รับในขนาดที่เหมาะสมในแต่ละวัน ซึ่งจะต่างกันในแต่ละช่วงอายุ โดยสมาคมทันตแพทย์แห่ง สหรัฐอเมริกา (ADA) ได้กำหนดขนาดของฟลูออไรด์เสริมในน้ำดื่มที่แนะนำและเป็นขนาดที่ใช้อยู่ใน ประเทศไทยในปัจจุบัน (ปิยะดา ประเสริฐสม. 2548: ออนไลน์) ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 ปริมาณการใช้ฟลูออไรด์เสริมในน้ำดื่มที่แนะนำ

อายุ	ความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในน้ำดื่ม (มิลลิกรัม/ลิตร)	
	น้อยกว่า 0.30	0.30 – 0.50
เมื่อฟันขึ้น ถึง น้อยกว่า 3 ปี	0.25 มก./วัน	0.00 มก./วัน
3 ถึง 6 ปี	0.50 มก./วัน	0.25 มก./วัน
มากกว่า 7 ถึง 16 ปี	1.00 มก./วัน	0.50 มก./วัน

ที่มา: ทันตแพทย์สมาคมแห่งประเทศไทย. (2554). แนวทางการใช้ฟลูออไรด์สำหรับเด็ก. (online)

นอกจากนี้ยังพบว่ามีการนำแร่ธาตุที่มีส่วนประกอบของฟลูออไรด์ไปใช้ประโยชน์ใน อุตสาหกรรมหลายๆด้าน อาทิเช่น การนำแร่ฟลูออไรด์ ( $\text{CaF}_2$ ) ที่มีลักษณะโปร่งใส มีความวาวคล้าย แก้ว มาใช้ในการถลุงเหล็ก อุตสาหกรรมอะลูมิเนียม อุตสาหกรรมอุปกรณ์กล้องจุลทรรศน์ อุตสาหกรรมการผลิตใยแก้วและแก้วชนิดต่างๆ ใช้ในการเคลือบเครื่องปั้นดินเผา ถ้วยชาม ตลอดจน หลอดไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วยังใช้นำไปทำเครื่องประดับได้อีกด้วย (งามพิศ แยมนิยม. 2543: ออนไลน์) หรือการนำแร่โคริโอไลต์ ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) ที่มีลักษณะเป็นผลึกใสคล้ายกับน้ำแข็ง มาใช้ใน อุตสาหกรรมแก้ว ใช้ในการเคลือบเซรามิกเพื่อช่วยให้เกิดความทึบแสง นอกจากนี้ยังเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ในการผลิตโซดาแอช ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ซึ่งเป็นสารเคมีหลักที่ใช้ในเซรามิกและแก้ว (คชินท์ สายอินทวงศ์. 2557: ออนไลน์) และการนำแร่อะพาไทต์ ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) ที่มีลักษณะเป็นมวลเนื้อสमानแน่น วาวคล้าย แก้ว มาใช้ประโยชน์ในการทำปุ๋ยและการทำเครื่องประดับ (กรมทรัพยากรธรณี. 2550: ออนไลน์)

### 1.3 โทษของฟลูออไรด์

ถึงแม้ว่าฟลูออไรด์จะมีประโยชน์มากมายหลายด้าน แต่การได้รับฟลูออไรด์มากเกินไป จะก่อให้เกิดผลเสีย โดยพบว่าพิษของฟลูออไรด์ที่ส่งผลกระทบต่อร่างกายสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ พิษแบบเฉียบพลัน มักเกิดจากการรับประทานฟลูออไรด์ที่มีอยู่ในยาสีฟัน ยาบ้วนปาก หรือยา ฟลูออไรด์โดยไม่ได้ตั้งใจ ซึ่งลักษณะอาการขึ้นกับปริมาณฟลูออไรด์ที่ได้รับเข้าไป ตั้งแต่คลื่นไส้อาเจียน ปวดท้อง ท้องเสีย จนกระทั่งถึงเสียชีวิตได้และพิษแบบเรื้อรัง มักพบในผู้ที่ดื่มน้ำบาดาล เนื่องจากการได้รับฟลูออไรด์ในปริมาณที่เกินกว่าปริมาณที่กำหนดเป็นระยะเวลาติดต่อกัน อาการที่แสดงออก ได้แก่ ฟันตกกระ ปวดข้อมือ ข้อเท้า ถ้าเป็นมากอาจลุกลามไปยังกระดูกสันหลังจนไม่สามารถเคลื่อนไหวได้ ทำให้หายใจลำบากและเสียชีวิตในที่สุด (นราวัลย์ เขียววิทย์. 2553: ออนไลน์)

## 2. อะซิเตท (Acetate; $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

### 2.1 แหล่งที่พบ ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี

อะซิเตทเป็นไอออน มักพบอยู่ในรูปของสารละลาย โดยเกิดจากการรวมกันของอะซิเตท ไอออนกับไอออนบวกชนิดต่างๆ เป็นโมเลกุลที่เป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น กรดอะซิติก เกลือของอะซิเตท และเอสเทอร์ของอะซิเตท เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไปจะสามารถพบอะซิเตทได้มากที่สุดในรูปของกรดอะซิติก ในอุตสาหกรรมการผลิตน้ำส้มสายชู โดยกรดอะซิติกเป็นสารประกอบเคมีอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่เป็นของเหลวใสไม่มีสี เมื่อละลายน้ำมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน มีกลิ่นฉุน แสบจมูก

### 2.2 ประโยชน์และการนำไปใช้ของกรดอะซิติก

ปัจจุบันพบว่ามีกรนำกรดอะซิติกมาใช้ในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ เช่น อุตสาหกรรม การผลิตพลาสติก อุตสาหกรรมสีย้อมผ้า ยาฆ่าแมลง อุตสาหกรรมเส้นใย การผลิตโพลีเมอร์และกาว เป็นต้น สำหรับอุตสาหกรรมอาหาร กรดอะซิติกถูกนำมาใช้เป็นวัตถุเจือปนอาหารเพื่อควบคุมความเป็นกรด เนื่องจากไม่มีพิษต่อร่างกาย กรดอะซิติกอาจเตรียมได้จากกระบวนการหมักเอทิลแอลกอฮอล์ ด้วยแบคทีเรียแอซิโตแบคเตอร์ (Acetobacter) หรือจากการสังเคราะห์ทางเคมี กรดอะซิติกเจือจาง ความเข้มข้น 4-5 เปอร์เซ็นต์ เรียกว่า น้ำส้มสายชู ใช้สำหรับปรุงแต่งกลิ่นรสของอาหารหรือใช้เป็นสารกันเสียโดยควบคุมการเจริญของจุลินทรีย์ ซึ่งน้ำส้มสายชูเป็นเครื่องปรุงรสอาหารมีทั้งเป็นผลิตภัณฑ์ได้จากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ทางเคมี มีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ กรดน้ำส้ม (Acetic acid) และเป็นกรดที่เหมาะสมในการรักษาคุณภาพอาหารยิ่งกว่ากรดชนิดอื่นๆ เพราะไม่มีพิษต่อร่างกาย น้ำส้มสายชูจัดเป็นอาหารที่ได้รับการกำหนดคุณภาพหรือมาตรฐานตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 204) พ.ศ.2543 โดยกำหนดปริมาณกรดอะซิติกในน้ำส้มสายชูไม่ต่ำกว่า 4 กรัมใน 100 มิลลิลิตร แต่ไม่เกิน 7 กรัมใน 100 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส และปริมาณกรดอะซิติกที่ปลอดภัยต่อผู้บริโภคคือ ไม่เกิน 7 กรัม ต่อ 100 มิลลิลิตร ที่ 27 องศาเซลเซียส

## 2.3 โทษของกรดอะซิติก

กรดอะซิติกมีความเป็นพิษน้อยกว่ากรดอินทรีย์ชนิดอื่นๆ อย่างไรก็ตามเป็นกรดที่ระเหยได้จึงมีความเป็นพิษได้ทั้งจากการหายใจ การสัมผัส และการกิน โดยไอระเหยของสารนี้มีฤทธิ์กัดกร่อน ดังนั้นเมื่อสูดดมไอระเหยเพียงเล็กน้อยก็อาจจะส่งผลต่อเยื่อเมือกของทางเดินหายใจส่วนบน ก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อจมูก คอและทำให้เกิดอาการไอ หายใจขัด การหายใจเอากรดนี้ที่ความเข้มข้นสูงๆ เข้าไปจะทำให้เกิดอันตรายต่อปอด ทำให้เกิดอาการน้ำท่วมปอดได้ ในขณะที่ความเป็นพิษจากการสัมผัสและการกินจะเกิดในกรณีที่ได้รับกรดอะซิติกที่ระดับความเข้มข้นสูงเท่านั้น เช่น กรดกลูตาซีลอะซิติก ซึ่งจะส่งผลให้ระคายเคืองต่อปากและทางเดินอาหารเกิดอาการท้องร่วงอย่างรุนแรง เนื่องจากผนังลำไส้ไม่ดูดซึมอาหาร ผิวเนื้อเยื่อถูกทำลาย เกิดการอักเสบ อาจมีเลือดออก พิษจากการสัมผัสที่ผิวหนังไม่รุนแรงสามารถล้างน้ำออกได้อย่างรวดเร็ว หากปริมาณกรดอะซิติกสูงเกินไปจะเกิดอันตรายต่อผู้บริโภคคือ อาจทำให้เกิดอาการท้องร่วงอย่างรุนแรง เนื่องจากผนังลำไส้ไม่ดูดซึมอาหาร

## 3. เทคนิคการวิเคราะห์ฟลูออไรด์และอะซิเตท

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ฟลูออไรด์และอะซิเตทมีอยู่หลายวิธีด้วยกัน โดยการเลือกใช้เทคนิคใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่างและปริมาณของฟลูออไรด์และอะซิเตทที่ทำการตรวจวัด ซึ่งเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย ได้แก่ เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange chromatography) เทคนิคการใช้ขั้วไฟฟ้าจำเพาะ (Ion selective electrode) และเทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมี (Chemosensor)

### 3.1 เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุ

โครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange chromatography) เป็นกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ที่เป็นของเหลวกับวัฏภาคคงที่ (stationary phase) ที่เป็นของแข็งที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย มักนิยมทำจากโพลีเมอร์ที่ภายในประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีประจุเพื่อใช้สำหรับการแลกเปลี่ยน การแยกสามารถเกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนในวัฏภาคเคลื่อนที่หรือไอออนในสารตัวอย่างกับไอออนในวัฏภาคคงที่ภายในคอลัมน์ เมื่อไอออนมีประจุต่างชนิดกันจึงเกิดแรงกระทำทางไฟฟ้ากับประจุในวัฏภาคคงที่แตกต่างกัน เวลาที่อยู่ในคอลัมน์จึงแตกต่างกัน ทำให้แยกไอออนแต่ละชนิดออกจากกันได้ โดยอาศัยความแตกต่างของประจุนั้นเอง (สมพร เกษแก้วและสุพร นุชดำรงค์, 2552: ไม่ปรากฏเลขหน้า) โดยเทคนิคนี้ได้มีการใช้อย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์สารที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ ตัวอย่างงานวิจัยที่วิเคราะห์ฟลูออไรด์และอะซิเตทโดยใช้เทคนิคนี้มีดังนี้

ในปี ค.ศ. 1996 ฮิรายามะ และคณะ (Hirayama; et al. 1996: 865-868) ได้ศึกษาผลกระทบของไบโอไทต์แกรนิตที่มีต่อความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออนในตัวอย่งน้ำทะเลสาบบิวะในจังหวัดชิกะ ประเทศญี่ปุ่น โดยตรวจวัดฟลูออไรด์ไอออนด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุโดยใช้คอลัมน์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง 50 มม. x 4.6 มม.) Tosoh Model TSKgel IC-Anion-PW สำหรับการแยกไอออนที่วิเคราะห์ โดยมีอัตราการไหล 1 ลบ.ซม.ต่อนาที ซึ่งคอลัมน์และเครื่องตรวจวัดสัญญาณอยู่ในเตาอบที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลาย acetylacetone [2,4-pentanedione]sodiumhydroxide 5 มิลลิโมลาร์ เป็นตัวชะสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ ซึ่งตัวอย่างน้ำนั้นจะถูกกรองผ่านเมมเบรนที่มีขนาดรูพรุน 0.2 ไมโครเมตรก่อนทำการตรวจวัด พบว่ามีปริมาณฟลูออไรด์อยู่ในช่วง 0.04-1.03 มิลลิกรัมต่อลิตร และปริมาณของคลอไรด์อยู่ในช่วง 2.69-37.7 มิลลิกรัมต่อลิตร ในบริเวณต่างๆ ของทะเลสาบบิวะ โดยพบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณต่ำสุดของฟลูออไรด์และคลอไรด์ได้เท่ากับ 0.023 และ 0.055 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2014 คาร์โดโซ และคณะ (Cardoso; et al. 2014: 97-101) เสนอวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุสำหรับการตรวจวัดอะซีเตท ฟอร์เมต คลอไรด์ ฟอสเฟต และซัลเฟตไอออนในตัวอย่งไบโอดีเซลที่เตรียมจากถั่วเหลือง คาโนลา และดอกทานตะวัน การสกัดแยกของไอออนลบออกจากเมทริกซ์ทำได้โดยใช้เทคนิคอัลตราซาวด์เมื่อใช้ตัวทำละลายคือ น้ำ หลังจากนั้นใช้คอลัมน์ Metrohm 882 Compact IC chromatograph ในการแยกไอออนชนิดต่างๆ โดยใช้สารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3.2 มิลลิโมลต่อลิตร) และ  $\text{NaHCO}_3$  (1.0 มิลลิโมลต่อลิตร) ในการชะสาร ปริมาตรที่ใช้ในการฉีด 20 ไมโครลิตรและคอลัมน์ Metrosep A Supp 5 (4 x 250 มม.) โดยมีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน quaternary ammonium พบว่าสามารถแยกไอออนทั้ง 5 ชนิดได้ภายใน 27 นาที ได้อย่างสมบูรณ์ จากผลการทดลองพบว่ามีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดอะซีเตท ฟอร์เมต คลอไรด์ ฟอสเฟตและซัลเฟต มีค่าเท่ากับ 0.32, 1.36, 0.098, 0.81 และ 0.087 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ซึ่งในขั้นตอนในการวิเคราะห์นี้จัดได้ว่าเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมีการใช้ปริมาณของน้ำที่น้อย ทำได้ง่ายและวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว

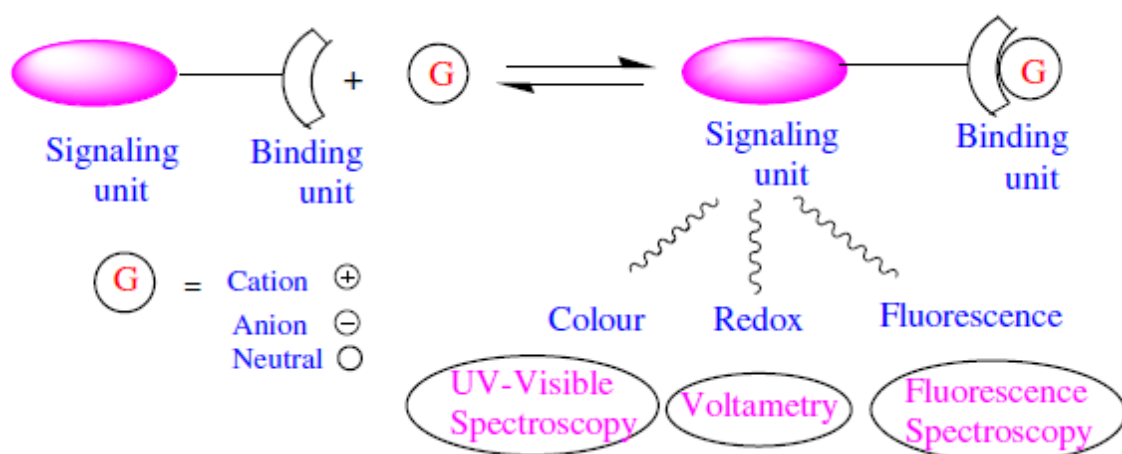
### 3.2 เทคนิคการใช้ขั้วไฟฟ้าจำเพาะ

เทคนิคนี้เป็นการนำขั้วไฟฟ้าสำหรับใช้ในการตรวจวัดมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ซึ่งขั้วไฟฟ้าชนิดนี้จะมีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนที่สนใจจะวิเคราะห์ หลักการของเทคนิคนี้คือ การวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานนี้จะแปรผันตรงกับปริมาณของไอออนลบตัวอย่งงานวิจัยที่วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการใช้ขั้วไฟฟ้าจำเพาะมีดังนี้

ในปี 1996 แวน เดน ฮูป และคณะ (Van Den Hoop; et al. 1996: 241-248) ได้ทำการตรวจวัดความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำฝนของเมืองดัตช์ โดยใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน 3 เทคนิค คือ (1) แคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส (2) โคโรมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุ และ (3) การใช้ข้อไฟฟ้าจำเพาะโพเทนชิโอเมตรี โดยลักษณะของประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ในแง่ของความแม่นยำ ชีตจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดและเวลาในการตรวจวัดที่ได้สำหรับทั้ง 3 วิธี ที่ใช้ในการวิเคราะห์ โดยใช้สารละลายมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 10.0 ไมโครโมลต่อลิตร พบว่า ชีตจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดของเทคนิคโคโรมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุและการใช้ข้อไฟฟ้าจำเพาะโพเทนชิโอเมตรีมีค่าใกล้เคียงกันและเทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิสมีค่าที่สูงกว่า 2 เทคนิคก่อนหน้านี้ ซึ่งการวิเคราะห์ทางสถิติของความเข้มข้นฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำฝนที่ได้จากการตรวจวัดโดยทั้ง 3 เทคนิคนี้ชี้ให้เห็นว่าเทคนิคโคโรมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุและการใช้ข้อไฟฟ้าจำเพาะโพเทนชิโอเมตรีไม่มีความแตกต่างกัน เมื่อเทียบกับในเทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส ซึ่งในงานวิจัยนี้จะสามารถตรวจวัดหาความเข้มข้นของฟลูออไรด์ได้เฉพาะที่อยู่ในรูปฟลูออไรด์อิสระเท่านั้น

### 3.3 เทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมี

เทคนิคเซ็นเซอร์ทางเคมีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่อาศัยการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของโฮสต์ (host molecule) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับกับโมเลกุลของเกสต์ (guest molecule) ซึ่งเป็นโมเลกุลของสารที่สนใจจะวิเคราะห์ โดยโมเลกุลทั้ง 2 ชนิดจะมีความจำเพาะซึ่งกันและกัน เนื่องจากภายในโมเลกุลของโฮสต์จะประกอบไปด้วยหน่วยที่เป็นตัวจับเกสต์โมเลกุล (receptor unit หรือ binding unit) และหน่วยที่ให้สัญญาณ (signaling unit หรือ sensory) โดยหลักการของเทคนิคนี้คือเมื่อโมเลกุลของเกสต์จับกับโมเลกุลของโฮสต์อย่างจำเพาะเจาะจงที่บริเวณ binding unit ผ่านอันตรกิริยาแบบต่างๆ อาทิเช่น พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) แรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) อันตรกิริยาแบบแคทไอออน-ไพ (cation- $\pi$  interaction) และอันตรกิริยาแบบไพ-ไพ ( $\pi$ - $\pi$  interaction) เป็นต้น โมเลกุลของโฮสต์จะแสดงผลสัญญาณการเปลี่ยนแปลงออกมาที่บริเวณหน่วยที่ให้สัญญาณ ซึ่งจะทำหน้าที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 3



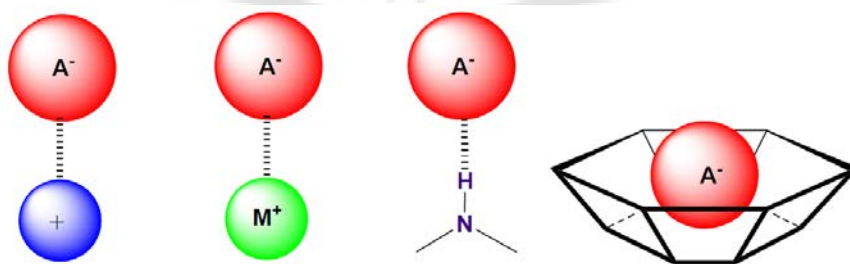
ภาพประกอบ 3 แผนภาพแสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไฮสตีโมเลกุลและเกสต์โมเลกุล

ที่มา: Kaur; & Kumar. (2011). *Thiourea based novel chromogenic sensor for selective detection of fluoride and cyanide anions in organic and aqueous media*. P. 9233

จึงสามารถจำแนกชนิดของเซ็นเซอร์ทางเคมีตามชนิดของสัญญาณที่แสดงออกมาได้เป็น 2 ชนิดคือ เซ็นเซอร์ทางไฟฟ้า (electronic sensor) และเซ็นเซอร์ทางแสง (optical sensor) โดยเซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าจะเป็นการแสดงสัญญาณการเปลี่ยนแปลงในรูปของสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งสามารถจำแนกได้เป็น 5 ประเภทย่อยคือ ขั้วไฟฟ้าจำเพาะ (ion-selective electrodes, ISEs) ฟิลด์เอฟเฟคทรานซิสเตอร์ (field effect transistor, FETs) อิเล็กโทรแอคทีฟเซ็นเซอร์ (electroactive sensor) ไบโอสเซ็นเซอร์ (biosensor) และไมโครอิเล็กโทรด (microelectrode) ในขณะที่เซ็นเซอร์ทางแสงจะเป็นการแสดงผลการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงซึ่งแบ่งออกได้ 2 ประเภทย่อยคือ เซ็นเซอร์ที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย (chromogenic หรือ colorimetric sensor) และเซ็นเซอร์ที่อาศัยการเรืองแสง (fluorogenic sensor) (Kaur; & Kumar. 2011: 9233 - 9264) ซึ่งเซ็นเซอร์ทางแสงทั้งสองชนิดนี้มีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันทั้งในด้านการออกแบบโมเลกุลความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) ความรวดเร็วในการวิเคราะห์ (rapidity) ความสามารถในการละลายของโมเลกุลเซ็นเซอร์และการรบกวนจากไอออนแข่งขัน (competing ions) เป็นต้น เมื่อพิจารณาจากความไวในการวิเคราะห์จะพบว่า เซ็นเซอร์ที่อาศัยการเรืองแสงมีความไวที่สูงกว่า มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (detection limit) ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร (ppb) (Tushar Ramesh; et al. 2015: 406-413) แต่ข้อจำกัดคือต้องใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ซึ่งแตกต่างกับเซ็นเซอร์ที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่สามารถตรวจวัดด้วย

ตาเปล่าจากการสังเกตสีของสารละลายโดยตรง โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เมื่อพิจารณาจากแถบสเปกตรัมจะพบว่า การเปลี่ยนแปลงสีสามารถเกิดได้สองลักษณะคือ แบบ bathochromic หรือ redshift เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นและแบบ hypsochromic หรือ blue shift เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นลดลง

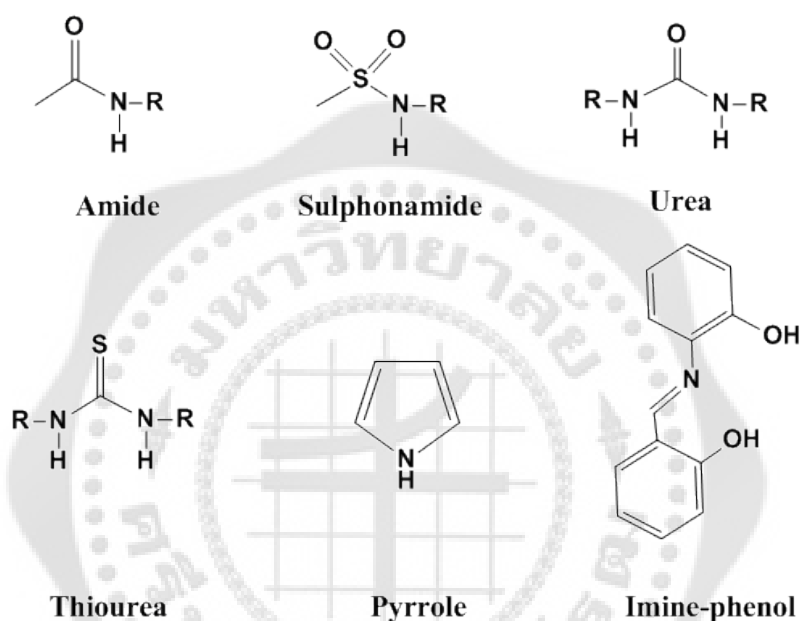
ดังนั้นการออกแบบโมเลกุลของโฮสต์ให้จับกับโมเลกุลของเกสต์ได้อย่างจำเพาะเจาะจงนั้นจึงมีความจำเป็นต้องพิจารณาถึงความเหมาะสมด้านโครงสร้างของโมเลกุลโฮสต์ ขนาดและรูปร่างของโมเลกุลเกสต์ ขนาดโพรงของโฮสต์ ทิศทางของโมเลกุลโฮสต์ในการจัดเรียงตัวเมื่อจับกับโมเลกุลของเกสต์แล้วซึ่งต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้อยที่สุด (preorganize) และชนิดของตัวทำละลาย โดยการออกแบบโมเลกุลของโฮสต์สำหรับจับกับไอออนลบนั้นมีความซับซ้อนมากกว่าไอออนบวก เนื่องจากไอออนลบมีขนาดใหญ่กว่า และมีรูปร่างหลายแบบ เช่น แบบทรงกลม (spherical) ได้แก่  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  และ  $I^-$  เป็นต้น แบบเส้นตรง (linear) ได้แก่  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$  และ  $N_3^-$  เป็นต้น แบบสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal) ได้แก่  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  และ  $CH_3COO^-$  เป็นต้น แบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ได้แก่  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $HSO_4^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เป็นต้น และแบบทรงแปดหน้า (octahedral) เช่น  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  และ  $[Co(CN)_6]^{3-}$  เป็นต้น ดังนั้นโมเลกุลของโฮสต์ที่จับกับไอออนลบจึงต้องมีรูปร่างสอดคล้องกับไอออนลบเพื่อให้สามารถจับกันได้ได้อย่างเหมาะสมและมีความเสถียรที่สุด โดยโมเลกุลของโฮสต์อาจเกิดอันตรกิริยากับไอออนลบได้หลายแบบ เช่น อันตรกิริยาแบบแรงประจุไฟฟ้า โคออร์ดิเนชันด้วยไอออน แรงพันธะไฮโดรเจน และแรงไฮโดรโฟบิก (ภาพประกอบ 4) (ชาติไทย แก้วทอง. 2554: 52-59)



ภาพประกอบ 4 อันตรกิริยาชนิดต่างๆที่ปรากฏในตัวตรวจวัดไอออนลบ

ที่มา: ชาติไทย แก้วทอง. (2554). *เคมีซูพราโมเลคิวลาร์; ตัวตรวจวัดไอออนบวกและไอออนลบ*. หน้า 56.

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโมเลกุลของไฮสตร์ที่ถูกออกแบบเพื่อเป็นเซ็นเซอร์สำหรับไอออนลบโดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนนั้น ส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลที่มีหน่วยตรวจจับเป็นหมู่เอไมด์ หมู่ซัลโฟนาไมด์ หมู่ยูเรีย หมู่ไทโอยูเรีย หรือหมู่ไพร์โรล เป็นต้น (ภาพประกอบ 5) (ชาติไทย แก้วทอง. 2010: 52-59) ในขณะที่โมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีหมู่อิมีน-ฟีนอล (imine-phenol) ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาน้อยมาก ทั้งๆ ที่เป็นหมู่ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับไอออนลบได้เช่นเดียวกับหน่วยตรวจจับหมู่อื่นๆ

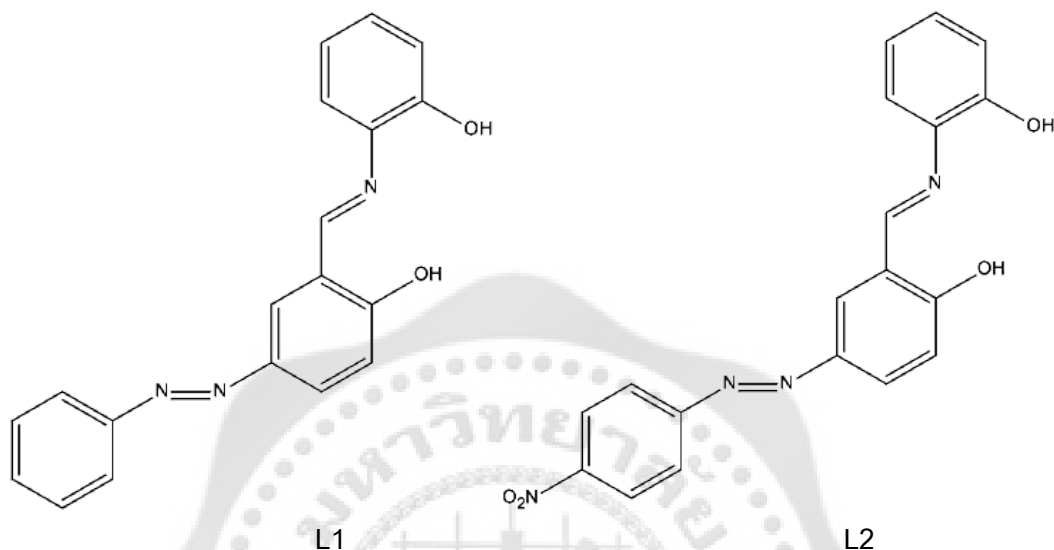


ภาพประกอบ 5 หมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับไอออนลบได้

ที่มา: ชาติไทย แก้วทอง. (2554).เคมีซูปราโมเลคิวลาร์; ตัวตรวจวัดไอออนบวกและไอออนลบ. หน้า 56.

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลที่เป็นโมเลกุลของ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenyl)phenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) ที่มีหน่วยจับไอออนลบคือ หมู่อิมีน-ฟีนอล และมีหมู่อิมีนเอโซ (phenylazo) หรือหมู่พารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ (*p*-nitrophenylazo) เป็นหน่วยให้สัญญาณทางแสง ตามลำดับ (โครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบ 6) เพื่อให้ได้เซ็นเซอร์ที่มีคุณสมบัติจับกับไอออนลบได้อย่างมีประสิทธิภาพ สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณที่เกิดขึ้นได้โดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย สะดวก มีความไวสูง อีกทั้งยังมี

ค่าใช้จ่ายต่ำและยังให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือ นอกจากนี้โมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ออกแบบในงานวิจัยนี้ยังสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย มีขั้นตอนไม่ยุ่งยากเมื่อเทียบกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ไอออนลบชนิดอื่นๆ ที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ อีกทั้งยังให้ร้อยละผลผลิตสูงอีกด้วย



ภาพประกอบ 6 ลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2

### 3.4 เคมีคอมพิวเตอร์ (computational Chemistry)

เคมีคอมพิวเตอร์เป็นศาสตร์ใหม่ซึ่งเกิดจากวิชาพื้นฐานของทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมและทฤษฎีกลศาสตร์สถิติ สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการศึกษาใช้สมบัติของสารในระดับอะตอมหรือโมเลกุลด้วยวิธีการคำนวณ ซึ่งการวัดสมบัติของสารบางสมบัติมีความซับซ้อนเกินกว่าที่จะทำได้ในห้องปฏิบัติการจริง ดังนั้นเคมีคอมพิวเตอร์จึงเป็นทางเลือกใหม่ของการพัฒนาการวิจัยทางด้านเคมีซูปราโมเลคิวลาร์ เพราะสามารถนำมาใช้ในการออกแบบและการทำนายโครงสร้างของสาร อีกทั้งยังสามารถคำนวณค่าพลังงานของการจับกันระหว่างโฮสต์และเกสต์โมเลกุลได้ นอกจากนี้ผลการคำนวณทางทฤษฎียังใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่ช่วยลดการทำการทดลองในห้องปฏิบัติการได้ อย่างไรก็ตามการศึกษาทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์หรือแบบจำลองโมเลกุลนี้ไม่สามารถทดแทนการศึกษาในห้องปฏิบัติการได้ทั้งหมด สำหรับระเบียบวิธีที่ใช้ในการคำนวณทางด้านเคมีคอมพิวเตอร์แบ่งได้ 3 กลุ่มคือ วิธีทางเคมีควอนตัม (quantum chemistry) วิธีกลศาสตร์โมเลกุล (molecular mechanics) และวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (computer simulation) ซึ่งวิธีการแรกนั้นจะให้ผลการคำนวณที่มีความแม่นยำสูงแต่มีความซับซ้อนมาก สามารถนำมาใช้ได้จริงกับเฉพาะระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลขนาดเล็กจำนวนประมาณไม่กี่สิบบโมเลกุลเท่านั้น สำหรับวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์นั้นสามารถใช้ศึกษา

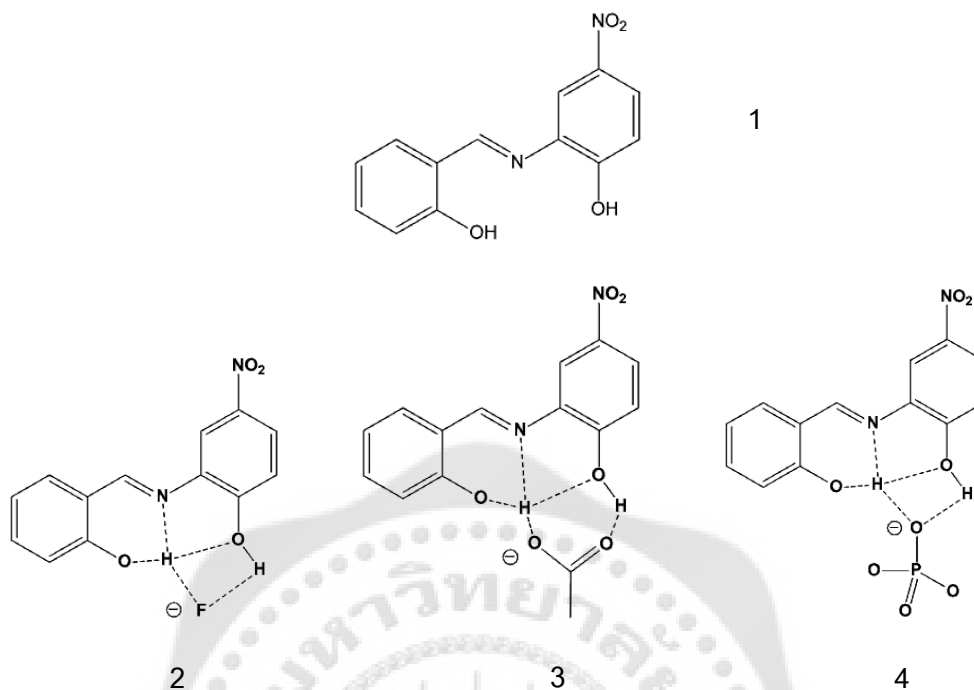
ในระบบขนาดใหญ่ที่ประกอบไปด้วยหลายหมื่นหรือหลายแสนอะตอม สามารถปรับความเข้มข้น ความดัน และอุณหภูมิ หรือสมบัติใดๆ ให้สอดคล้องกับการทดลองได้ (เคมีคอมพิวเตอร์. 2539: ออนไลน์)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจนำวิธีคำนวณทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 ทั้ง 2 โมเลกุลที่ออกแบบขึ้นและลักษณะโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นกับไอออนลบชนิดต่างๆ ซึ่งเป็นข้อมูลที่ไม่สามารถทำได้ในห้องปฏิบัติการ ในการคำนวณจะใช้ระเบียบวิธีทางควอนตัม B3LYP/6-31G(d,p) ด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ซึ่งทำงานบนระบบปฏิบัติการลินุกซ์ โดยการศึกษาดังกล่าวนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญที่ใช้ในการอธิบายและทำให้เกิดความเข้าใจถึงกลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น

#### 4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

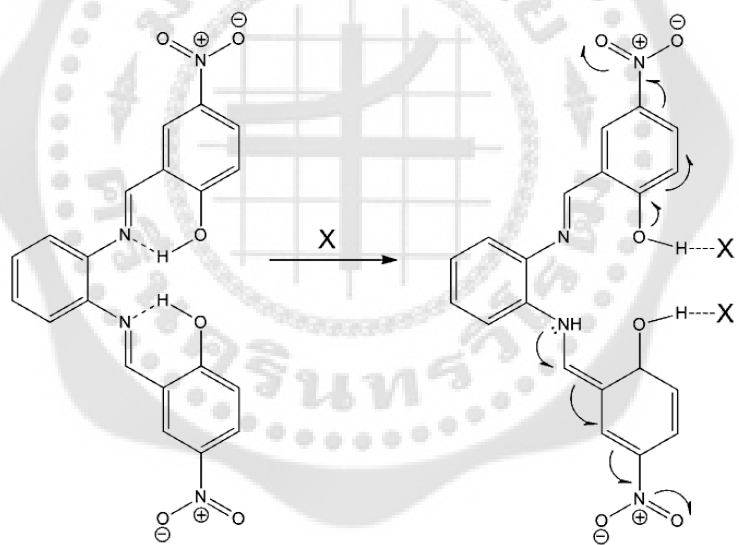
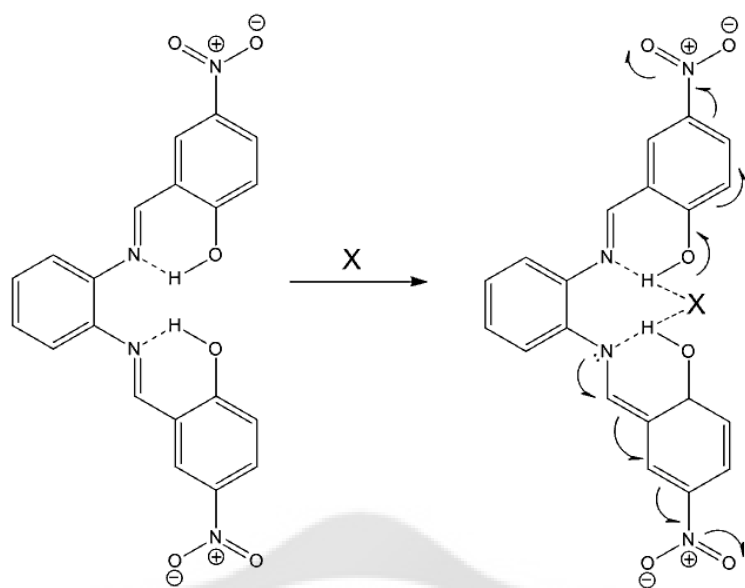
##### 4.1 การสังเคราะห์และประยุกต์ใช้สารกลุ่มไฮดรอกซิลเป็นเซ็นเซอร์ไอออนลบ

ในปี ค.ศ. 2009 ฮิจจิ และคณะ (Hijji; et al. 2009: 297-302) ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ (1) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยตรวจวัดไอออนลบต่างๆ ได้แก่  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  และ  $\text{HSO}_4^-$  และมีหมู่ 2-ไฮดรอกซี-5-ไนโตรฟีนิล (2-hydroxy-5-nitrophenyl) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 7 จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิล และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าโมเลกุลดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการจับกับไอออนลบได้โดยมีความสามารถในการจับกับไอออนลบเรียงตามลำดับได้ดังนี้  $\text{CH}_3\text{COO}^- \sim \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$  มีการเปลี่ยนแปลงสีจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเหลืองเข้มและโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (1) กับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (2, 3 และ 4) ตามลำดับ แสดงดังภาพประกอบ 7 โดยสีที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการเกิด Intramolecular charge transfer (ICT) และจากการศึกษาอัตราส่วนจำนวนโมลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นกับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  พบว่าเท่ากับ 1:1 และมีค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์กับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  โดยคำนวณจากสมการ Benesi-Hildebrand เท่ากับ  $2.2 \times 10^4$ ,  $2.0 \times 10^4$  และ  $9.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  ตามลำดับ

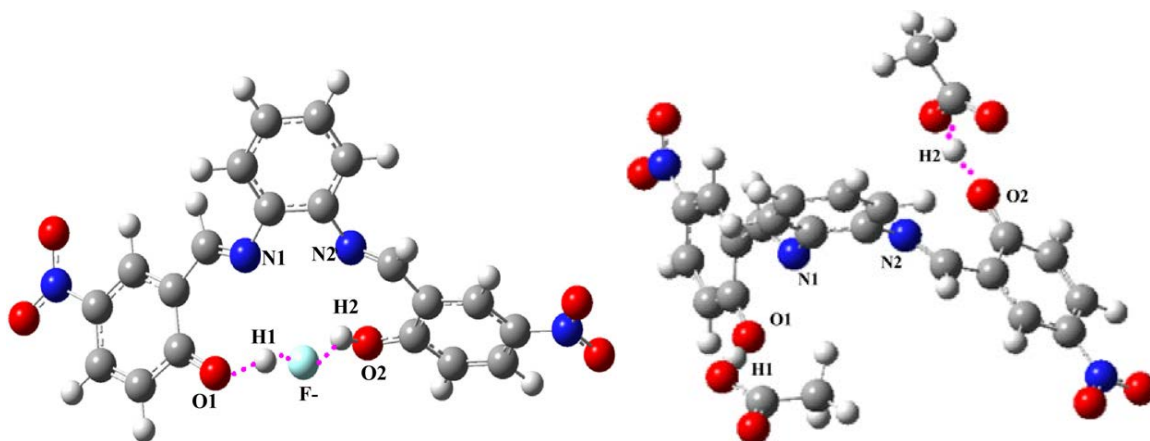


ภาพประกอบ 7 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (1) และโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ (1) กับฟลูออไรด์ อะซิเตท และฟอสเฟต (2,3 และ 4 ตามลำดับ)

ในปี ค.ศ. 2011 ดาลาปาตี และคณะ (Dalapati; et al. 2011: 536-540) ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุล (5) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยตรวจจับไอออนลบและมีหมู่ 2-ไฮดรอกซี-5-ไนโตรฟีนอลเป็นหน่วยส่งสัญญาณ (ภาพประกอบ 8) เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด  $F^-$  และ  $CH_3COO^-$  ซึ่งผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนจำนวนโมลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น 1:1 สำหรับ  $F^-$  และ 1:2 สำหรับ  $CH_3COO^-$  โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 8 แต่สำหรับ  $H_2PO_4^-$   $Cl^-$   $Br^-$   $I^-$  และ  $HSO_3^-$  ไม่พบการเปลี่ยนแปลง เมื่อใช้ข้อมูลจากเทคนิคยูวี วิสิเบิลไทเทรชัน พบว่าโมเลกุล (5) สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $F^-$  และ  $CH_3COO^-$  โดยมีค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคำนวณได้จากสมการ Benesi-Hildebrand เท่ากับ  $1.36 \times 10^4 M^{-1}$  และ  $7.05 \times 10^9 M^{-2}$  ตามลำดับ โดยโมเลกุลเซ็นเซอร์ (5) สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $CH_3COO^-$  ได้ดีกว่าการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $F^-$  เนื่องจากสามารถจับกับ  $CH_3COO^-$  ได้ 2 โมเลกุล ซึ่งต่างจาก  $F^-$  จับได้เพียงโมเลกุลเดียว นอกจากนี้คณะผู้วิจัยยังได้มีการใช้เคมีคอมพิวเตอร์ในการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31++G(d,p) ด้วยโปรแกรม Gaussian 03 เพื่อศึกษาลักษณะทางโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุล (5) กับฟลูออไรด์และอะซิเตทไอออน ดังแสดงในภาพประกอบ 9

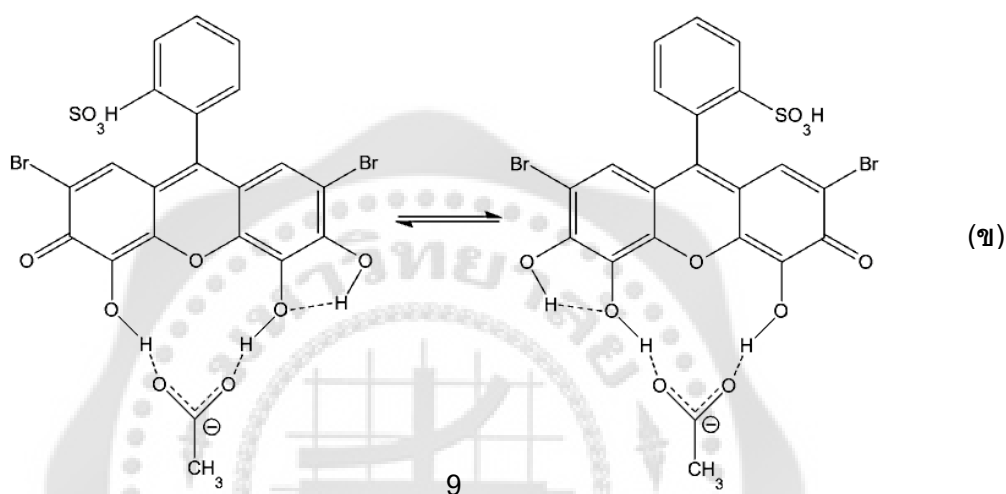
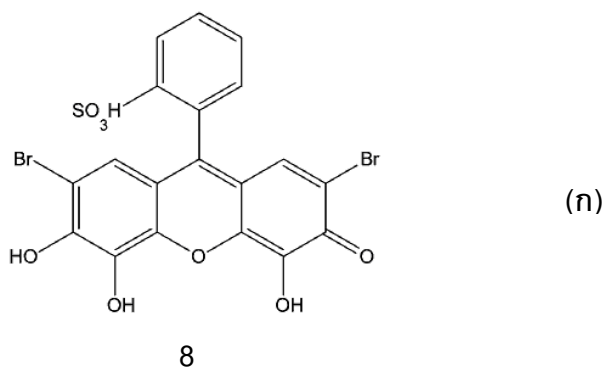


ภาพประกอบ 8 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยตรวจวัด (5) กับฟลูออไรด์และอะซิเตท (6 และ 7 ตามลำดับ)



ภาพประกอบ 9 การจำลองโมเลกุลของโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (5) กับ ฟลูออไรด์และอะซิเตท (6 และ 7 ตามลำดับ) โดยใช้เทคนิคทางเคมีคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ

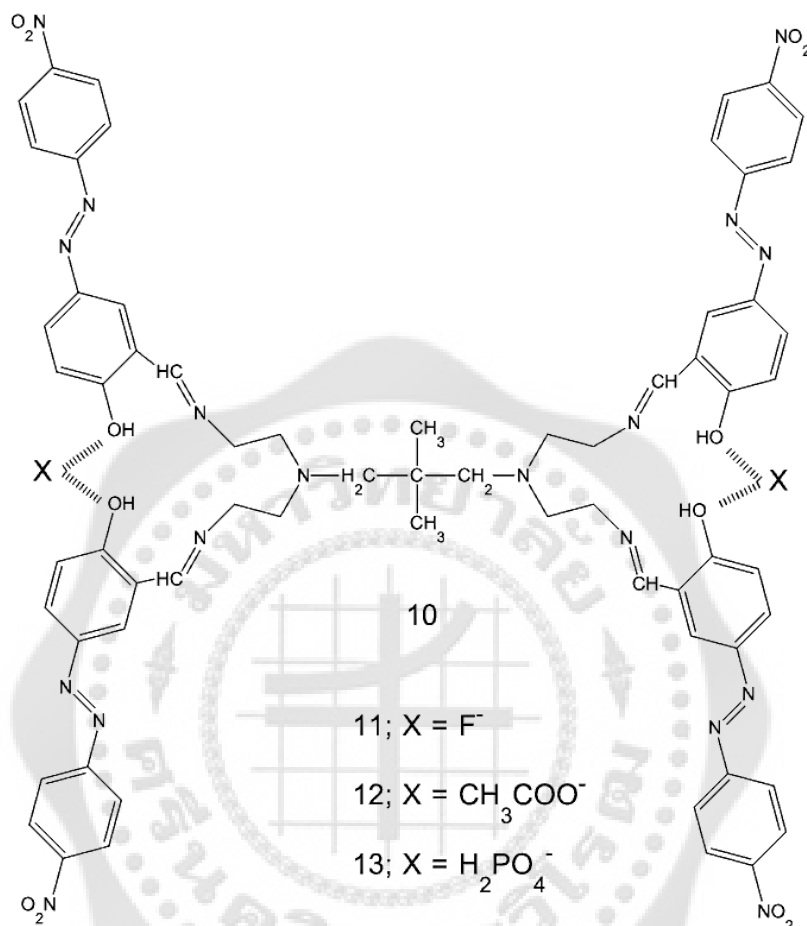
ในปี ค.ศ. 2012 ทาวัลลาไล และคณะ (Tavallali; et al. 2012: 541-547) ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุล (8) แสดงดังภาพประกอบ 10(ก) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยตรวจวัดและมีแซนทีน (xanthen) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ โดยทำการศึกษากับไอออนลบจำนวน 11 ชนิด ได้แก่  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$  และ  $\text{CO}_3^{2-}$  พบว่าโมเลกุลที่สังเคราะห์นี้มีความจำเพาะเจาะจงกับ อะซิเตท (9) เท่านั้น แสดงดังภาพประกอบ 10(ข) เมื่อใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างไดเมทิลซัลฟอกไซด์กับน้ำในอัตราส่วนร้อยละ 50 โดยปริมาตร โดยสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นคือสีม่วง เมื่อนำข้อมูลจากยูวี วิสิเบิล โทเทอรัลกับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  มาคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธี nonlinear least square curve-fitting พบว่ามีค่าเท่ากับ  $3.40 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$  โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น 1:1 เมื่อนำโมเลกุล (8) ไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณอะซิเตทในตัวอย่างน้ำส้มสายชู ผลการทดลองเห็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ให้ค่าร้อยละของการคืนกลับอยู่ในช่วง 94.10-95.30 และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 2.5 ไมโครโมลาร์



ภาพประกอบ 10 โครงสร้างของ (ก) โมเลกุลเซ็นเซอร์ (8) มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) เป็นหน่วยตรวจวัดและมีแขนที่เป็นหน่วยส่งสัญญาณ และ (ข) โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (8) กับอะซิเตท (9)

ในปี ค.ศ. 2014 รี้เซียน และ คันโมฮามมัด (Rezaeian; & Khanmohammadi. 2014: 31-37) ได้สังเคราะห์โมเลกุล (10) สำหรับตรวจวัดไอออนลบ ได้แก่  $F^-$   $Cl^-$   $Br^-$   $CH_3COO^-$   $I^-$   $H_2PO_4^-$   $ClO_4^-$   $N_3^-$   $NO_2^-$   $NO_3^-$  และ  $HSO_4^-$  โดยมีหมู่ 4-ไนโตรฟีนิลเป็นหน่วยส่งสัญญาณ (ภาพประกอบ 11) จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าความสามารถในการจับกับไอออนลบเรียงตามลำดับได้ดังนี้  $F^- > CH_3COO^- > H_2PO_4^-$  โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนี้มีสีน้ำเงิน สีม่วง และสีน้ำตาล ตามลำดับ (11, 12 และ 13 ตามลำดับ) แสดงดังภาพประกอบ 11 แต่สำหรับ  $Cl^-$   $Br^-$   $I^-$   $ClO_4^-$   $N_3^-$   $NO_2^-$   $NO_3^-$  และ  $HSO_4^-$  ไม่พบการเปลี่ยนแปลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิด Intramolecular charge transfer (ICT) โดยอัตราส่วนจำนวนโมลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น กับ  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เป็น 1:2 และมีค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

ระหว่างเซ็นเซอร์กับ  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  โดยคำนวณได้จากสมการ Benesi-Hildebrand เท่ากับ  $1.83 \times 10^9$   $1.56 \times 10^9$  และ  $8.59 \times 10^8 M^{-2}$  ตามลำดับ



ภาพประกอบ 11 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (10) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยตรวจวัดและมีหมู่ 4-ไนโตรเบนซีนเป็นหน่วยส่งสัญญาณและโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (10) กับฟลูออไรด์ อะซิเตท และไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (11, 12 และ 13 ตามลำดับ)

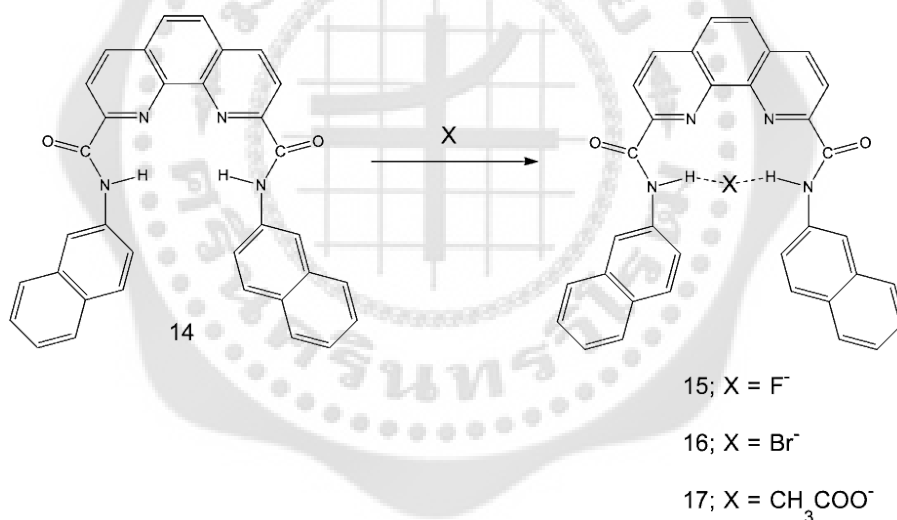
จากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหน่วยจับไอออนลบนั้นเป็นสารกลุ่มที่มีศักยภาพในการนำมาประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดไอออนลบได้อย่างดี แต่ยังคงมีงานวิจัยที่ประยุกต์ในสารกลุ่มนี้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดไอออนลบในตัวอย่างจริงน้อยมาก ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลในกลุ่มอนุพันธ์อิมิโนฟีนอลเพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดไอออนลบที่มีประสิทธิภาพและนำไปประยุกต์ใช้งานจริงสำหรับการตรวจวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่างประเภทต่างๆ

## 4.2 การสังเคราะห์และประยุกต์ใช้สารกลุ่มอื่นๆเป็นเซ็นเซอร์ไอออนลบ

นอกจากงานวิจัยที่ใช้โมเลกุลในกลุ่มไฮดรอกซิลเป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดไอออนลบแล้ว ยังพบว่าม้งานวิจัยที่ใช้โมเลกุลที่มีหมู่ตรวจวัดไอออนลบชนิดอื่นๆ อีกด้วย รายละเอียดดังนี้

### 4.2.1 โมเลกุลที่มีหมู่เอไมด์

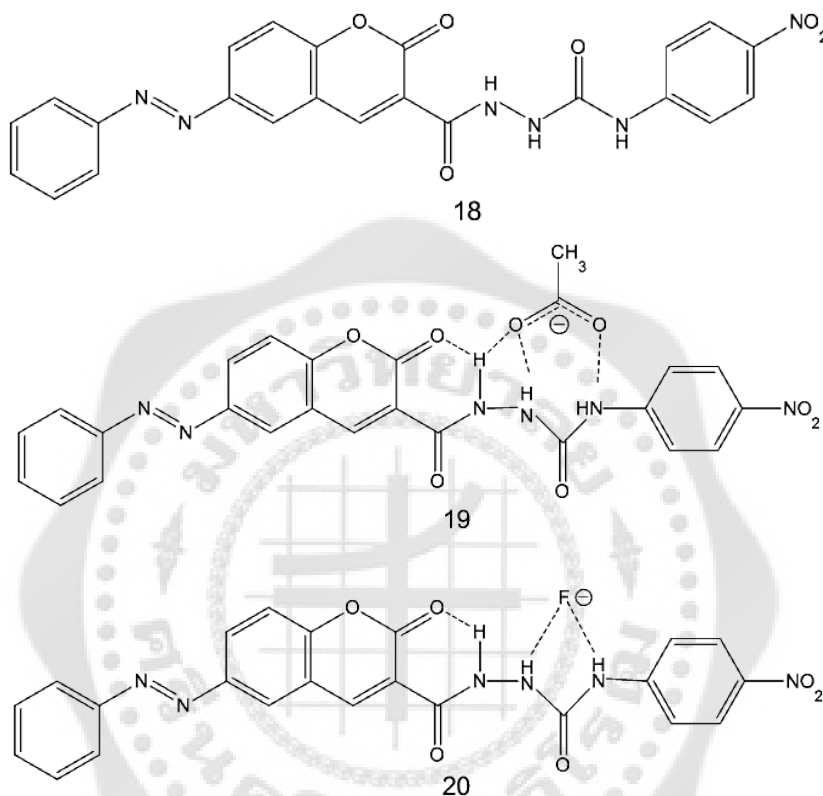
ในปี ค.ศ. 2008 จี และคณะ (Jie; et al. 2008: 1985-1988) ได้สังเคราะห์โมเลกุลที่มีหมู่เอไมด์เป็นหน่วยตรวจวัด และมีหมู่ 1,10-ฟีแนนโทรีน (1,10-phenanthroline) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ (14) เพื่อใช้ในการตรวจจับ  $F^-$   $Br^-$  และ  $CH_3COO^-$  จากการศึกษาโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับฟลูออไรด์ได้ดีที่สุดและมีค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์กับ  $F^-$   $Br^-$  และ  $CH_3COO^-$  โดยคำนวณได้จากวิธี nonlinear least square curve-fitting เท่ากับ 7379 2664 และ 272  $M^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังภาพประกอบ 12



ภาพประกอบ 12 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่เอไมด์เป็นหน่วยตรวจวัด (14) กับฟลูออไรด์ โบรไมด์ และอะซิเตท (15, 16 และ 17 ตามลำดับ)

ในปี ค.ศ. 2010 จี เซา (Jie Shao. 2010: 272-276) ได้สังเคราะห์โมเลกุล (18) ที่มีหมู่เอไมด์เป็นหน่วยตรวจวัดไอออนลบ โดยมีหมู่ 2-ไนโตรเบนซีนเป็นหน่วยส่งสัญญาณ สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี และมีหมู่คูมาริน (coumarin group) เป็นหน่วยส่งสัญญาณสำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (ภาพประกอบ 13) เพื่อใช้ในการตรวจจับ  $F^-$  และ  $CH_3COO^-$  (19 และ 20) การเกิดอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ที่

สังเคราะห์ขึ้นนี้กับ  $F^-$  และ  $CH_3COO^-$  เป็นแบบพันธะไฮโดรเจน โดยพบว่าสีของสารประกอบเชิงซ้อนมีสีแดง และมีอัตราส่วนจำนวนโมลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น 1:1 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลโทเทรชันไปคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน พบว่ามีค่าเท่ากับ  $9.87 \times 10^5$  และ  $8.29 \times 10^3 M^{-1}$  สำหรับ  $F^-$  และ  $CH_3COO^-$  ตามลำดับ

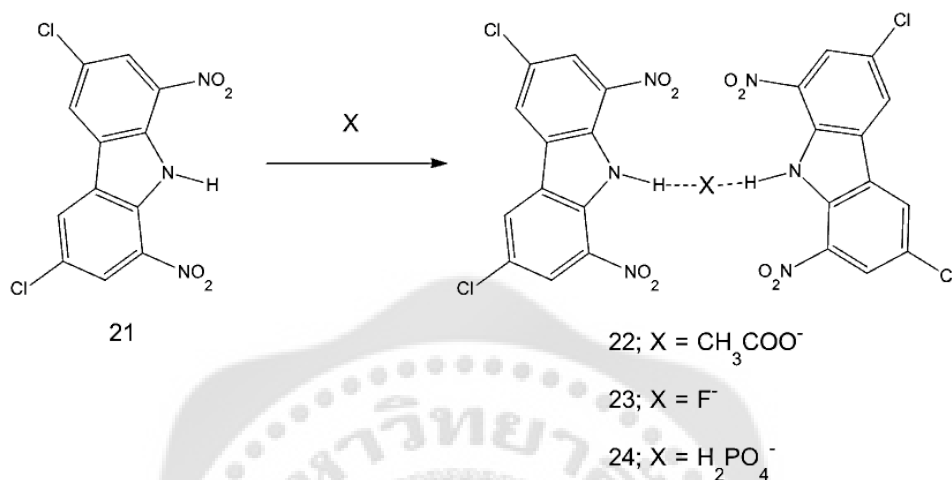


ภาพประกอบ 13 โครงสร้างของโมเลกุล (18) และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนกับอะซิเตตและฟลูออไรด์ (19 และ 20 ตามลำดับ)

#### 4.2.2 โมเลกุลที่มีหมู่เอมีน

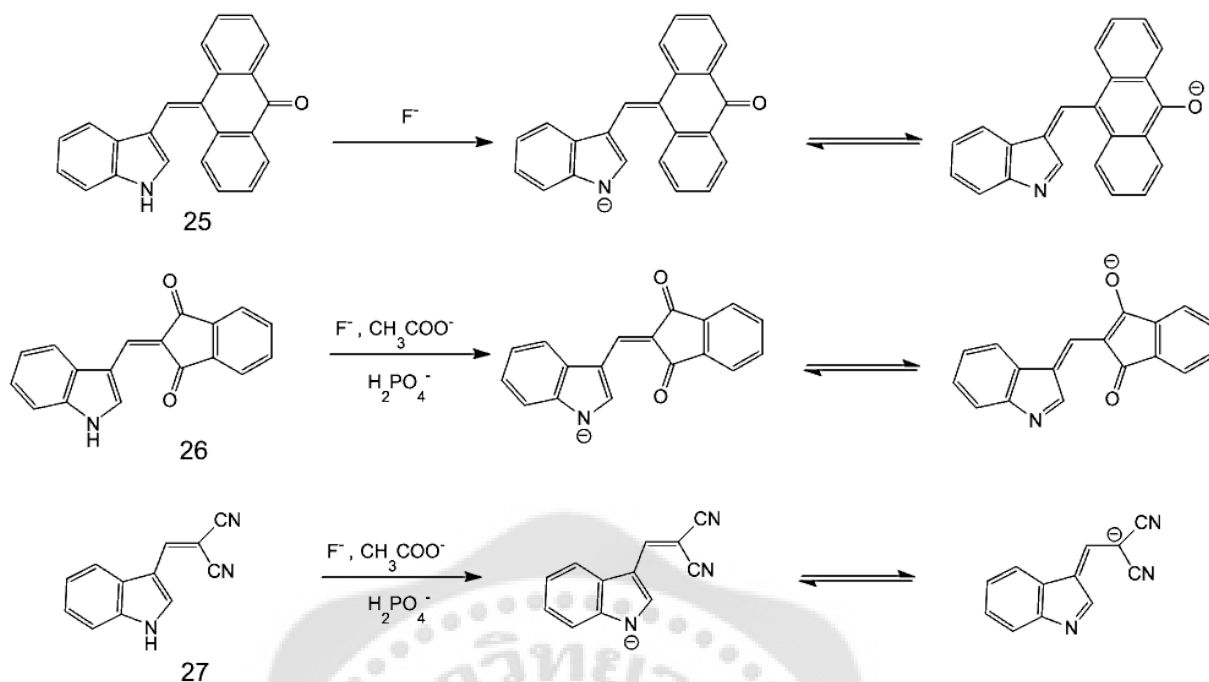
ในปี ค.ศ. 2008 จี ไฮ และหัวควาน (Jie; Hai; & Huakuan. 2008. 273-277) ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ (21) ที่มีหมู่เอมีนเป็นหน่วยตรวจวัด และมี 1,8-ไดไนโตรคาร์บาโซล (1,8-dinitrocarbazole) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ (ภาพประกอบ 14) เพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนลบชนิดต่างๆ ได้แก่  $F^-$   $Cl^-$   $Br^-$   $I^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  พบว่าโมเลกุลเซ็นเซอร์ (21) สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $CH_3COO^-$   $F^-$  และ  $H_2PO_4^-$  (22, 23 และ 24 ตามลำดับ) ได้ เมื่อทำการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิล พบว่าโมเลกุลนี้สามารถจับกับ  $CH_3COO^-$  ได้มากกว่าไอออนลบชนิดอื่นๆ ( $CH_3COO^- > F^- > H_2PO_4^- > Cl^- \sim Br^- \sim I^-$ ) ซึ่งการเกิดอันตรกิริยา

ระหว่างเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้กับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{F}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  เป็นแบบพันธะไฮโดรเจน แสดงดังภาพประกอบ 14 โดยสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นสีม่วงเนื่องจากการเกิด Intramolecular charge transfer (ICT) ภายในโมเลกุล



ภาพประกอบ 14 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่เอมีนเป็นหน่วยตรวจวัด (21) กับอะซิเตท ฟลูออไรด์ และไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (21, 23 และ 24 ตามลำดับ)

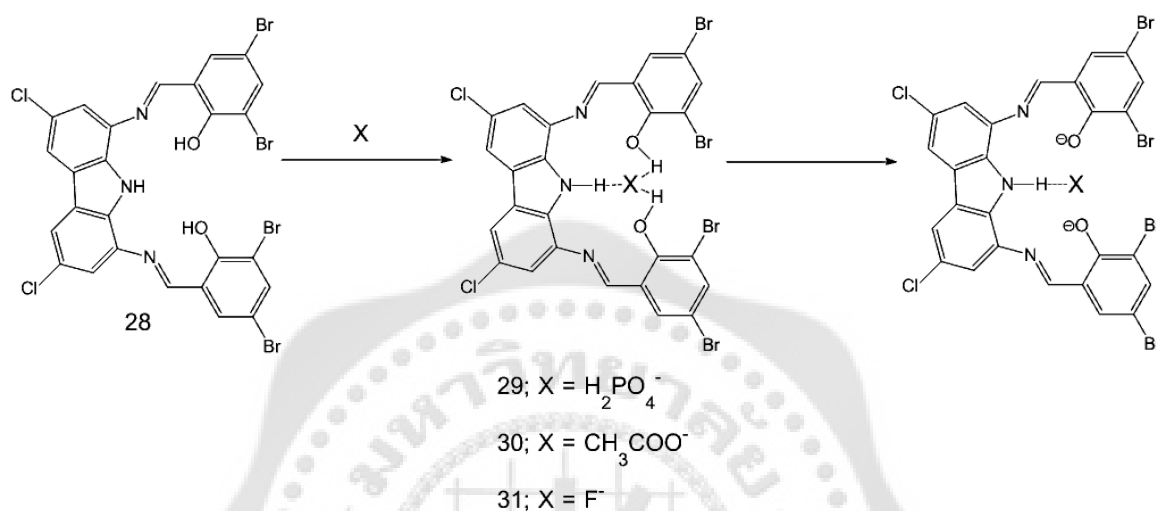
ในปี ค.ศ. 2011 ยองจุน และคณะ (Yongjun; et al. 2011: 973-977) ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์จำนวน 3 โมเลกุลสำหรับการตรวจวัดไอออนลบต่างๆ ได้แก่  $\text{F}^-$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   $\text{Cl}^-$   $\text{Br}^-$   $\text{I}^-$   $\text{ClO}_4^-$  และ  $\text{HSO}_4^-$  โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 15 โดยในโมเลกุลประกอบด้วยหมู่ เอมีนเป็นหน่วยตรวจวัดและมีหมู่แอนโทรน (anthrone) (25) 1,3- อินเดนไดโอน (1,3-indanedione) (26) และมาโลไนไนไตรล์ (malononitrile) (27) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ ผลการทดลองพบว่า โมเลกุลเซ็นเซอร์ (25) ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบจำเพาะเจาะจงกับฟลูออไรด์เท่านั้น ในขณะที่โมเลกุลเซ็นเซอร์ (26) และ (27) สามารถจับกับ  $\text{F}^-$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ได้ดีกว่าไอออนลบชนิดอื่นๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 15 สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนี้มีสีน้ำเงิน สีเหลืองเข้ม และสีเหลืองเข้ม ตามลำดับ โดยในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนั้นทำให้โปรตอนตำแหน่งหมู่เอมีนถูก deprotonate ทำให้เกิด Intramolecular charge transfer (ICT) ภายในโมเลกุล ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีของสารละลายเมื่อจับกับ  $\text{F}^-$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$



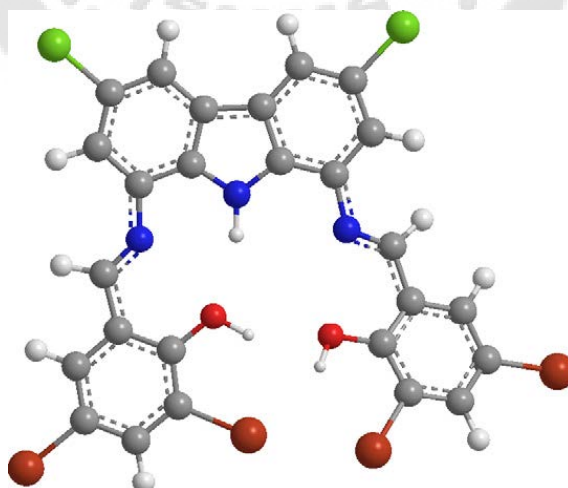
ภาพประกอบ 15 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (25, 26 และ 27) ที่มีหมู่เอมีนเป็นหน่วยตรวจวัด ไอออนลบ โดยมีหมู่แอนโทรน (anthrone) 1,3- อินเดนไดโอน (1,3-indanedione) และมาโลโนไนไตรล์ (malononitrile) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2012 ชูยฟาง และคณะ (Xuefang; et al. 2012: 37-42) ได้สังเคราะห์ โมเลกุล (28) ที่มีหมู่เอมีนเป็นหน่วยตรวจวัด และมีคาร์บาโซล (carbazole) เป็นหน่วยส่งสัญญาณ เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด  $H_2PO_4^-$   $CH_3COO^-$  และ  $F^-$  (29, 30 และ 31 ตามลำดับ) แสดงดังภาพประกอบ 16 จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิล เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าความสามารถในการจับกับไอออนลบเรียงตามลำดับได้ดังนี้  $H_2PO_4^- > CH_3COO^- > F^- \gg Cl^- \sim Br^- \sim I^-$  โดยอัตราส่วนจำนวนโมลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นกับ  $H_2PO_4^-$   $CH_3COO^-$  และ  $F^-$  เป็น 1:1 โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนี้มีสีส้ม เมื่อจับกับ  $H_2PO_4^-$   $CH_3COO^-$  และ  $F^-$  ตามลำดับ สีที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิด Intramolecular charge transfer (ICT) และมีค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์กับ  $H_2PO_4^-$   $CH_3COO^-$  และ  $F^-$  ซึ่งติดตามด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลเท่ากับ  $2.13 \times 10^4$   $1.79 \times 10^4$  และ  $1.08 \times 10^4$  ตามลำดับ และเมื่อใช้ข้อมูลจากเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ในการคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนพบว่าได้เท่ากับ  $2.02 \times 10^4$   $1.98 \times 10^4$  และ  $0.98 \times 10^4 M^{-1}$  ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจาก

การใช้เทคนิคดังกล่าวมีค่าไม่แตกต่างกัน นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังนำเทคนิคทางเคมีคอมพิวเตอร์มาใช้ในการคำนวณเพื่อหาลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (28) ที่มีความเสถียรมากที่สุดและเพื่อทำนายลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเมื่อจับกับไอออนลบโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/3-21G โปรแกรม Gaussian 03 ผลการคำนวณแสดงดังภาพประกอบ 17



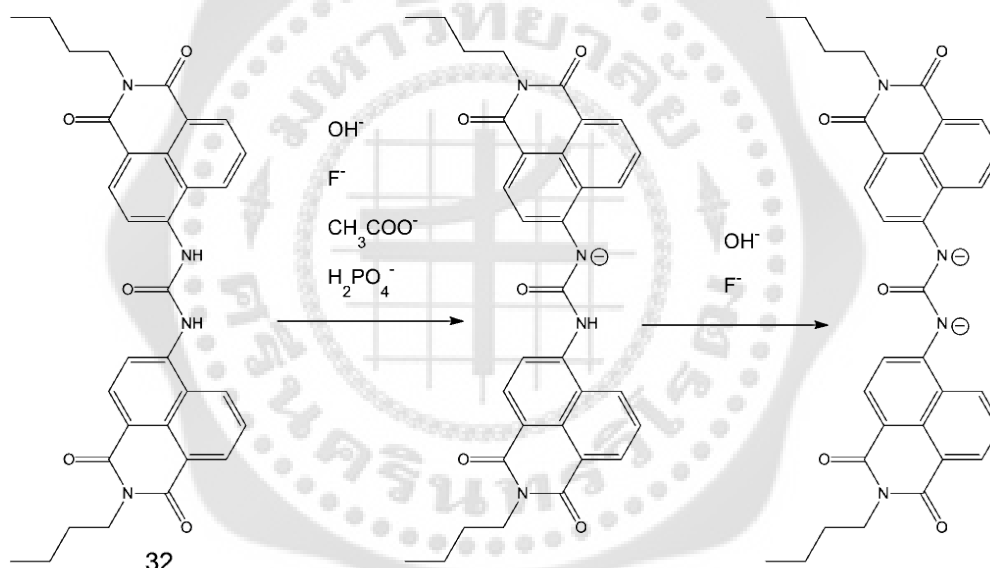
ภาพประกอบ 16 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล (28) กับไดไฮโดรเจนฟอสเฟต อะซิเตท และฟลูออไรด์ (29, 30 และ 31 ตามลำดับ)



ภาพประกอบ 17 การจำลองโครงสร้างโมเลกุลเซ็นเซอร์ (28) โดยใช้เทคนิคทางเคมีคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ

### 4.2.3 โมเลกุลที่มีหมู่ยูเรีย

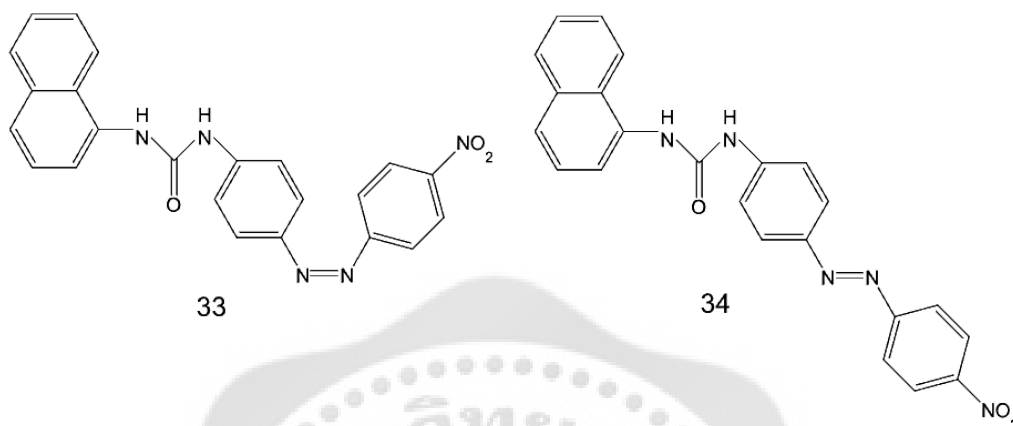
ในปี ค.ศ. 2005 เอสตาบัน-โกเมซ ฟับบริซซี และลิคเคลลี (Esteban-Gómez; Fabbrizzi; & Licchelli. 2005. 5717- 5720) ได้มีการออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุล (32) (ภาพประกอบ 18) ที่มีหน่วยตรวจวัดไอออนลบเป็นยูเรียและมีหน่วยส่งสัญญาณเป็นแนฟทาลีนและทำการศึกษาร่องรอยที่เพิ่มขึ้นโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าโมเลกุลชนิดนี้สามารถจับกับ  $\text{OH}^-$   $\text{F}^-$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  โดยสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เพิ่มขึ้นจะเปลี่ยนจากสีเหลืองไปเป็นสีแดงและเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำเงินเมื่อเติม  $\text{OH}^-$  และ  $\text{F}^-$  ลงไปเพิ่ม โดยในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนั้นจะทำให้โปรตอนตำแหน่งหมู่ยูเรียถูก deprotonate 1 ตำแหน่ง เมื่อเติม  $\text{OH}^-$   $\text{F}^-$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  และเกิดการ deprotonate 2 ตำแหน่ง เมื่อเติม  $\text{OH}^-$  และ  $\text{F}^-$  ดังแสดงในภาพประกอบ 18



ภาพประกอบ 18 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่ยูเรียเป็นหน่วยตรวจวัด (32) กับไฮดรอกไซด์ ฟลูออไรด์ อะซิเตท และไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

ในปี ค.ศ. 2011 แทนกาตุราย และคณะ (Thangadurai; et al. 2011: 6465-6469) ได้มีการออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุล (33 และ 34) ที่มีหน่วยตรวจวัดไอออนลบเป็นยูเรียและมีหมู่แนฟทาลีนเป็นหน่วยส่งสัญญาณ (ภาพประกอบ 19) เพื่อใช้ในการตรวจวัด  $\text{F}^-$   $\text{Cl}^-$   $\text{Br}^-$   $\text{I}^-$   $\text{NO}_3^-$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  และ  $\text{HSO}_4^-$  จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าโมเลกุลเซ็นเซอร์ (33) ไม่สามารถจับกับไอออนลบได้เลย แต่โมเลกุลเซ็นเซอร์ (34) สามารถจับกับ  $\text{F}^-$  และ  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  โดยสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เพิ่มขึ้นคือสี

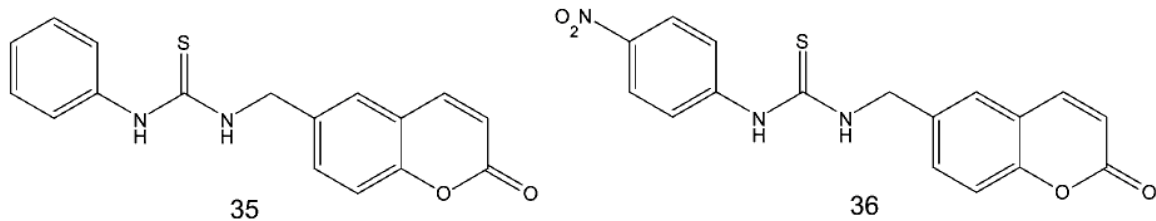
น้ำเงินและสีเขียว ตามลำดับ จากการหาอัตราส่วนสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ 1:1 ซึ่งอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นกับ  $F^-$  และ  $HP_2O_7^{3-}$  เป็นแบบพันธะไฮโดรเจน



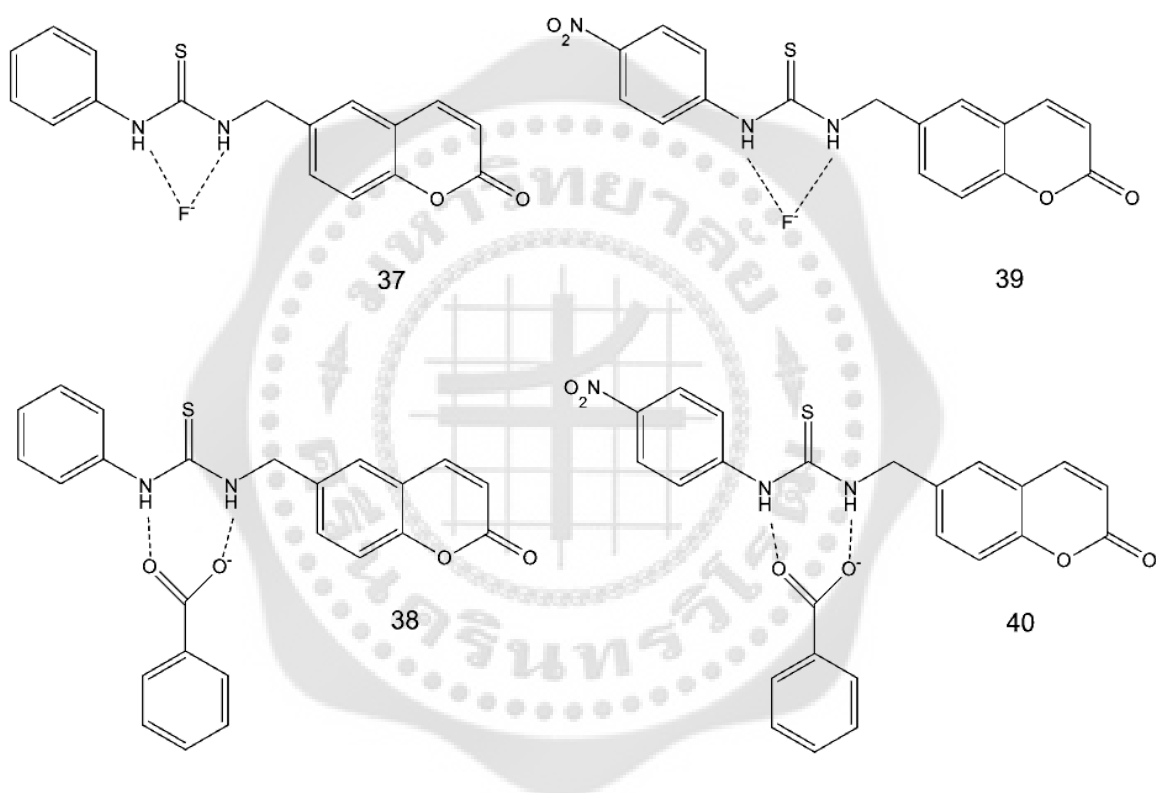
ภาพประกอบ 19 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (33 และ 34) ที่มีหน่วยตรวจวัดไอออนลบเป็นยูเรียและมีหมู่แทนพาทินเป็นหน่วยส่งสัญญาณ

#### 4.2.4 โมเลกุลที่มีหมู่ไทโอยูเรีย

ในปี ค.ศ. 2006 โกส และอัคริคาริ (Ghosh; & Adhikari. 2006: 8165-8169) ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ (35 และ 36) ที่มีหมู่ไทโอยูเรียเป็นหน่วยตรวจวัดและมีหมู่คูมารินเป็นหน่วยส่งสัญญาณ (ภาพประกอบ 20) เพื่อใช้ในการตรวจวัดฟลูออไรด์และเบนโซเอท โดยพบว่าโมเลกุลทั้ง 2 ชนิดสามารถจับกับฟลูออไรด์และเบนโซเอท (37, 38, 39, และ 40) ได้แสดงถึงภาพประกอบ 21 โดยสีของสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุลทั้ง 2 ชนิดที่เกิดขึ้นคือสีน้ำตาลและสีเขียว เมื่อเติม  $F^-$  และ  $C_6H_5COO^-$  ตามลำดับ และพบว่าโมเลกุลทั้ง 2 ชนิดนี้มีค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $F^-$  และ  $C_6H_5COO^-$  เท่ากับ  $2.26 \times 10^3$  และ  $1.04 \times 10^4 M^{-1}$  สำหรับโมเลกุลเซ็นเซอร์ (35) และเท่ากับ  $5.7 \times 10^3$  และ  $2.02 \times 10^4 M^{-1}$  สำหรับโมเลกุลเซ็นเซอร์ (36) จะเห็นได้ว่าค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (36) มีค่าสูงกว่าโมเลกุล (35) เนื่องจากภายในโมเลกุล (36) มีหมู่ไนโตรเจนในโมเลกุล จึงส่งผลให้หมู่ไทโอยูเรียมีความเป็นบวกรวมมากขึ้น การเกิดอันตรกิริยากับ  $F^-$  และ  $C_6H_5COO^-$  จึงเกิดได้ดีนั่นเอง



ภาพประกอบ 20 โครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (35 และ 36) ที่มีหน่วยตรวจวัดไอออนลบเป็นไทโอยูเรียและมีหมู่ควารินเป็นหน่วยส่งสัญญาณ



ภาพประกอบ 21 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่ไทโอยูเรียเป็นหน่วยตรวจวัด (35 และ 36) กับ ฟลูออไรด์ และอะซิเตท (37, 38, 39 และ 40 ตามลำดับ)

### บทที่ 3

## วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

1. เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย
2. การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซตามลำดับ
3. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
4. การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
5. การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
6. การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
7. การประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 สำหรับการตรวจวัดไอออนลบในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้มสายชู

### 1. เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

#### 1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ รุ่น AVANCE 300 FT จากบริษัท Bruker โดยใช้ที่ความถี่ 300 MHz สำหรับ  $^1\text{H}$  NMR และ 75 MHz สำหรับ  $^{13}\text{C}$  NMR
- เครื่องยูวี วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ รุ่น UV-2401PC จากบริษัท Shimadzu
- เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น Daltonics (micro TOF) จากบริษัท Bruker
- เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น NewClassic MF จากบริษัท Mettler Toledo
- เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน รุ่น R114 จากบริษัท BÜCHI

## 1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- เตตระบิวทิลแอมโมเนียม คลอไรด์ จากบริษัท Acros Organics
- เตตระบิวทิลแอมโมเนียม ฟลูออไรด์ จากบริษัท Aldrich
- เตตระบิวทิลแอมโมเนียม ฟอสเฟต จากบริษัท Acros Organics
- เตตระบิวทิลแอมโมเนียม อะซิเตท จากบริษัท Aldrich
- เตตระบิวทิลแอมโมเนียม ไอโอไดด์ จากบริษัท Acros Organics
- กรดไฮโดรคลอริก จากบริษัท Merck
- ซาลิซิลลัลดีไฮด์ จากบริษัท Acros Organics
- โซเดียมคาร์บอเนตแอนไฮดรัส จากบริษัท Qrec
- โซเดียมไนไตรท์ จากบริษัท Carlo Erba
- ไดคลอโรมีเทน จากบริษัท Lab Scan
- ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ จากบริษัท Fisher
- พารา-ไนโตรอะนิลีน จากบริษัท Himedia
- เมทานอล จากบริษัท Lab Scan
- อะซิโตนไนไตรล์ จากบริษัท Merck
- อะนิลีน จากบริษัท Panreac Sintesis
- 2-อะมิโนฟีนอล จากบริษัท Aldrich

## 2. การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ ตามลำดับ

ปฏิบัติการการสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 และ L2 ทั้ง 2 โมเลกุล แสดงดังภาพประกอบ 22 โดยมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังนี้ (Jie Shao. 2010: 272-276)

2.1 การสังเคราะห์ 5-phenylimine-2-hydroxybenzadehyde และ 5-(4-nitrophenyl imine)-2-hydroxybenzadehyde เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ตามลำดับ

2.1.1 นำอะนิลีน (2) สำหรับโมเลกุล L1 หรือพารา-ไนโตรอะนิลีน (3) สำหรับโมเลกุล L2 0.025 โมล มาละลายในน้ำกลั่นเล็กน้อย จากนั้นนำไปกวนที่อุณหภูมิ 0-5 องศาเซลเซียส

2.1.2 หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ปริมาตร 3 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ พร้อมกับกวนสารละลายตลอดเวลา

2.1.3 เติมสารละลายโซเดียมไนไตรท์เข้มข้นร้อยละ 20 โดยมวล ปริมาตร 10 มิลลิลิตร

2.1.4 กวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนกระทั่งได้สารละลาย เปลี่ยนเป็นสีเหลือง

2.1.5 เตรียมสารละลายผสมระหว่างซาลิซิลลิคไฮดริส (1) 0.025 โมล กับโซเดียมคาร์บอเนต 0.085 โมล ในน้ำกลั่นปริมาตร 75 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปหยดลงในสารละลายข้อ 2.1.4 ที่ลดน้อยจนหมดภายในระยะเวลาไม่เกิน 1 ชั่วโมง ทำการกวนสารละลายเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

2.1.6 กรองตะกอนที่เกิดขึ้นแล้วทำให้แห้ง จากนั้นทำตะกอนให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกด้วยเมทานอล

2.1.7 ส่วนของสารละลายที่เหลือจากการกรองมาระเหยตัวทำละลายจนเหลือเพียงเล็กน้อยด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน กรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้ง จากนั้นทำตะกอนให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกด้วยเมทานอล

2.1.8 รวมตะกอนที่ได้ในข้อ 2.1.6 และ 2.1.7 และเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

2.1.9 พิสูจน์โครงสร้างของสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้ (4-5) โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

## 2.2 การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซ และพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ ตามลำดับ

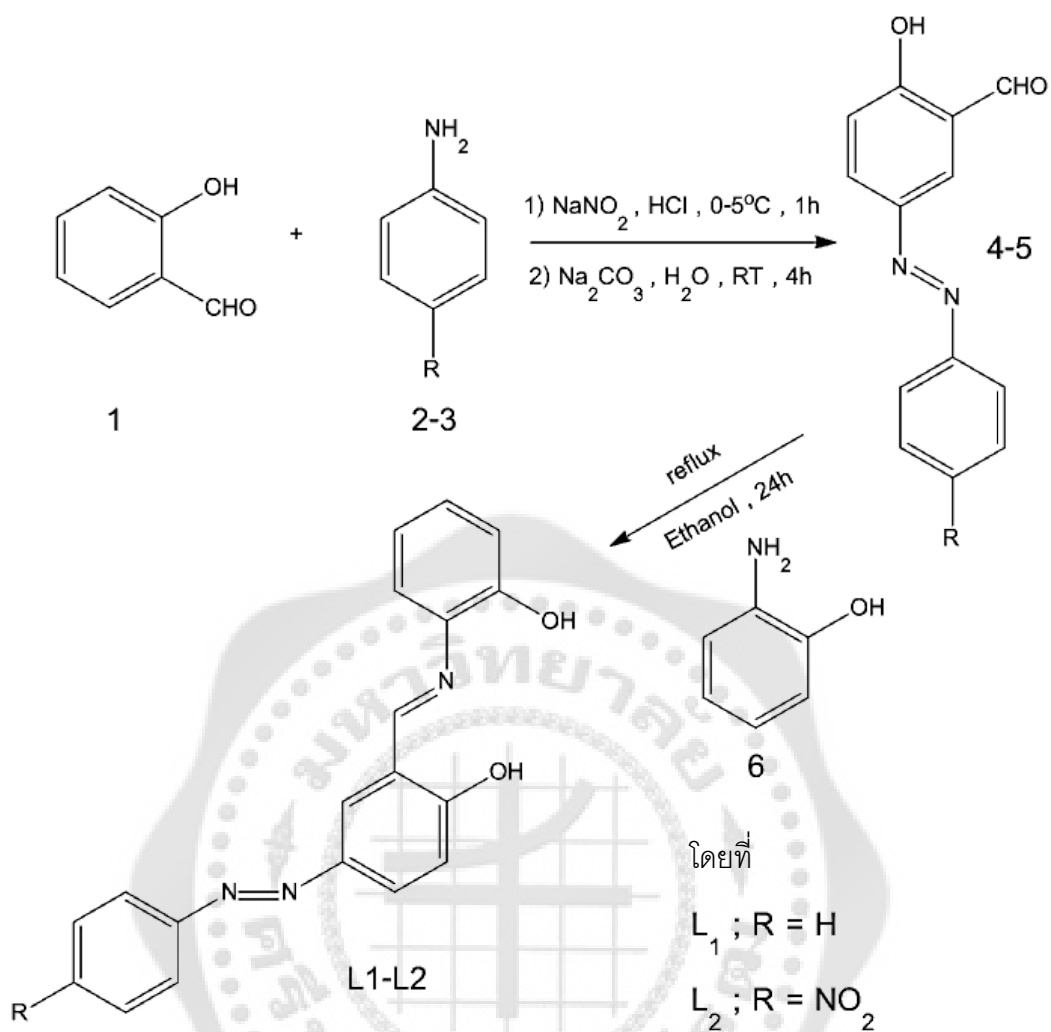
2.2.1 นำสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้ 0.005 โมล ผสมกับ 2-ไฮดรอกซีอะนิลีน (6) 0.005 โมล ในเอทานอลปริมาตร 40 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกลั่นไหลกลับ (reflux) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.2.2 กรองตะกอนและทำให้แห้ง จากนั้นทำตะกอนให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกด้วยเอทานอล

2.2.3 นำส่วนของสารละลายที่เหลือจากการกรองมาระเหยตัวทำละลายจนเหลือเพียงเล็กน้อยด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน กรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้ง จากนั้นทำตะกอนให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกด้วยเอทานอล

2.2.4 รวมตะกอนที่ได้ในข้อ 2.2.2 และ 2.2.3 และเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

2.2.5 พิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ (L1-L2) โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และแมสสเปกโทรเมทรี



ภาพประกอบ 22 แผนภาพการสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2

### 3. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบ โดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

3.1 เตรียมสารละลายผสมระหว่าง L1 ที่สังเคราะห์ได้ความเข้มข้น 0.025 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร และสารละลายฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.50 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร โดยใช้ตัวทำละลายคือ อะซิโตนไนไตรล์

3.2 นำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 800 นาโนเมตร และบันทึกสเปกตรัมที่ได้

3.3 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลายฟลูออไรด์เป็นสารละลายไอออนลบชนิดอื่น ได้แก่ Cl<sup>-</sup> I<sup>-</sup> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> และ H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>

3.4 เปรียบเทียบข้อมูลจากสเปกตรัมที่ได้เมื่อใช้ไอออนลบชนิดต่างๆ

3.5 ทำการทดลองข้อ 3.1-3.4 ซ้ำ โดยเปลี่ยนจากสารละลาย L1 เป็นสารละลาย L2

#### 4. การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

4.1 เตรียมสารละลายผสมระหว่าง L1 ที่สังเคราะห์ได้ และสารละลายฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.10 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ ในอัตราส่วนจำนวนโมลต่างๆ โดยให้จำนวนโมลรวมของแต่ละสารละลายผสมเท่ากับ  $4 \times 10^{-4}$  มิลลิโมล

4.2 นำสารละลายผสมแต่ละอัตราส่วนไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 468.5 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่สารประกอบเชิงซ้อนมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด

4.3 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลายฟลูออไรด์เป็นสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

4.4 สร้างกราฟระหว่างเศษส่วนโมลของโมเลกุล L1 กับค่าการดูดกลืนแสง เพื่อหาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแต่ละไอออนลบ

4.5 ทำการทดลองข้อ 4.1-4.4 ซ้ำ โดยเปลี่ยนจากโมเลกุล L1 เป็นโมเลกุล L2 และตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

#### 5. การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

##### 5.1 การไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

5.1.1 นำสารละลาย L1 ที่สังเคราะห์ได้ความเข้มข้น 10.0 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์- $d_6$  ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร มาบันทึก  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัม และค่า chemical shift ของหมู่ไฮดรอกซิล (OH)

5.1.2 เติมสารละลายฟลูออไรด์ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์- $d_6$  ปริมาตรครั้งละ 10 ไมโครลิตร โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของ  $\text{F}^-$  ต่อ L1 อยู่ในช่วง 0.0-1.0 เท่า บันทึก  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมและค่า chemical shift ของหมู่ไฮดรอกซิล ในแต่ละอัตราส่วนจำนวนโมล

5.1.3 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลายฟลูออไรด์เป็นสารละลาย  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

5.1.4 เปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเมื่อใช้ไอออนลบชนิดต่างๆ

5.1.5 ทำการทดลองข้อ 5.1.1-5.1.4 ซ้ำ โดยเปลี่ยนจากโมเลกุล L1 เป็นโมเลกุล L2

## 5.2 การไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

5.2.1 เตรียมสารละลาย L1 ที่สังเคราะห์ได้ความเข้มข้น 0.025 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 3.0 มิลลิลิตร ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์

5.2.2 เติมสารละลายฟลูออไรด์ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ปริมาตรครั้งละ 10 ไมโครลิตร โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของ  $F^-$  ต่อ L1 อยู่ในช่วง 0.0 ถึง 12.0 เท่า

5.2.3 บันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 800 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 468.5 นาโนเมตร ที่แต่ละอัตราส่วนโมล

5.2.4 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลายฟลูออไรด์เป็นสารละลาย  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของไอออนลบต่อ L1 อยู่ในช่วง 0.0 ถึง 10 เท่า และ 0.0 ถึง 6.0 เท่า ตามลำดับ

5.2.5 ทำการทดลองข้อ 5.2.1-5.2.4 ซ้ำ โดยเปลี่ยนจากโมเลกุล L1 เป็นโมเลกุล L2 และตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

5.2.6 นำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนลบแต่ละชนิดด้วยวิธี nonlinear least-square curve-fitting (Zimmermann-Dimer; & Machado. 2009: 187-195) โดยใช้โปรแกรม *Mathematica*

## 6. การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

การศึกษาโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 และ L2 และโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 และ L2 กับไอออนลบ 3 ชนิด ได้แก่  $F^-$ ,  $H_2PO_4^-$  และ  $CH_3COO^-$  ใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p) ด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ซึ่งทำงานบนระบบปฏิบัติการลินุกซ์ เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและการเกิดอันตรกิริยาที่เหมาะสมระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์กับไอออนลบแต่ละชนิด โดยการคำนวณค่าพลังงานของโครงสร้างโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ออกแบบขึ้นและพลังงานของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบแต่ละชนิดได้จากการคำนวณ (David. 2010: online) ดังสมการ (1)

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (1)$$

เมื่อ	$\Delta E(AB)$	คือ พลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล A กับ B
	$E(AB)$	คือ พลังงานของโครงสร้างของโมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยา A และ B
	$E(A)$	คือ พลังงานของโมเลกุล A
	$E(B)$	คือ พลังงานของโมเลกุล B

โดยมีรายละเอียดของการศึกษาเป็นดังนี้

6.1 ศึกษาโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดและพลังงานในการเกิดของโมเลกุล L1 และ L2 ( $E(A)$ ) โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p)

6.2 ศึกษาโครงสร้างและพลังงานในการเกิดของไอออนลบชนิดต่างๆ ( $E(B)$ ) ได้แก่  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p)

6.3 ศึกษาโครงสร้างและพลังงานของโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างของโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบแต่ละชนิด ( $E(AB)$ ) ได้แก่  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-31G (d,p)

6.4 คำนวณพลังงานในการจับกันที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบแต่ละชนิด ( $\Delta E_{\text{binding}}; \Delta E(AB)$ ) โดยใช้สมการ (1)

6.5 บันทึกค่าที่คำนวณได้ และเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้ระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบแต่ละชนิด

## 7. การประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 สำหรับการตรวจวัดไอออนลบในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้วม

7.1 การวิเคราะห์ฟลูออไรด์ในน้ำยาบ้วนปากโดยใช้วิธีการเปรียบเทียบสีด้วยตาเปล่า

7.1.1 เตรียมตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก โดยการนำตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก (จำนวน 2 ตัวอย่าง) ปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร มากรองผ่านแผ่นกรองที่มีรูพรุนขนาด 0.2 ไมครอน จากนั้นนำไปให้ความร้อนเพื่อระเหยน้ำออกจนแห้งเป็นระยะเวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมอะซิโตนไทรคลอไรด์ลงไปปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร

7.1.2 เตรียมสารละลาย L2 ความเข้มข้น 350 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างอะซิโตนไทรคลอไรด์และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 70 ต่อ 30 โดยปริมาตร

7.1.3 เตรียมสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้วนำมาเจือจางให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 25.0 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้อะซิโตนไนไตรล์เป็นตัวทำละลาย

7.1.4 หยดสารละลาย L2 ลงในไมโครเพลทจำนวน 10 หลุม หลุมละ 20 ไมโครลิตร

7.1.5 หยดสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์แต่ละความเข้มข้นปริมาตร 20 ไมโครลิตร ลงในไมโครเพลท ข้อ 7.1.4 แต่ละหลุม สังเกตสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น

7.1.6 หยดสารละลายตัวอย่างแต่ละตัวอย่างปริมาตร 20 ไมโครลิตร ลงในไมโครเพลท ข้อ 7.1.4 แต่ละหลุม

7.1.7 สังเกตสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก เปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์

## 7.2 การวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี

7.2.1 เตรียมตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก โดยการนำตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก (จำนวน 2 ตัวอย่าง) ปริมาตร 2.00 มิลลิลิตร มาเจือจางแล้วปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร ด้วย น้ำกลั่น จากนั้นนำตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากเจือจางปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร มากรองผ่านแผ่นกรองที่มีรูพรุนขนาด 0.2 ไมครอน ก่อนที่จะนำไปให้ความร้อนเพื่อระเหยน้ำออกจนแห้ง อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 15 นาที จากนั้นเติมอะซิโตนไนไตรล์ลงไปปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร

7.2.2 เตรียมสารละลาย L2 ความเข้มข้น 1800 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างอะซิโตนไนไตรล์และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 70 ต่อ 30 โดยปริมาตร แล้วนำไปเจือจางเป็นความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร ด้วยตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์

7.2.3 เตรียมสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้วนำมาเจือจางให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 1.00 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์

7.2.4 ผสมสารละลายของ L2 ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 3.00 มิลลิลิตร กับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์แต่ละความเข้มข้น ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร นำสารละลายผสมที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

7.2.5 สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของฟลูออไรด์ และค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

7.2.6 ผสมสารละลาย L2 ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 3.00 มิลลิลิตร กับ สารละลายตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

7.2.7 คำนวณปริมาณฟลูออไรด์ในตัวอย่างโดยการเทียบกับกราฟมาตรฐาน

7.2.8 คำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (3SD) (Limit of detection) โดยใช้ข้อมูล จากกราฟมาตรฐาน (Miller, N; & Miller, C. 2005. 123)

### 7.3 การวิเคราะห์อะซิเตทในน้ำส้มสายชูโดยใช้วิธีการเปรียบเทียบสีด้วยตาเปล่า

7.3.1 เตรียมตัวอย่างน้ำส้มสายชู โดยการนำตัวอย่างน้ำส้มสายชู (จำนวน 2 ตัวอย่าง) ปริมาตร 0.40 มิลลิลิตร มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100.0 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวอย่างน้ำส้มสายชูเจือจางปริมาตรที่ได้ 0.10 มิลลิลิตร มาให้ความร้อนเป็นระยะเวลา 10 นาที เพื่อระเหยน้ำออกจนแห้งที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส แล้วเติมอะซิโตนไทรโอล ลงไป ปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร

7.3.2 เตรียมสารละลาย L2 ความเข้มข้น 350 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างอะซิโตนไทรโอลและไดเมทิลซัลฟอกไซด์ในอัตราส่วน ร้อยละ 70 ต่อ 30 โดยปริมาตร

7.3.3 เตรียมสารละลายมาตรฐานอะซิเตทความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้ว นำมาเจือจางให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 120 ถึง 280 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวทำละลายอะซิโตนไทรโอล

7.3.4 หยดสารละลาย L2 ลงในไมโครเพลทจำนวน 8 หลุม หลุมละ 20 ไมโครลิตร

7.3.5 หยดสารละลายมาตรฐานอะซิเตทแต่ละความเข้มข้นปริมาตร 20 ไมโครลิตร ลงใน ไมโครเพลทข้อ 7.3.4 แต่ละหลุม พร้อมทั้งสังเกตสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น

7.3.6 หยดสารละลายตัวอย่างแต่ละตัวอย่างปริมาตร 20 ไมโครลิตร ลงในไมโครเพลท ข้อ 7.3.4 แต่ละหลุม

7.3.7 สังเกตสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นของตัวอย่างน้ำส้มสายชูเปรียบเทียบกับ สารละลายมาตรฐานอะซิเตท

### 7.4 การวิเคราะห์ปริมาณอะซิเตทในตัวอย่างน้ำส้มสายชูโดยใช้เทคนิค วิสเปกโทรสโกปี

7.4.1 เตรียมตัวอย่างน้ำส้มสายชู โดยการนำตัวอย่างน้ำส้มสายชู (จำนวน 2 ตัวอย่าง) ปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100.0 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวอย่างน้ำส้มสายชูเจือจางตัวอย่างละ 0.50 มิลลิลิตร มาให้ความร้อนเพื่อระเหย

น้ำออกจนแห้งที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 15 นาที จากนั้นเติมอะซิโตนไตรคลอไรด์ลงไป ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร

7.4.2 เตรียมสารละลาย L2 ความเข้มข้น 1800 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างอะซิโตนไตรคลอไรด์และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 70 ต่อ 30 โดยปริมาตร แล้วนำไปเจือจางเป็นความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร ด้วยตัวทำละลายอะซิโตนไตรคลอไรด์

7.4.3 เตรียมสารละลายมาตรฐานอะซิเตทความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้วนำมาเจือจางให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 1.00 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวทำละลายอะซิโตนไตรคลอไรด์

7.4.4 ผสมสารละลาย L2 ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 3.00 มิลลิลิตร กับสารละลายมาตรฐานอะซิเตทแต่ละความเข้มข้น ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร นำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

7.4.5 สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของอะซิเตทและค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

7.4.6 ผสมสารละลาย L2 ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 3.00 มิลลิลิตร กับสารละลายตัวอย่างน้ำส้มสายชู ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

7.4.7 คำนวณปริมาณอะซิเตทในตัวอย่างโดยการเทียบกับกราฟมาตรฐาน

7.4.8 คำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (3SD) (Limit of detection) โดยใช้ข้อมูลจากกราฟมาตรฐาน (Miller, N; & Miller, C. 2005. 123)

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

1. การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ ตามลำดับ
2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
3. การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
4. การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
5. การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
6. การประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 สำหรับการตรวจวัดไอออนลบในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้มสายชู

#### 1. การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซและพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ ตามลำดับ

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 และ L2 ทั้ง 2 โมเลกุล (ภาพประกอบ 22) สามารถสังเคราะห์ได้ใน 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ 5-phenylimine-2-hydroxybenzadehyde และ 5-(4-nitrophenylimine)-2-hydroxybenzadehyde จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง ซาลิซิลัลดีไฮด์ กับ อะนิลีน หรือ พารา-ไนโตรอะนิลีน ตามลำดับ และขั้นตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 และ L2 จากการทำปฏิกิริยา coupling ระหว่าง 5-phenylimine-2-hydroxybenzadehyde (สำหรับ L1) หรือ 5-(4-nitrophenylimine)-2-hydroxybenzadehyde (สำหรับ L2) กับ 2-ไฮดรอกซีอะนิลีน ตามลำดับ

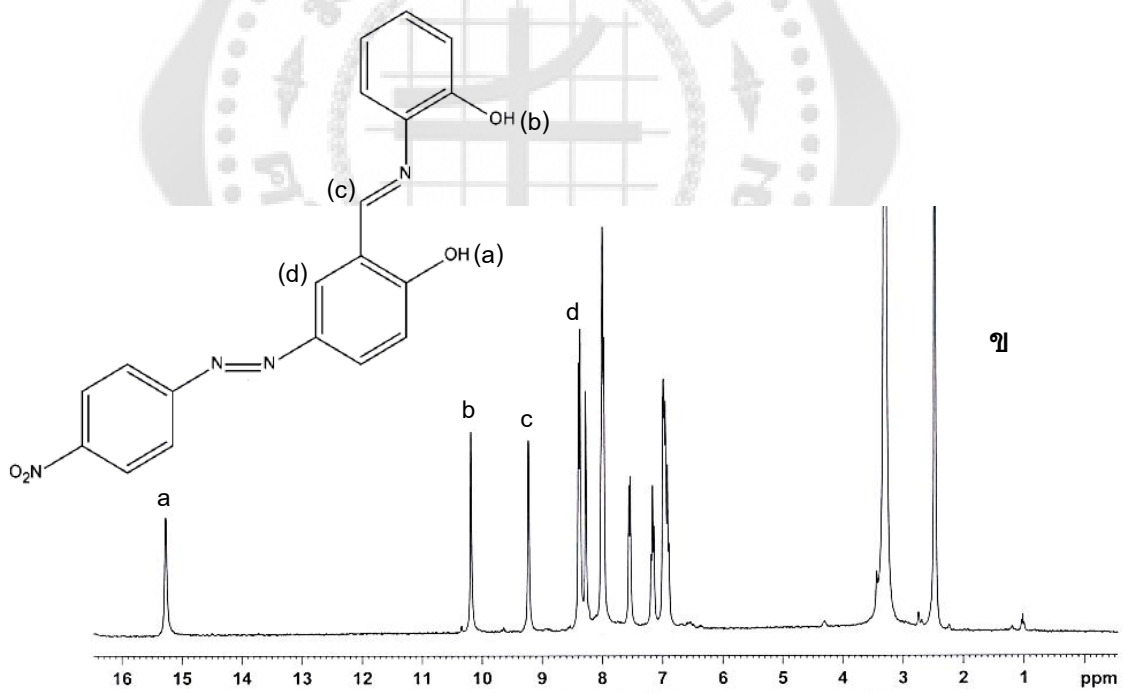
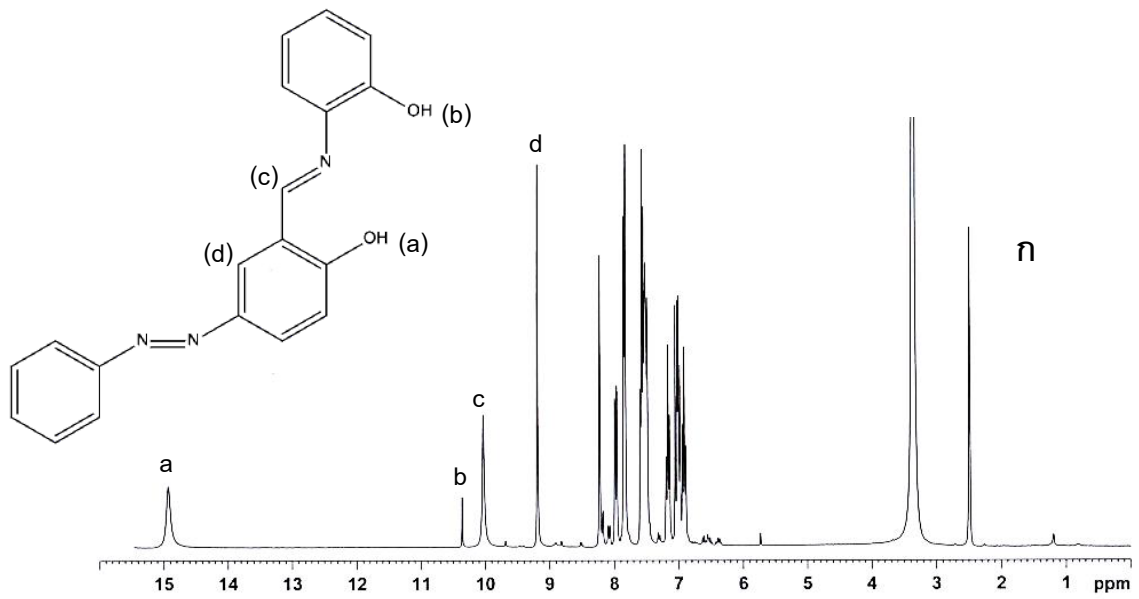
1.1 การสังเคราะห์ 5-phenylimine-2-hydroxybenzadehyde และ 5-(4-nitrophenyl imine)-2-hydroxybenzadehyde เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ตามลำดับ

เมื่อนำสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้มาพิสูจน์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าโครงสร้างของ 5-phenylimine-2-hydroxybenzadehyde มี Yield: 76.81%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.48-7.55 (dd, 3H, ArH), 7.89-7.91 (d, 2H, ArH), 7.12-8.17 (d, 2H, ArH), 8.21 (s, 1H, ArH), 10.03 (s, 1H, OH), 11.33 (s, 1H, CHO). และข้อมูลโครงสร้างของ 5-(4-nitrophenylimine)-2-hydroxy benzadehyde พบว่ามี Yield: 77.40%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.13-8.22 (d, 2H, ArH), 8.27 (s, 1H, ArH), 8.00-8.39 (d, 4H, ArH), 10.04 (s, 1H, OH), 11.45 (s, 1H, CHO).

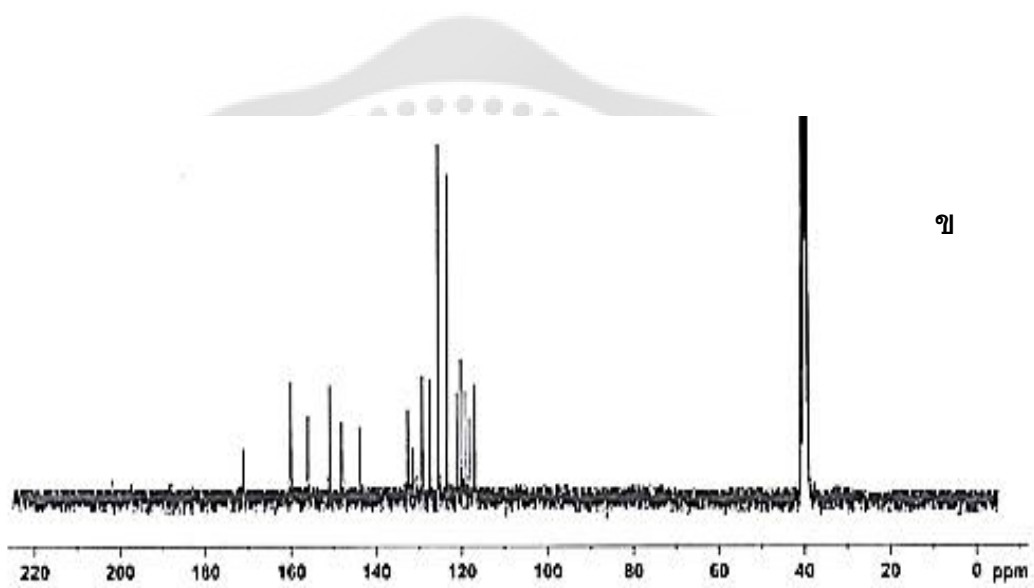
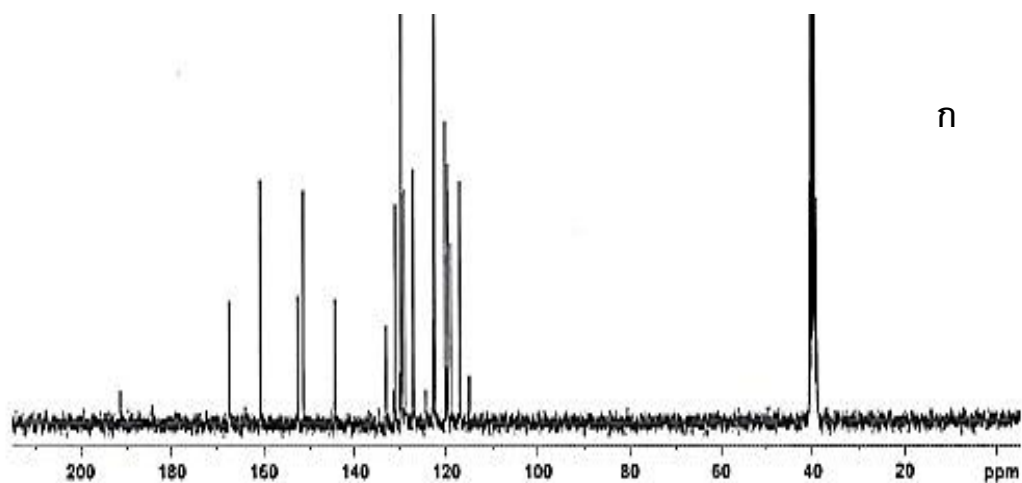
1.2 การสังเคราะห์โมเลกุล L1 และ L2 ที่มีหมู่แทนที่คือ ฟีนิลเอโซ และพารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ ตามลำดับ

โมเลกุล L1 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะตะกอนสีเหลืองอ่อน เมื่อนำมาพิสูจน์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และแมสสเปกโทรเมทรี พบว่ามี Yield: 73.88%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 6.92-7.17 (m, 4H, ArH), 7.57 (d, 1H, ArH), 7.52-7.99 (m, 5H, ArH), 8.23 (d, 1H, ArH), 9.19 (s, 1H, ArH), 10.03 (s, 1H, CH), 10.36 (s, 1H, OH), 14.93 (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 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, 191.28. LRMS-TOF:  $m/z$  318.2  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (คำนวณสำหรับ  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  : 317.34 g/mol)

สำหรับโมเลกุล L2 เป็นตะกอนสีส้ม ผลการพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และแมสสเปกโทรเมทรี พบว่ามี Yield: 77.10%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 6.89-6.98 (m, 4H, ArH), 7.16 (d, 1H, ArH), 7.53 (d, 1H, ArH), 8.27 (d, 1H, ArH), 7.97-8.39 (d, 4H, ArH), 9.23 (s, 1H, CH), 10.18 (s, 1H, OH), 15.28 (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 117.03, 118.35, 119.34, 120.28, 121.16, 123.42, 123.73, 125.54, 127.56, 129.27, 131.51, 132.66, 143.89, 148.19, 150.98, 156.07, 160.12, 171.17, 190.79. LRMS-TOF:  $m/z$  363.3  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (คำนวณสำหรับ  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  : 362.34 g/mol) ลักษณะสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$  ของโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด แสดงดังภาพประกอบ 23 และ 24 ตามลำดับ จากผลการพิสูจน์โครงสร้างของโมเลกุลทั้ง 2 ชนิด พบว่าให้ผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างของสาร



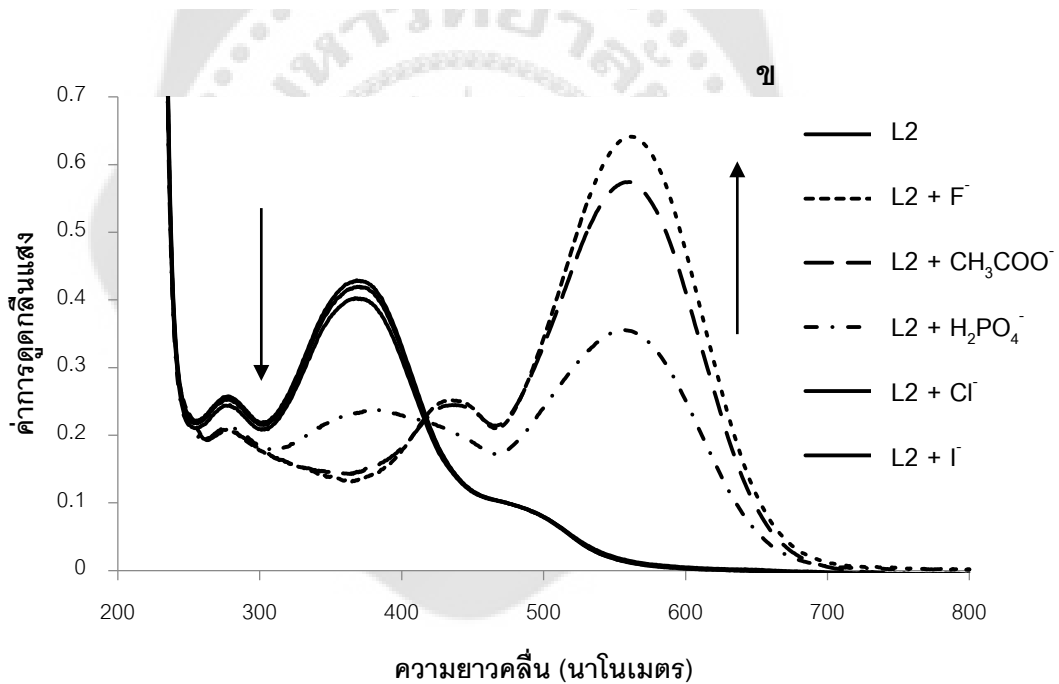
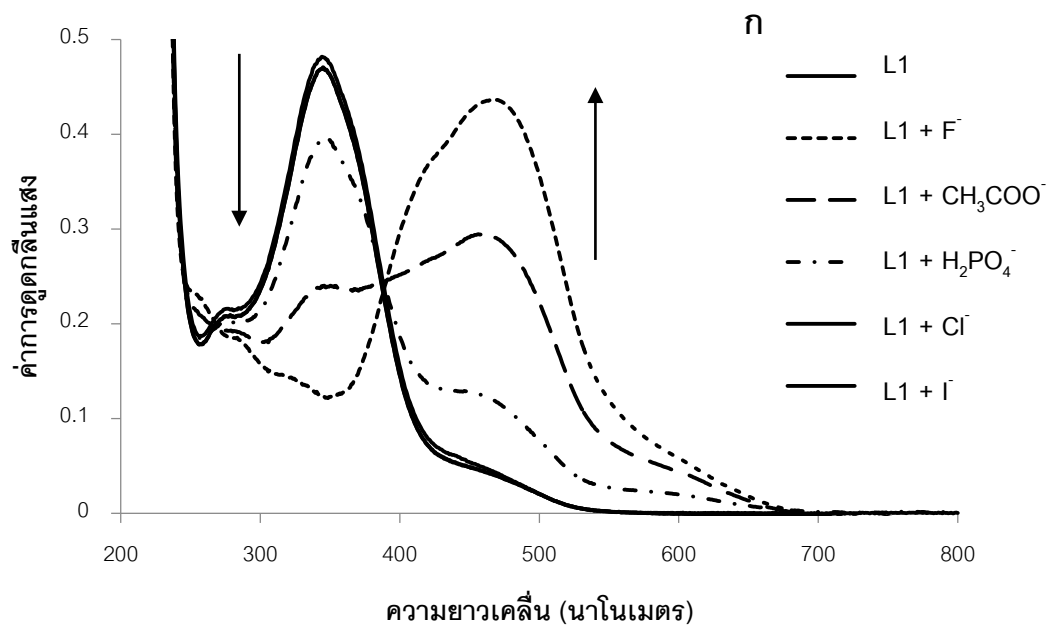
ภาพประกอบ 23 ลักษณะสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของโมเลกุล L1 (ก) และ L2 (ข)



ภาพประกอบ 24 ลักษณะสเปกตรัม  $^{13}\text{C-NMR}$  ของโมเลกุล L1 (ก) และ L2 (ข)

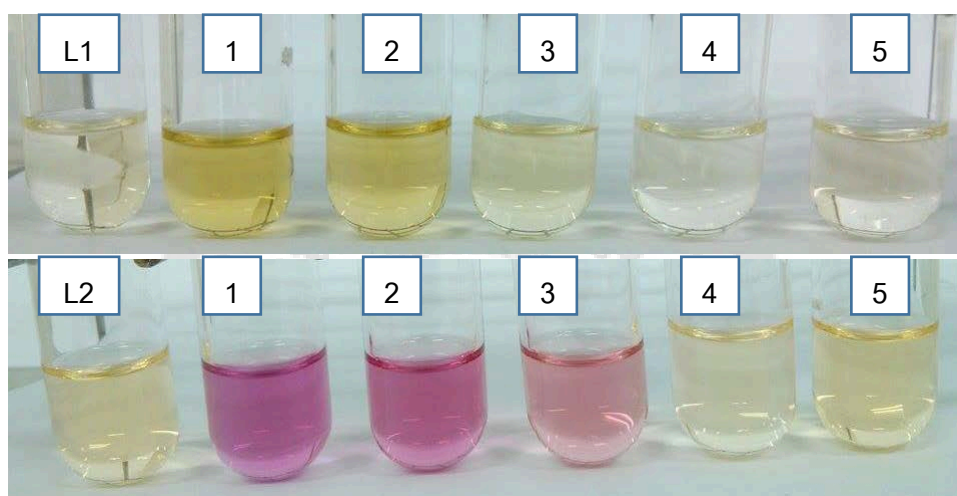
## 2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบ โดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

ผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของอนุพันธ์อิมีน-ฟีนอลทั้ง 2 โมเลกุลคือ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-phenyldiazenylphenol (L1) และ 2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) ในการเลือกจับกับไอออนลบชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบ 25 พบว่าความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของโมเลกุล L1 และ L2 อีสระเท่ากับ 344.0 และ 367.0 นาโนเมตร ตามลำดับ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์ ซึ่งสอดคล้องกับการทรานซิชันของอิเล็กตรอนแบบ  $\pi$ - $\pi^*$  ของหมู่โครโมฟอร์ และเมื่อเติมไอออนลบชนิดต่างๆ ลงในตัวตรวจจับ L1 และ L2 อีสระผลการทดลองพบว่าสเปกตรัมเกิด bathochromic shift โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 344.0 และ 367.0 นาโนเมตรมีค่าลดลง และเกิดพีคใหม่ที่ความยาวคลื่น 468.5 (สำหรับโมเลกุล L1) และ 561.0 นาโนเมตร (สำหรับโมเลกุล L2) เมื่อเติม  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ในขณะที่การเติม  $Cl^-$  และ  $I^-$  ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าตัวตรวจจับ L1 และ L2 สามารถเลือกจับกับไอออนลบที่มีความแรงของเบสที่แรง ได้แก่  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  แต่ไม่เลือกจับกับไอออนลบที่เป็นเบสที่อ่อน ( $Cl^-$  และ  $I^-$ ) ผลจากสเปกตรัมในภาพประกอบ 25 เห็นได้อย่างชัดเจนว่าสเปกตรัมของ  $F^-$  เกิดการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด แสดงถึงความสามารถของโมเลกุล L1 และ L2 ในการเลือกจับกับไอออนลบที่มีรูปร่างทรงกลมมากกว่าสามเหลี่ยมแบนราบ ( $CH_3COO^-$ ) และทรงสี่หน้า ( $H_2PO_4^-$ ) โดยการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมที่เกิดขึ้นนี้เป็นผลมาจากการเกิด Intramolecular charge transfer (ICT) (Jie; Hai; & Huakuan. 2008. 273- 277; Hijji; et al. 2009: 297-302; Yongjun; et al. 2011: 973-977; Xuefang; et al. 2012: 37-42; Rezaeian; & Khanmohammadi. 2014: 31-37)



ภาพประกอบ 25 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวตรวจจับอนุพันธ์อิมิน-ฟีนอลอิสระ (0.025 มิลลิโมลาร์) และสารประกอบเชิงซ้อนไฮออนลบชนิดต่างๆ ได้แก่ F<sup>-</sup> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> Cl<sup>-</sup> และ I<sup>-</sup> ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ (10 mol equiv) ในตัวทำละลายอะซิโตนไทรอิล เมื่อใช้โมเลกุล L1 (ก) และ L2 (ข)

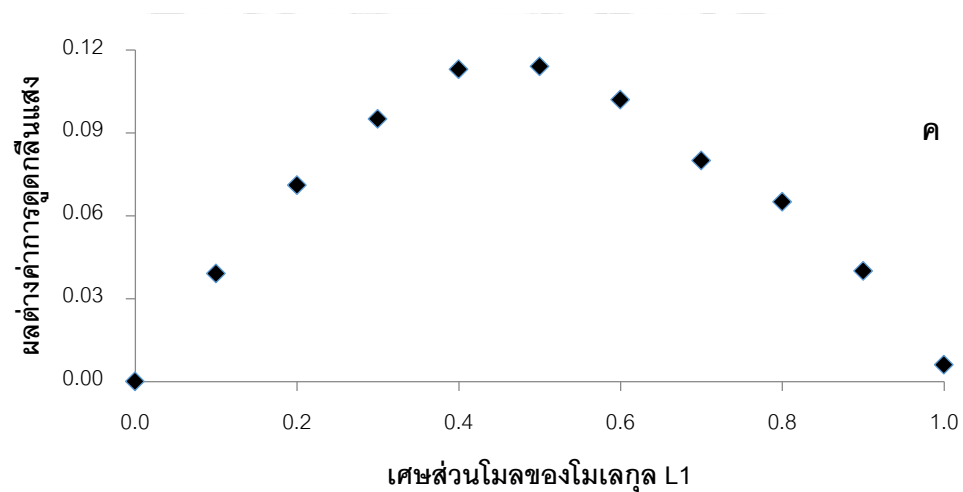
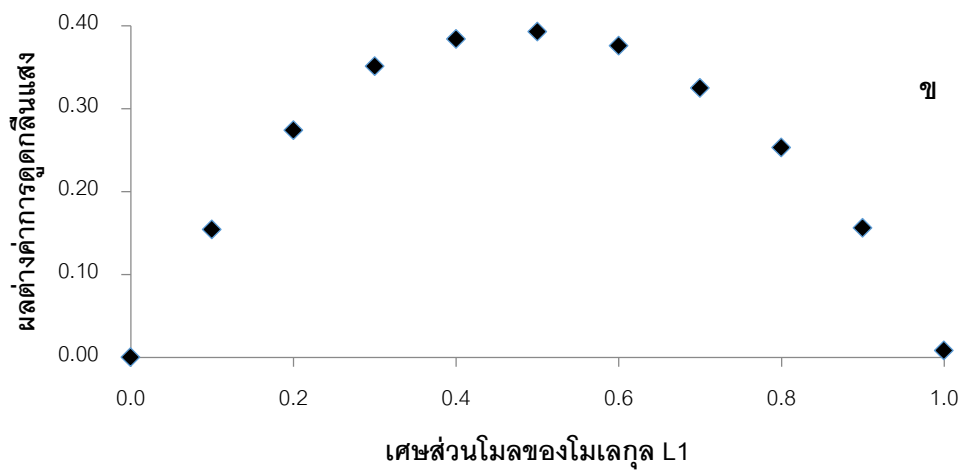
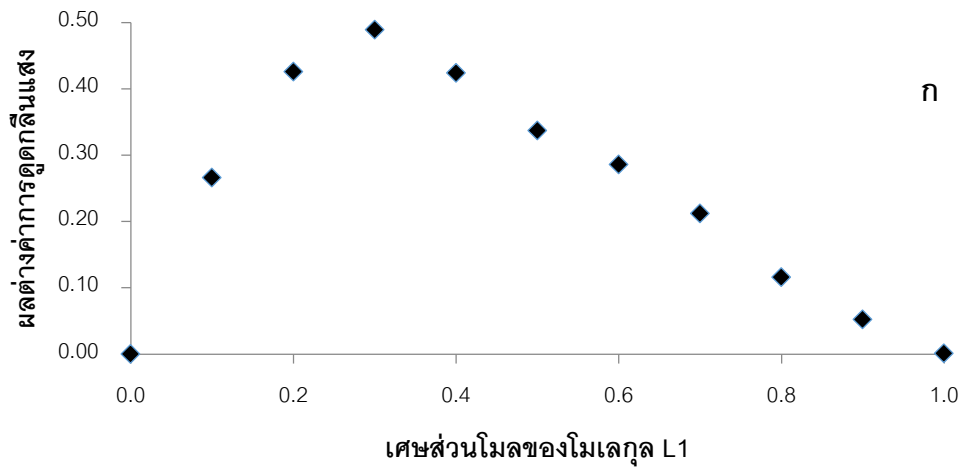
ภาพประกอบ 26 แสดงสีของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้น ทั้ง 2 ชนิดกับไอออนลบชนิดต่างๆ จะเห็นได้ว่าหลังจากเติม  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  สีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนไปเป็นสีเหลืองเข้มเมื่อใช้โมเลกุล L1 และสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนไปเป็นสีม่วงแดง เมื่อใช้โมเลกุล L2 จากผลการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจนของสารละลาย L2 เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับฟลูออไรด์และอะซิเตท จึงสามารถนำโมเลกุลดังกล่าวไปประยุกต์ใช้เป็นโมเลกุลเซ็นเซอร์สำหรับฟลูออไรด์และอะซิเตทชนิดที่สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่า (naked-eye sensor)



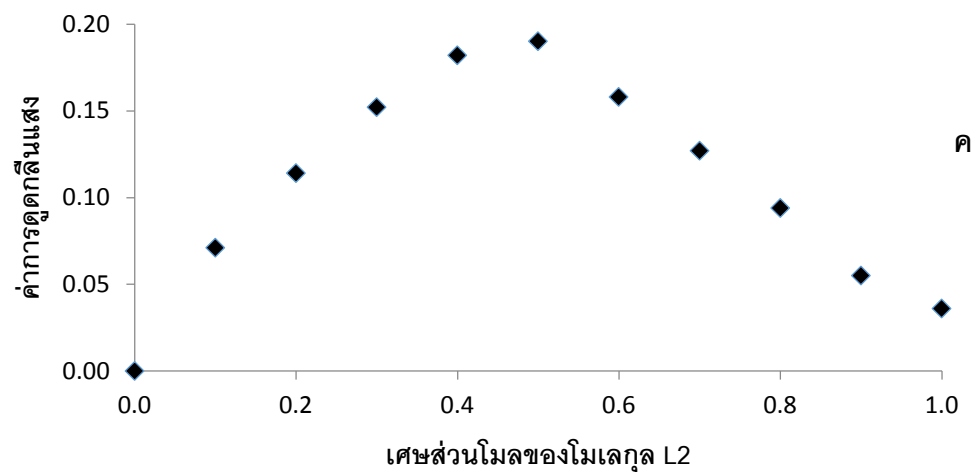
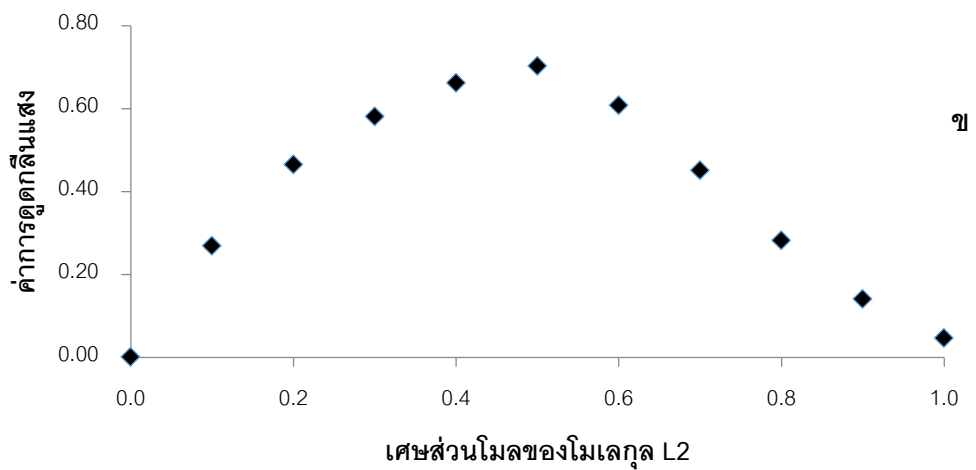
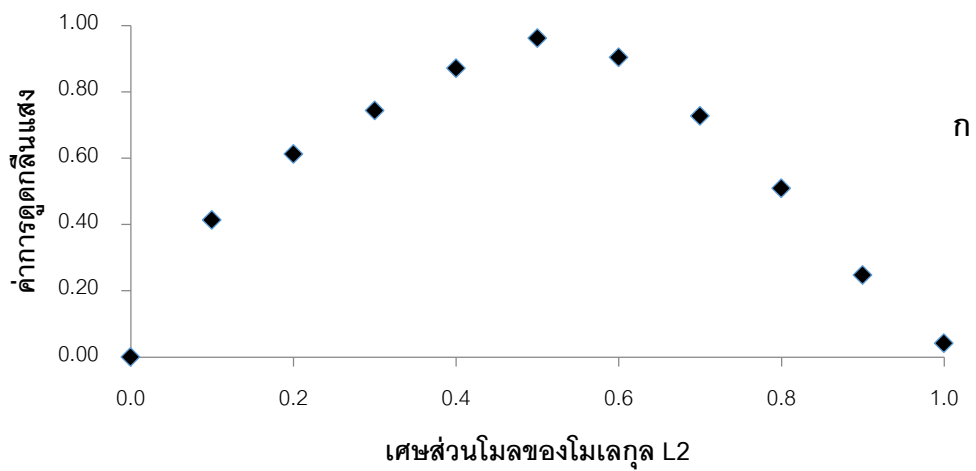
ภาพประกอบ 26 สีของสารละลาย L1 และ L2 อีสระ และสีของสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบชนิดต่างๆ คือ  $F^-$  (1)  $CH_3COO^-$  (2)  $H_2PO_4^-$  (3)  $Cl^-$  (4) และ  $I^-$  (5) ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรีล

### 3. การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

จากการศึกษาหาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุล L1 และ L2 กับ  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ด้วยวิธี continuous variation พบว่าอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของตัวตรวจจับ L1 กับ  $F^-$  มีค่าเท่ากับ 1:2 ในขณะที่อัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุล L1 กับ  $CH_3COO^-$  และโมเลกุล L1 กับ  $H_2PO_4^-$  มีค่าเท่ากับ 1:1 ดังแสดงในภาพประกอบ 27 สำหรับอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุล L2 กับไอออนลบทั้ง 3 ชนิด มีค่าเท่ากับ 1:1 ดังแสดงในภาพประกอบ 28



ภาพประกอบ 27 กราฟแสดงผลต่างค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 468.5 นาโนเมตรและเศษส่วนโมลของโมเลกุล L1 กับไอออนลบ  $F^-$  (ก),  $CH_3COO^-$  (ข) และ  $H_2PO_4^-$  (ค) ที่ความเข้มข้น 0.10 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไทรโวลล์



ภาพประกอบ 28 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 468.5 นาโนเมตรและเศษส่วนโมลของโมเลกุล L2 กับไอออนลบ  $F^-$  (ก),  $CH_3COO^-$  (ข) และ  $H_2PO_4^-$  (ค) ที่ความเข้มข้น 0.10 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไทรออล

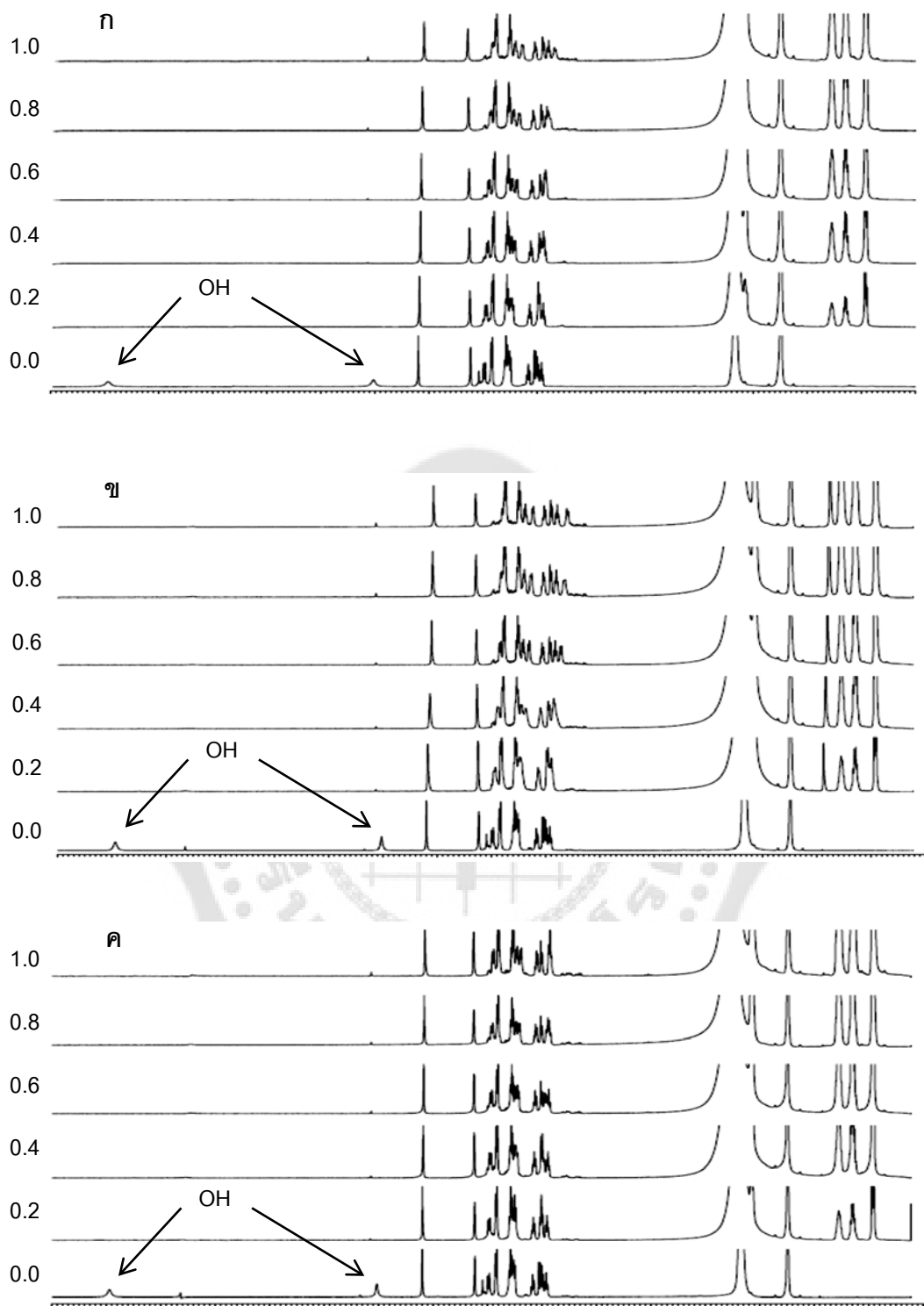
#### 4. การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

##### 4.1 การไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

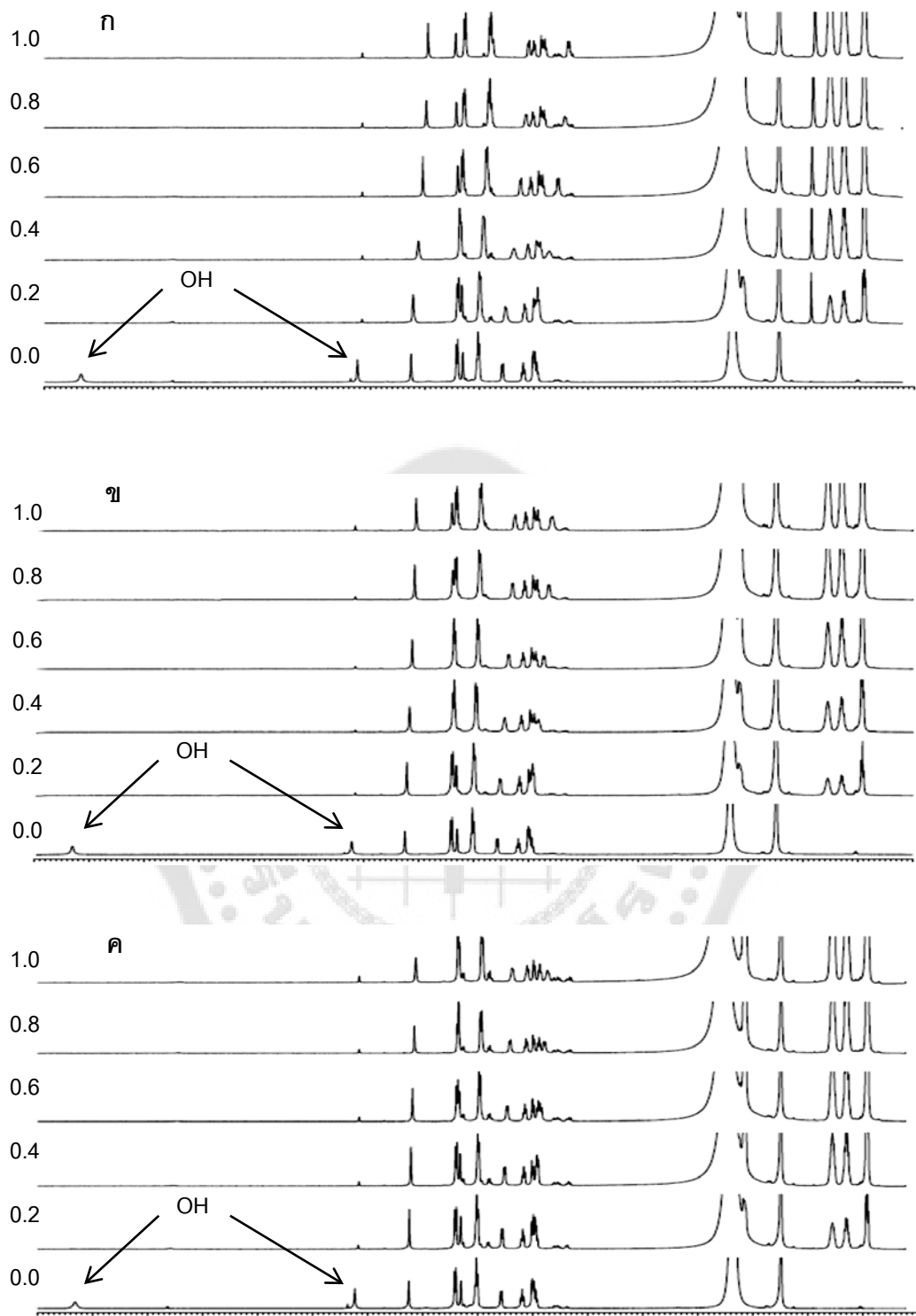
จากการศึกษาการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบ 3 ชนิด ได้แก่  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าผลการทดลองที่ได้สามารถยืนยันการเกิดอันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์กับไอออนลบ โดยเมื่อเติม  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  หรือ  $H_2PO_4^-$  ที่อัตราส่วนโมล 0.2 ลงในสารละลาย L1 (ภาพประกอบ 29) และ L2 (ภาพประกอบ 30) จะเห็นได้ว่าโปรตอนในหมู่ไฮดรอกซีของฟีนอลหายไปเนื่องจากการเกิด deprotonation ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าการเกิด through-space effects ส่งผลให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าไปในวง aromatic ทำให้ aromatic proton ( $ArH$ ) มีการ shift ไปทาง upfield ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าเกิด through-bond effects (Boiocchi; et al. 2004: 16507-16514; Gunnlangsson; et al. 2005: 10875-10878; Amendola; et al. 2006: 343-353)

##### 4.2 การไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี

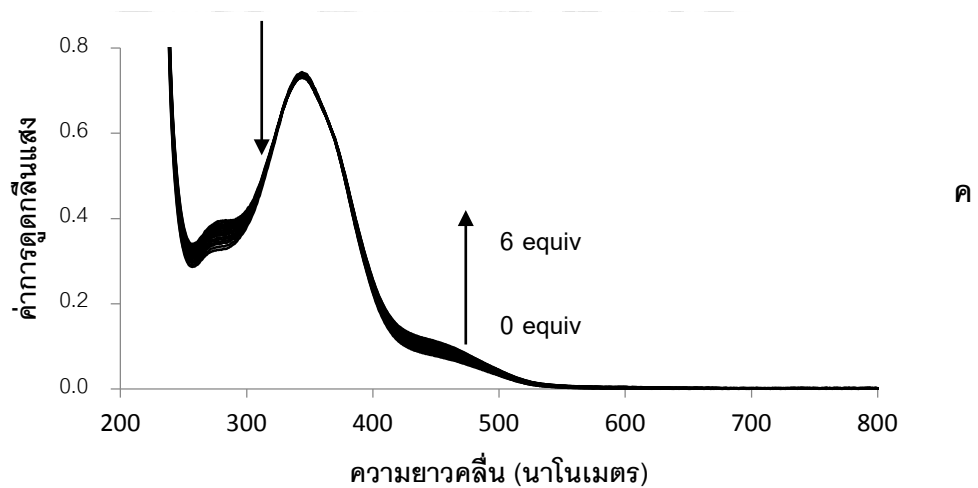
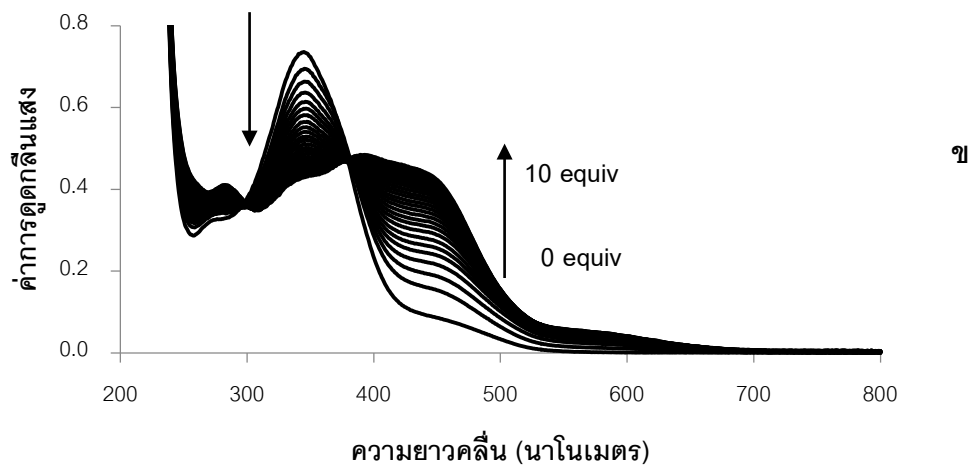
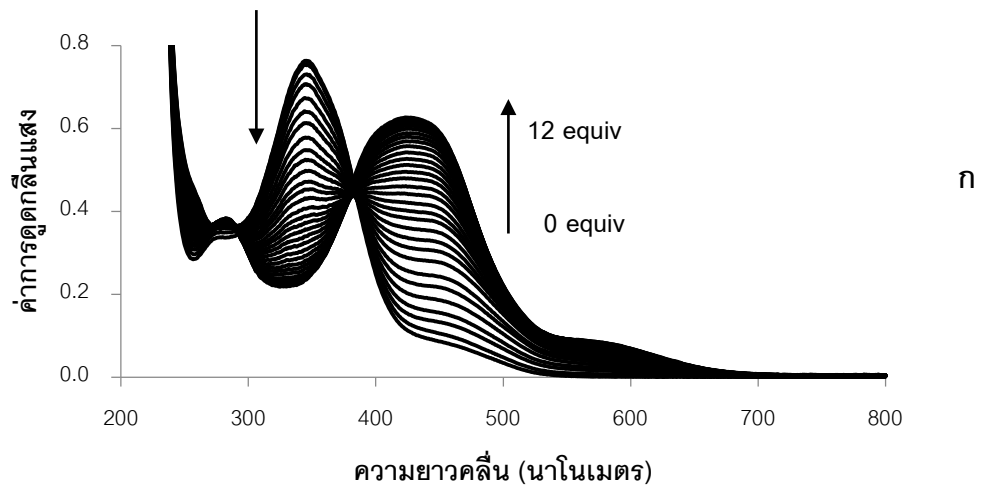
จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุล L1 และ L2 กับ  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ที่เติมลงไปที่มีความเข้มข้นต่างๆ โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ผลการทดลองดังแสดงในภาพประกอบ 31 และ 32 พบว่าเมื่อใช้โมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 2 ชนิด ค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ที่เติมลงไป



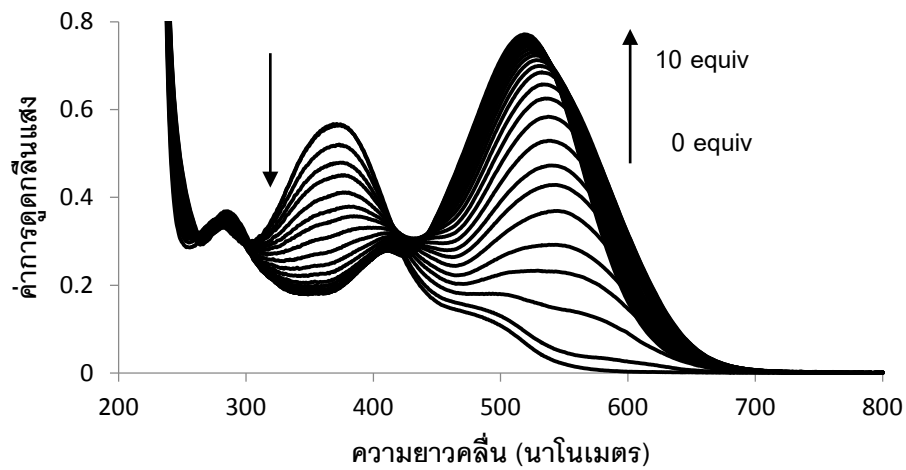
ภาพประกอบ 29 สเปคตร้า  $^1\text{H}$  NMR ของสารละลาย L1 เมื่อเติม  $\text{F}^-$  (ก)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (ข) และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (ค) ในอัตราส่วนโมล 0.0 ถึง 1.0 เท่า



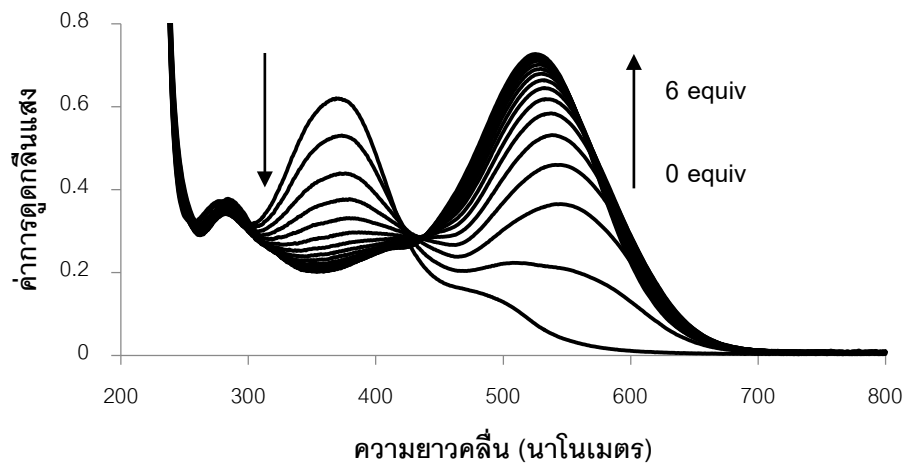
ภาพประกอบ 30 สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของสารละลาย L2 เมื่อเติม  $\text{F}^-$  (ก)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (ข) และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (ค) ในอัตราส่วนโมล 0.0 ถึง 1.0 เท่า



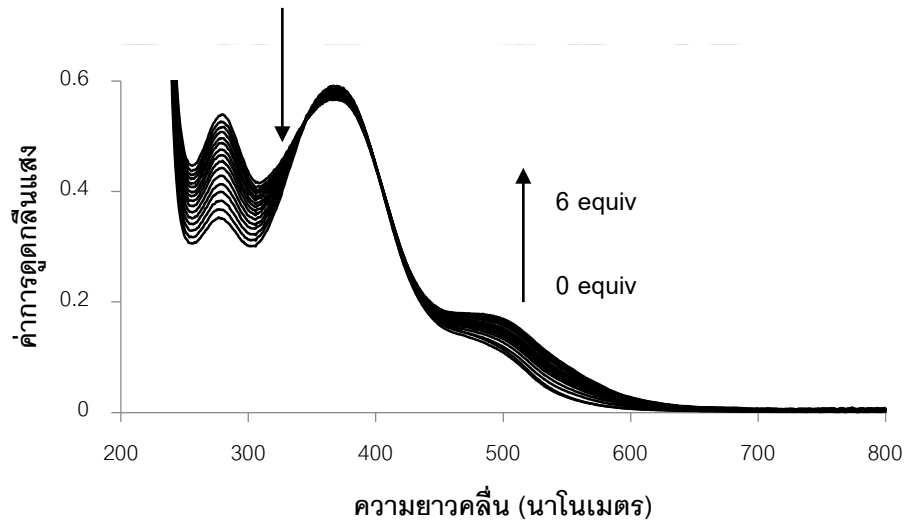
ภาพประกอบ 31 สเปกตรากการเพิ่มขึ้นของค่าดูดกลืนแสง เมื่อมีการเติมสารละลาย F<sup>-</sup> (ก) CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (ข) และ H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (ค) ในสารละลาย L1 ที่ระดับความเข้มข้น 0.025 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรีอล์



ก



ข



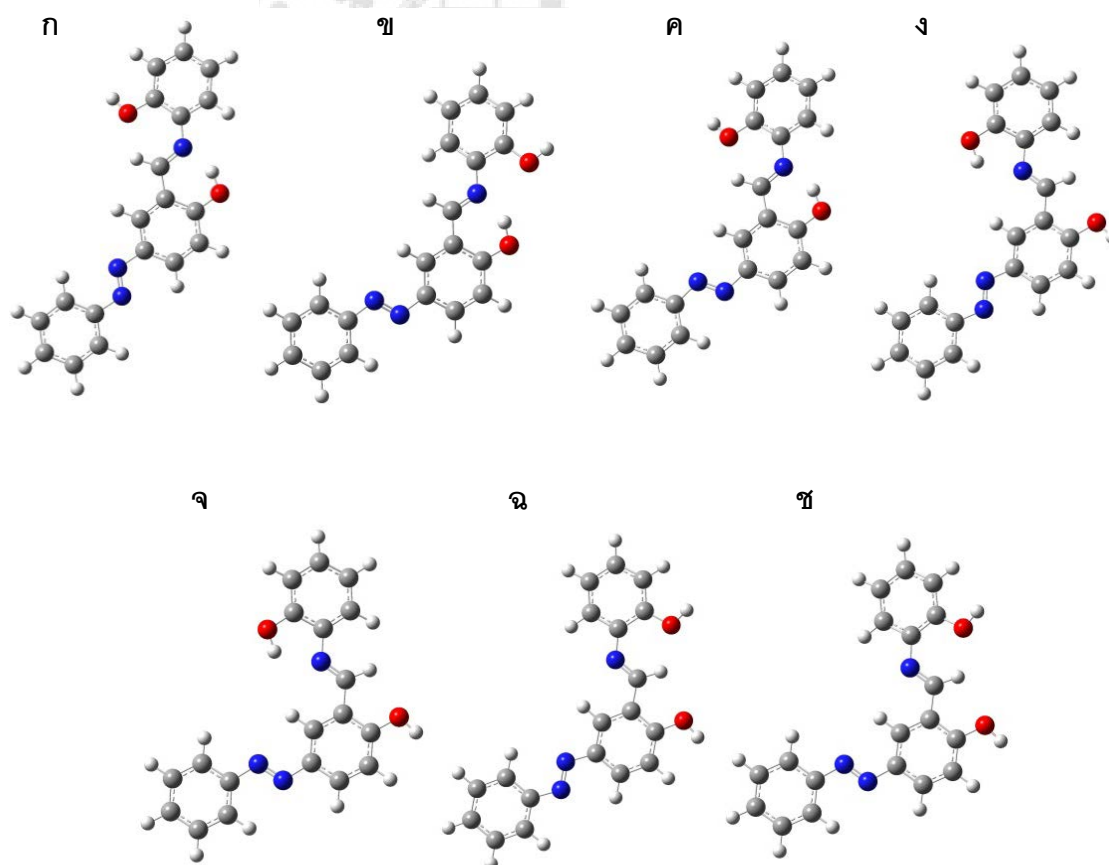
ค

ภาพประกอบ 32 สเปกตรากการเพิ่มขึ้นของค่าดูดกลืนแสง เมื่อมีการเติมสารละลาย  $F^-$  (ก)  $CH_3COO^-$  (ข) และ  $H_2PO_4^-$  (ค) ในสารละลาย L2 ที่ระดับความเข้มข้น 0.025 มิลลิโมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรีอิล

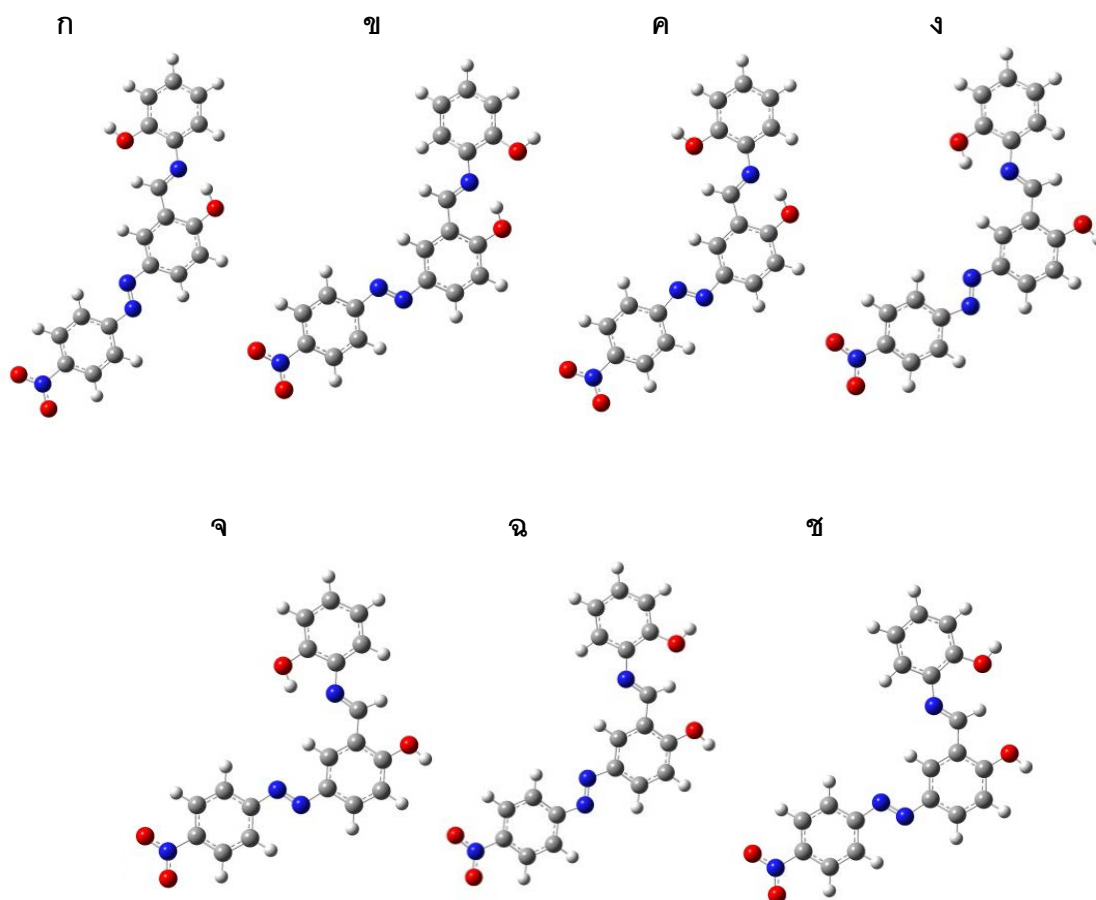
เมื่อนำข้อมูลดังกล่าวมาคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วยวิธี nonlinear least-square curve-fitting โดยใช้โปรแกรม *Mathematica* พบว่าทั้งโมเลกุล L1 และ L2 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $F^-$  ได้ดีกว่า  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  โดยมีค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากับ  $(1.89 \pm 0.12) \times 10^8 M^{-2}$ ,  $(3.50 \pm 0.28) \times 10^4 M^{-1}$  และ  $(2.67 \pm 0.40) \times 10^4 M^{-1}$  ตามลำดับ สำหรับโมเลกุล L1 และมีค่าเท่ากับ  $(5.32 \pm 0.65) \times 10^8 M^{-2}$ ,  $(1.59 \pm 0.51) \times 10^5 M^{-1}$  และ  $(2.71 \pm 0.40) \times 10^4 M^{-1}$  ตามลำดับ สำหรับโมเลกุล L2

## 5. การศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล L1 และ L2 และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

จากการศึกษาโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p) พบว่าโมเลกุล L1 มีโครงสร้างทั้งหมด 7 โครงสร้าง (ภาพประกอบ 33) และโมเลกุล L2 มีโครงสร้างทั้งหมด 7 โครงสร้าง (ภาพประกอบ 34)



ภาพประกอบ 33 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุล L1



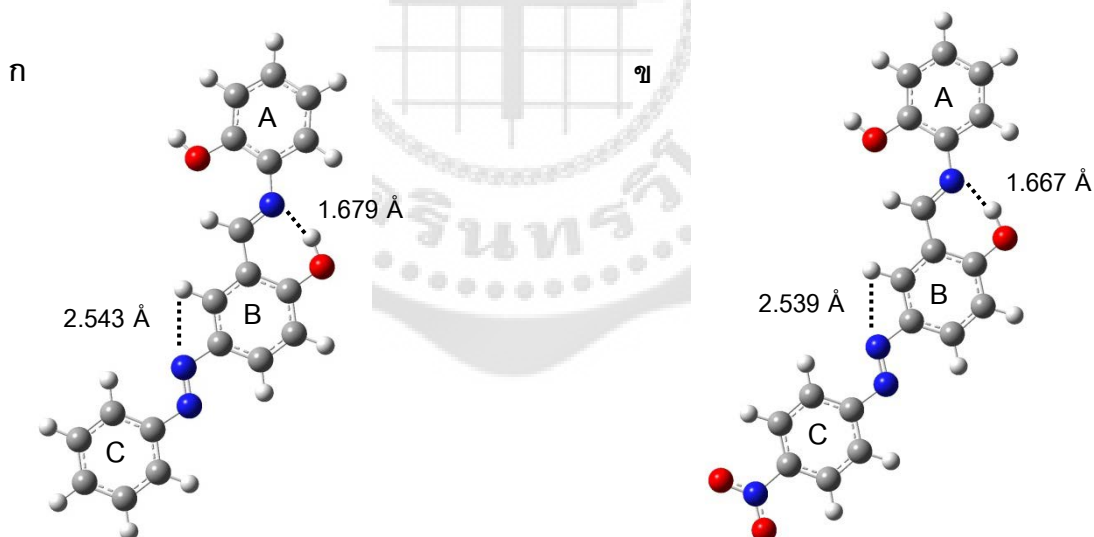
ภาพประกอบ 34 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุล L2

ซึ่งในโครงสร้างแต่ละชนิดของโมเลกุล L1 และ L2 จะมีค่าพลังงานสัมพัทธ์ในการเกิดโครงสร้าง ดังแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 พลังงานสัมพัทธ์ (kcal/mol) ของโครงสร้างโมเลกุล L1 และ L2 ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p)

โมเลกุล	พลังงานสัมพัทธ์ (kcal/mol)						
	ก	ข	ค	ง	จ	ฉ	ช
L1	0.00	0.14	0.29	4.54	4.82	11.58	12.01
L2	0.00	0.27	0.28	5.36	5.61	11.81	12.20

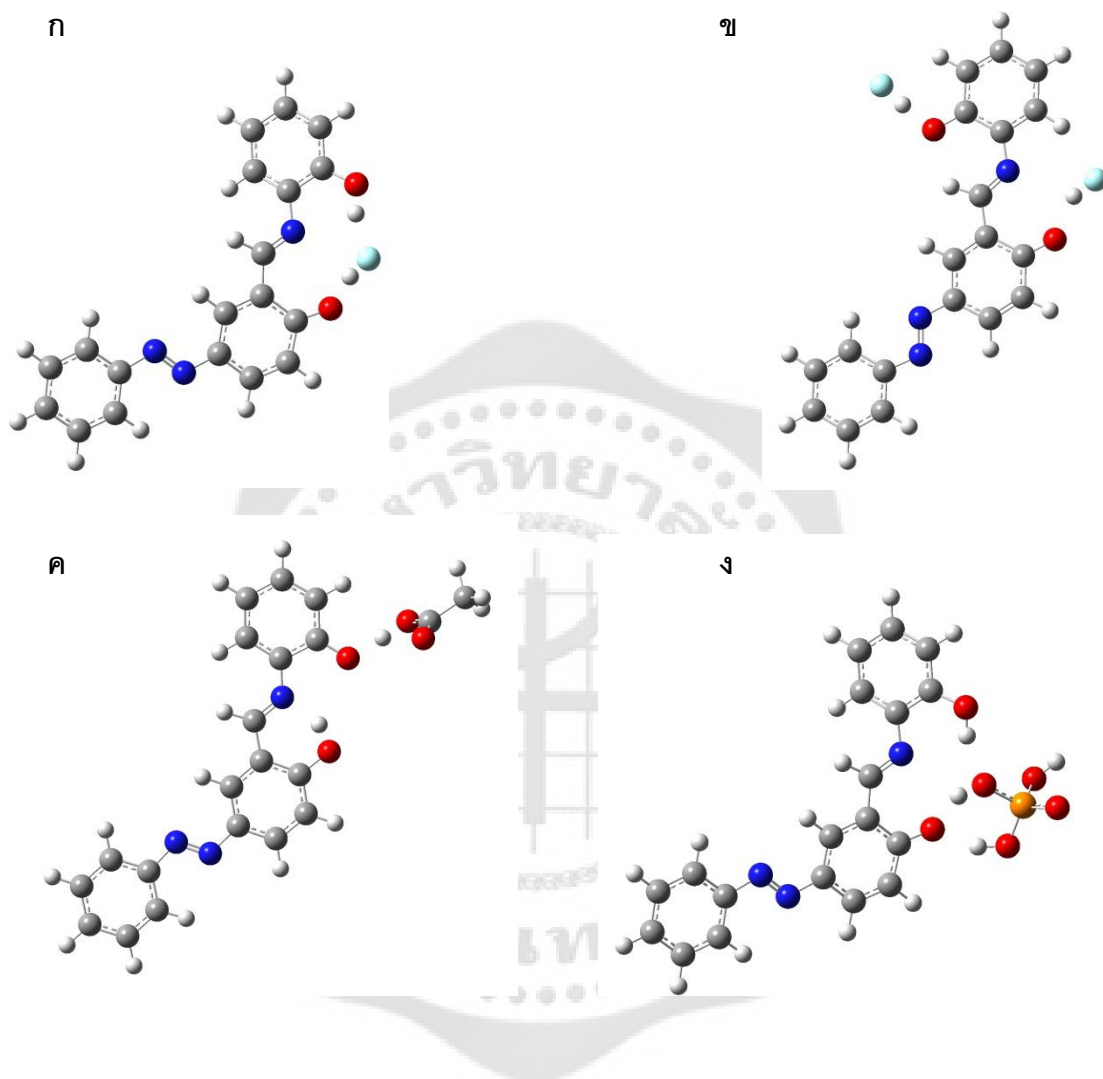
จากตาราง 2 พบว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุล L1 สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ 1 มี 3 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้าง ก ข และ ค ซึ่งให้ค่าพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.00-0.29 kcal/mol ในกลุ่มที่ 2 มี 2 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้าง ง และ จ ซึ่งให้ค่าพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 4.54-4.82 kcal/mol และกลุ่มที่ 3 มี 2 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้าง ฉ และ ซ ซึ่งให้ค่าพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 11.58-12.01 kcal/mol ส่วนโมเลกุล L2 สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ 1 มี 3 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้าง ก ข และ ค ซึ่งให้ค่าพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.00-0.28 kcal/mol ในกลุ่มที่ 2 มี 2 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้าง ง และ จ ซึ่งให้ค่าพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 5.36-5.61 kcal/mol และในกลุ่มที่ 3 มี 2 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้าง ฉ และ ซ ซึ่งให้ค่าพลังงานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 11.81-12.20 kcal/mol เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างภายในโมเลกุลพบว่า โครงสร้าง ก ของโมเลกุล L1 มีความเสถียรที่สุด เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างหมู่ OH ของวง B กับอะตอม N ของวง A นอกจากนี้ยังพบว่ามีพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอม H ของวง B กับอะตอม N ของวง C (ภาพประกอบ 35ก) สำหรับโมเลกุล L2 โครงสร้าง ก มีความเสถียรที่สุดเช่นเดียวกัน เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างหมู่ OH ของวง B กับอะตอม N ของวง A นอกจากนี้ยังพบว่ามีพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอม H ของวง B กับอะตอม N ของวง C เช่นเดียวกัน (ภาพประกอบ 35ข)



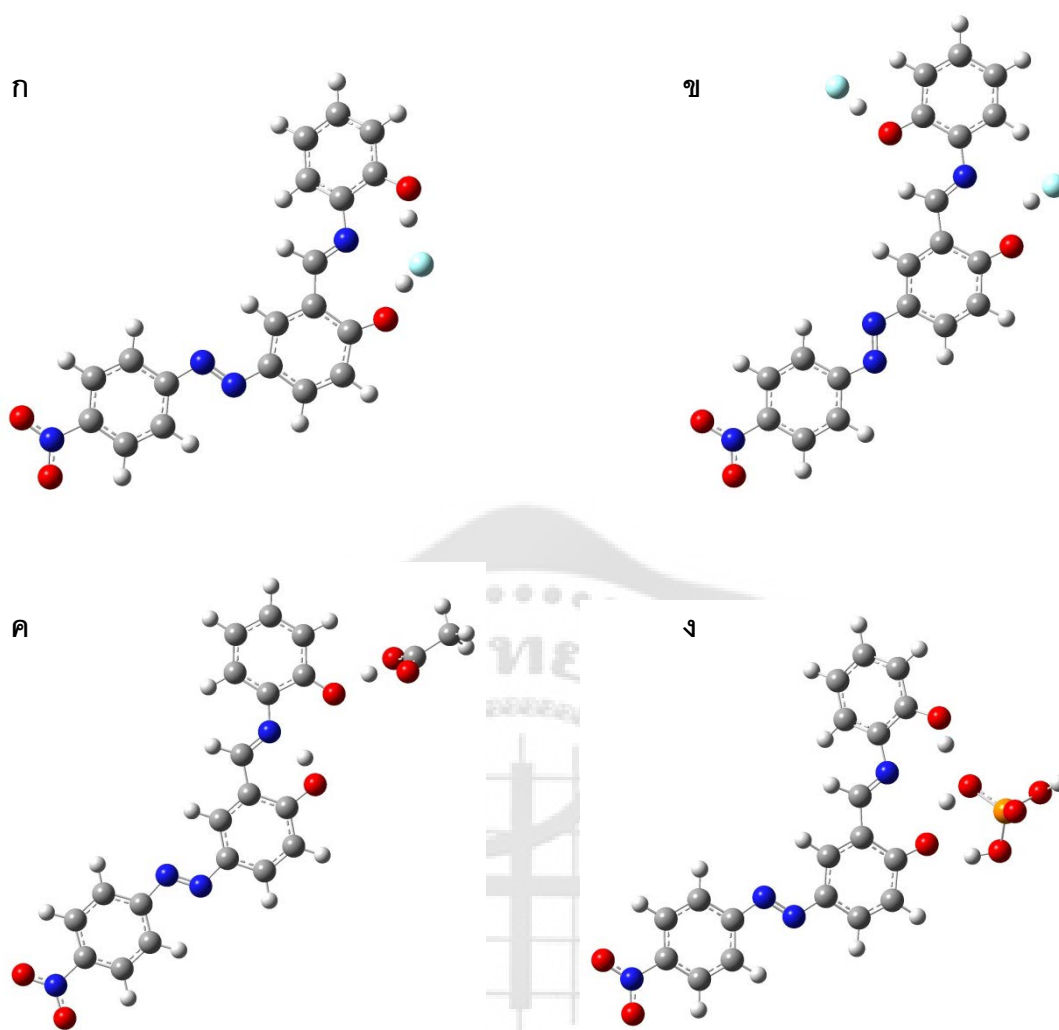
ภาพประกอบ 35 โครงสร้างโมเลกุล L1 (ก) และโมเลกุล L2 (ข) ที่มีความเสถียรมากที่สุด

ในการศึกษาโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบชนิดต่างๆ ได้แก่  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p) โดยใช้ข้อมูลโครงสร้างที่เป็นไปได้โมเลกุลเซ็นเซอร์แบบ ก และ ข ซึ่งมีค่าพลังงานสัมพัทธ์ต่ำกว่าโครงสร้างอื่นๆ

ในการคำนวณ พบว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบแต่  
ละชนิดแสดงดัง ภาพประกอบ 36 และ 37



ภาพประกอบ 36 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 กับไอออนลบ ได้แก่  $F^-$   
แบบ 1:1(ก),  $F^-$  แบบ 1:2 (ข),  $CH_3COO^-$  (ค) และ  $H_2PO_4^-$  (ง)



ภาพประกอบ 37 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับไอออนลบ ได้แก่  $F^-$  แบบ 1:1(ก),  $F^-$  แบบ 1:2 (ข),  $CH_3COO^-$  (ค) และ  $H_2PO_4^-$  (ง)

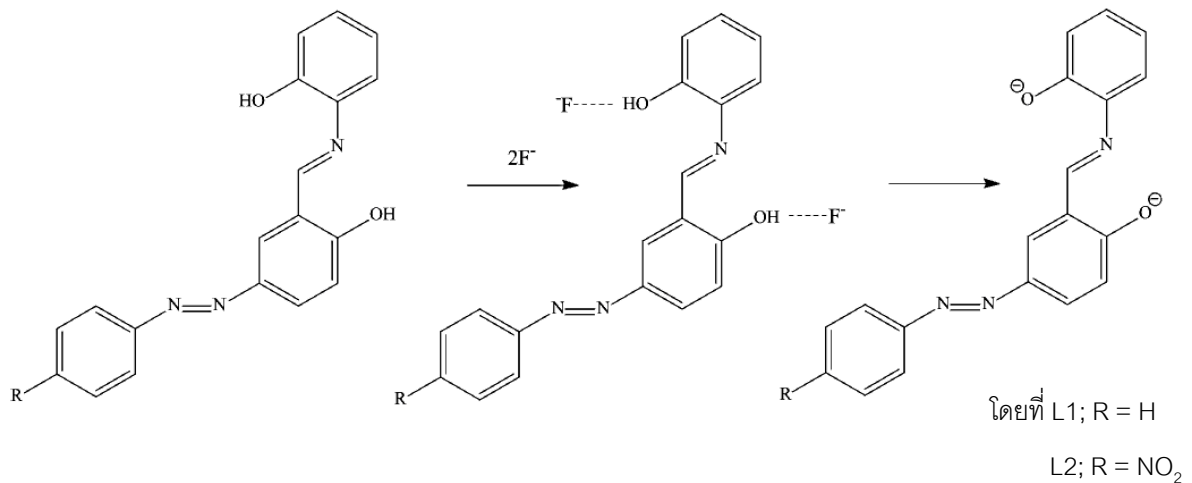
จากภาพประกอบ 36 และ 37 เห็นได้ว่าโครงสร้างของโมเลกุลเซ็นเซอร์เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบแต่ละชนิดมีโครงสร้างแตกต่างกัน โดยโมเลกุล L1 เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $F^-$  ในอัตราส่วน 1:1 (ภาพประกอบ 36ก) และ 1:2 (ภาพประกอบ 36ข) และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ในอัตราส่วน 1:1 (ภาพประกอบ 36ค และ ง) สำหรับโมเลกุล L2 เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $F^-$  ในอัตราส่วน 1:1 (ภาพประกอบ 37ก) และ 1:2 (ภาพประกอบ 37ข) และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ในอัตราส่วน 1:1 (ภาพประกอบ 37ค และ ง) เมื่อพิจารณาค่าพลังงานการจับสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3 เห็นได้ว่าค่าพลังงานการจับระหว่างโมเลกุล L1 กับ  $F^-$  ในแบบ 1:2 (ภาพประกอบ 36ข) มีค่าพลังงานที่เสถียรมากกว่าแบบ 1:1 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองโดยวิธี continuous variation

(ภาพประกอบ 27ก) ส่วนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 กับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (ภาพประกอบ 36ค) และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (ภาพประกอบ 36ง) เป็นแบบ 1:1 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองโดยวิธี continuous variation (ภาพประกอบ 27ข และ ค) เช่นเดียวกัน ส่วนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับ  $\text{F}^-$  ในแบบ 1:2 (ภาพประกอบ 37ข) มีความเสถียรมากกว่าแบบ 1:1 (ภาพประกอบ 37ก) เนื่องจากมีค่าพลังงานในการจับกันต่ำกว่า สำหรับโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L2 กับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (ภาพประกอบ 37ค) และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (ภาพประกอบ 37ง) เป็นแบบ 1:1 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองโดยวิธี continuous variation (ภาพประกอบ 28ข และ 28ค) เช่นเดียวกัน จะเห็นได้ว่า รูปร่าง ขนาด และค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของไอออนลบส่งผลต่อพลังงานการจับกับโมเลกุล L1 และ L2 โดยพลังงานการจับที่เกิดขึ้นของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 กับ  $\text{F}^-$  ในแบบ 1:2 ดีที่สุด มีค่าพลังงานการจับที่ต่ำที่สุดเท่ากับ  $-139.81$  kcal/mol รองลงมาคือ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  มีค่าพลังงานการจับเท่ากับ  $-45.10$  และ  $-38.08$  kcal/mol ตามลำดับ สำหรับโมเลกุล L2 ก็ให้ผลการคำนวณในทำนองเดียวกัน นั่นคือพลังงานการจับที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับ  $\text{F}^-$  ในแบบ 1:2 ดีที่สุด มีค่าพลังงานการจับที่ต่ำที่สุดเท่ากับ  $-157.36$  kcal/mol รองลงมาคือ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  มีค่าพลังงานการจับเท่ากับ  $-50.13$  และ  $-44.25$  kcal/mol ตามลำดับ

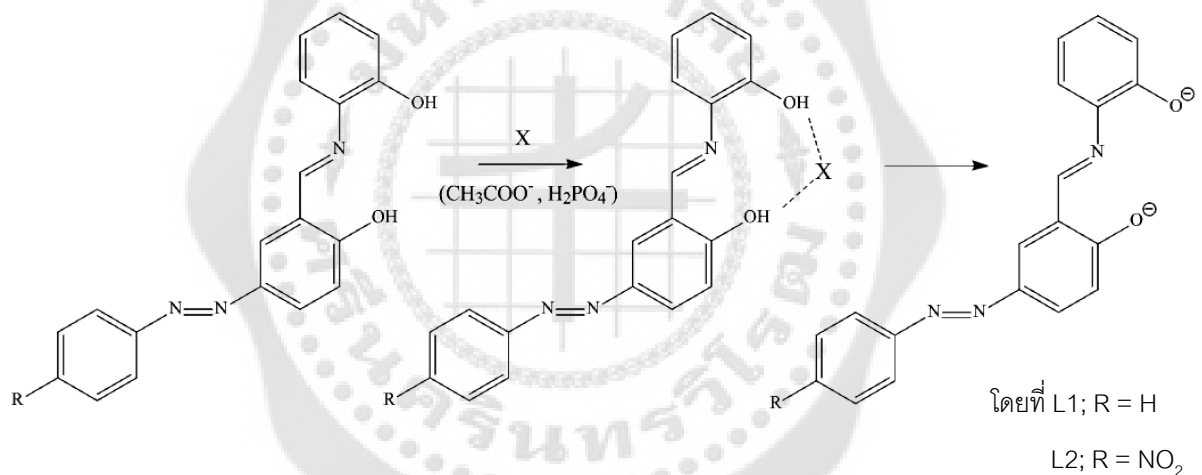
ตาราง 3 พลังงานการจับกัน (kcal/mol) ของโครงสร้างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบชนิดต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p)

โมเลกุล	พลังงานการจับกันระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์กับไอออนลบ (kcal/mol)			
	$\text{F}^-$ (1:2)	$\text{F}^-$ (1:1)	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ (1:1)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (1:1)
L1	-139.81	-109.26	-45.10	-38.08
L2	-157.36	-117.26	-50.13	-44.25

จากข้อมูลการคำนวณที่ได้ประกอบกับข้อมูลของเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีที่ยืนยันการเกิดพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบ จึงสามารถเขียนกลไกการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ระหว่าง L1 และ L2 กับ  $\text{F}^-$  ดังแสดงในภาพประกอบ 38 และระหว่าง L1 และ L2 กับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ดังแสดงในภาพประกอบ 39



ภาพประกอบ 38 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ระหว่างตัวตรวจจับ L1 และ L2 กับ F<sup>-</sup>



ภาพประกอบ 39 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ระหว่างตัวตรวจจับ L1 และ L2 กับ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> และ H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>

## 6. การประยุกต์ใช้โมเลกุล L2 สำหรับการตรวจวัดไอออนลบในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้วมสายชู

### 6.1 การวิเคราะห์ฟลูออไรด์ในน้ำยาบ้วนปากโดยใช้วิธีการเปรียบเทียบสีด้วยตาเปล่า

จากผลการทดลองข้างต้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้โมเลกุลเซ็นเซอร์ L2 เป็นตัวตรวจจับฟลูออไรด์ สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีการเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจน สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้มีการนำโมเลกุล L2 มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์

เบื้องต้นในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากจำนวน 2 ตัวอย่าง โดยการเทียบสีสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ในช่วงความเข้มข้น 25.0 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้โมเลกุล L2 เป็นตัวตรวจจับฟลูออไรด์สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีแดงม่วงซึ่งสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่า และจากผลการทดลองในภาพประกอบ 40 เห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานฟลูออไรด์ สีของสารประกอบเชิงซ้อนมีสีเข้มขึ้นตามลำดับ และเมื่อทำการเปรียบเทียบสีของสารประกอบเชิงซ้อนของฟลูออไรด์ในสารตัวอย่างกับสีของสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่เกิดขึ้นด้วยตาเปล่าเห็นได้อย่างชัดเจนว่าสีในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากทั้ง 2 ชนิด มีความใกล้เคียงกันและมีความเข้มของสีใกล้เคียงกับสีของสารประกอบเชิงซ้อนในสารมาตรฐานฟลูออไรด์ในช่วงความเข้มข้น 100 ถึง 150 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้นจากวิธีการเปรียบเทียบสีด้วยตาเปล่าจึงสามารถระบุปริมาณของฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากทั้ง 2 ตัวอย่าง มีค่าอยู่ในช่วงความเข้มข้น 100 ถึง 150 มิลลิกรัมต่อลิตร

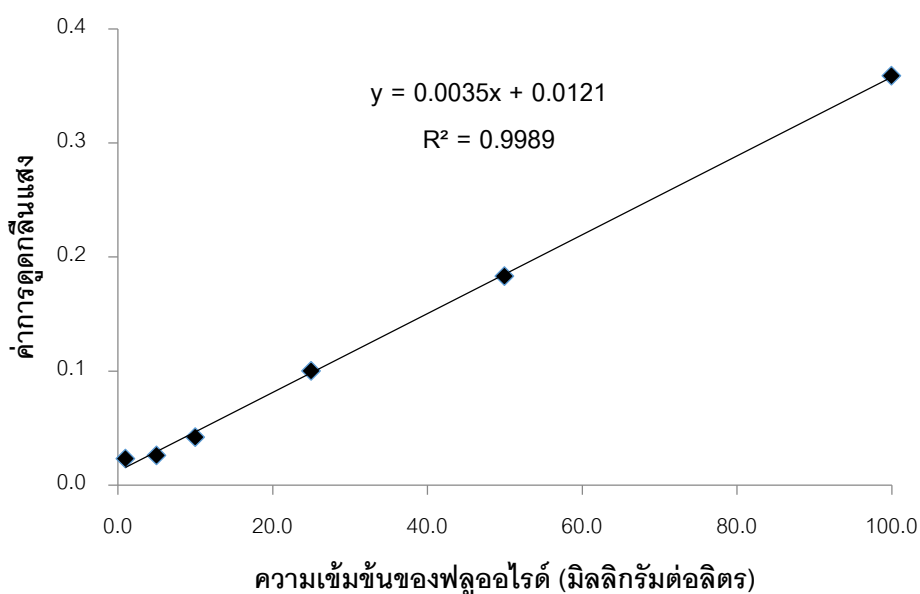


ภาพประกอบ 40 สีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ในช่วงความเข้มข้น 25.0 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร และสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล L2 กับตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก 2 ตัวอย่าง

## 6.2 การวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากโดยใช้เทคนิควิธีสเปกโทรสโกปี

จากการวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์โดยการเปรียบเทียบสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนั้น ทำให้ทราบปริมาณฟลูออไรด์ในตัวอย่างเพียงเบื้องต้นเท่านั้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจ

พัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์ในตัวอย่างที่มีความถูกต้องและแม่นยำมากขึ้นโดยการเปรียบเทียบจากกราฟมาตรฐาน ซึ่งผลการทดลองพบว่า เมื่อนำสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล L2 กับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ความเข้มข้นต่างๆ ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน พบว่าได้กราฟมาตรฐานที่มีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นของฟลูออไรด์เท่ากับ 1.00 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9989 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ ( $R^2 =$  มากกว่า 0.995) ดังแสดงในภาพประกอบ 41 เมื่อนำมาคำนวณเพื่อหาปริมาณของฟลูออไรด์ในตัวอย่างพบว่า ตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก 1 มีปริมาณฟลูออไรด์เท่ากับ  $118.43 \pm 0.003$  มิลลิกรัมต่อลิตร และตัวอย่างน้ำยาบ้วนปาก 2 มีปริมาณฟลูออไรด์เท่ากับ  $104.14 \pm 0.003$  มิลลิกรัมต่อลิตร โดยวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (3SD) เท่ากับ 4.21 มิลลิกรัมต่อลิตร

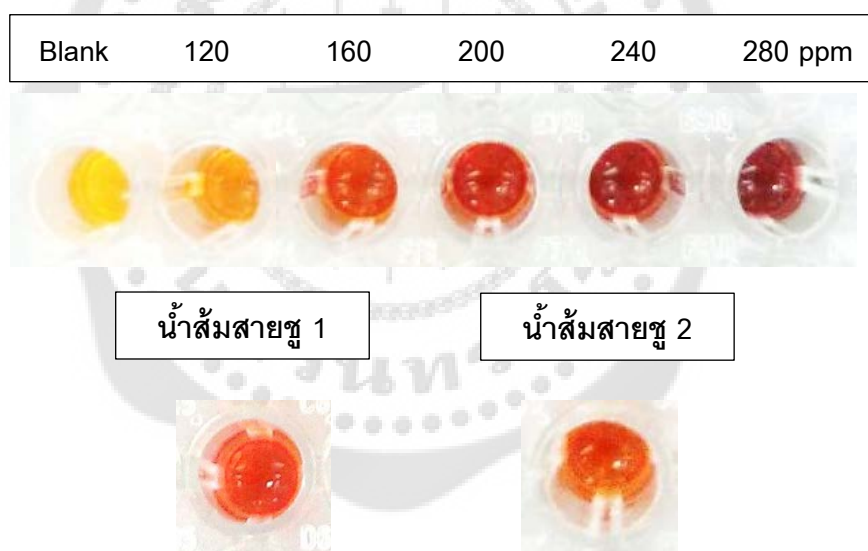


ภาพประกอบ 41 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของฟลูออไรด์กับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

### 6.3 การวิเคราะห์อะซิเตทในน้ำส้มสายชูโดยใช้วิธีการเปรียบเทียบสีด้วยตาเปล่า

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าเมื่อใช้โมเลกุล L2 เป็นตัวตรวจจับอะซิเตทสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีม่วงแดง ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า จึงได้มีการนำโมเลกุล L2 มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณอะซิเตทเบื้องต้นในตัวอย่างน้ำส้มสายชูโดยการเทียบสีของ

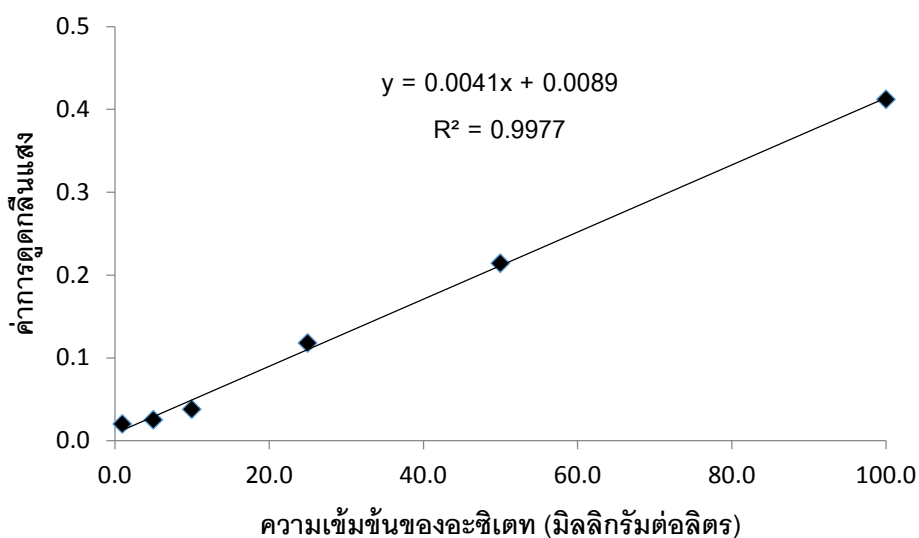
สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายมาตรฐานอะซิเตทกับสารละลายตัวอย่างน้ำส้มสายชู 2 ตัวอย่าง แสดงผลการทดลองดังภาพประกอบ 42 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของสารละลายมาตรฐานอะซิเตทในช่วงความเข้มข้น 120 ถึง 280 มิลลิกรัมต่อลิตร สีของสารประกอบเชิงซ้อนมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของอะซิเตท และเมื่อทำการเปรียบเทียบด้วยตาเปล่าระหว่างสีของสารประกอบเชิงซ้อนของอะซิเตทในสารตัวอย่างกับสีของสารละลายมาตรฐานอะซิเตทที่เกิดขึ้น เห็นได้ว่าสีของสารประกอบเชิงซ้อนในตัวอย่างน้ำส้มสายชู 1 มีความเข้มของสีของสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายมาตรฐานอะซิเตทใกล้เคียงกับในช่วงความเข้มข้น 160 ถึง 200 มิลลิกรัมต่อลิตร และในตัวอย่างน้ำส้มสายชู 2 มีความเข้มของสีของสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายมาตรฐานอะซิเตทใกล้เคียงกับในช่วงความเข้มข้น 120 ถึง 160 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเมื่อคำนวณปริมาณของอะซิเตทในตัวอย่างน้ำส้มสายชูทั้ง 2 ชนิด มีค่าอยู่ในช่วงความเข้มข้น 4 ถึง 5 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร และ 3 ถึง 4 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ



ภาพประกอบ 42 สีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับสารละลายมาตรฐานอะซิเตท ในช่วงความเข้มข้น 120 ถึง 280 มิลลิกรัมต่อลิตร และสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล L2 กับ สารตัวอย่างน้ำส้มสายชูเจือจาง 2 ตัวอย่าง

#### 6.4 การวิเคราะห์ปริมาณอะซิเตทในตัวอย่างน้ำส้มสายชูโดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี

จากการทดลองเมื่อนำสารละลายผสมระหว่างสารละลาย L2 กับสารละลายอะซิเตท ในช่วงความเข้มข้น 1.00 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของอะซิเตท เทียบกับค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ (ภาพประกอบ 43) พบว่ากราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรง ในช่วงความเข้มข้นที่ศึกษา โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี ( $R^2$  มากกว่า 0.997) เมื่อ คำนวณหาปริมาณของอะซิเตทในตัวอย่างน้ำส้มสายชู 1 และตัวอย่างน้ำส้มสายชู 2 เท่ากับ  $4.09 \pm 0.12$  กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร และ  $3.57 \pm 0.12$  กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ โดยวิธีการ วิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (3SD) เท่ากับ 5.99 มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพประกอบ 43 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของอะซิเตทกับค่าการดูดกลืนแสงที่ ความยาวคลื่น 561.0 นาโนเมตร

## บทที่ 5

### สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอ

งานวิจัยนี้เป็นการการสังเคราะห์และศึกษาอนุพันธ์ของอิมิน-ฟินอล จำนวน 2 โมเลกุลที่มีหน่วยจับไอออนลบคือ หมู่อิมิน-ฟินอล และมีหมู่ฟีนิลเอโซ (phenylazo) และหมู่พารา-ไนโตรฟีนิลเอโซ (*p*-nitrophenylazo) เป็นหน่วยให้สัญญาณทางแสง และนำมาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัด ฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้มสายชู ซึ่งได้สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และให้ข้อเสนอแนะดังนี้

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของอิมิน-ฟินอลจำนวน 2 โมเลกุลคือ 2-((*E*)-((2-hydroxyphenylimino)methyl)-4-((*E*)-phenyldiazenylphenol (L1) และ 2-((*E*)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)-4-((*E*)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenol (L2) ซึ่งวิธีการสังเคราะห์สามารถทำได้ง่ายเพียง 2 ขั้นตอนและให้ร้อยละผลผลิตสูง เมื่อนำมาศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจจับไอออนลบ พบว่าโมเลกุลทั้ง 2 ชนิดนี้เลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ  $F^- \gg CH_3COO^- > H_2PO_4^-$  โดยผลการทดลองจากเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ลงในสารละลายของโมเลกุลเซ็นเซอร์ทั้ง 2 โมเลกุล เกิดการ deprotonation ของโปรตอนในหมู่ไฮดรอกซีของฟินอล (OH) ของโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 2 โมเลกุล เป็นการยืนยันการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลที่สังเคราะห์กับไอออนลบที่ตรวจวัดและผลจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเมื่อใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าปรากฏพีคใหม่อย่างชัดเจนที่มีความยาวคลื่น 468.5 และ 561.0 นาโนเมตร เมื่อเติม  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ลงในสารละลาย L1 และ L2 ตามลำดับ โดยสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 กับ  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเหลืองเข้ม ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L2 กับ  $F^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีม่วง ซึ่งสามารถตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงสีด้วยตาเปล่าได้ง่ายกว่าการใช้โมเลกุล L1 สำหรับอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 กับ  $F^-$  เท่ากับ 1:2 และอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 กับ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เท่ากับ 1:1 สำหรับอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L2 กับ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เท่ากับ 1:1 ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณที่ได้จากการใช้เคมีเชิงคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธีคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p) เป็นอย่างดี อย่างไรก็ตามพบว่า ผลการศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L2 กับ  $F^-$  มีค่าเท่ากับ 1:1 ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ที่ให้ค่าพลังงานการจับระหว่างโมเลกุล L2 กับ  $F^-$  แบบ 1:2 มีค่าพลังงานการจับกันต่ำกว่าแบบ 1:1 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เครื่องยูวี วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์นั้น ระยะเวลาการอ่าน

สัญญาณของเครื่องยวี่ วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มีค่าซ้ำกว่าการเข้าจับกันระหว่างโมเลกุล L2 กับ  $F^-$  นอกจากนี้การคำนวณทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ยังให้ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุล L1 และ L2 พบว่ามีโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 7 โครงสร้าง โดยโครงสร้าง ก ของทั้ง 2 โมเลกุล ให้พลังงานสัมพัทธ์ต่ำที่สุด แสดงว่ามีความเสถียรที่สุด เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (ภาพประกอบ 35) และจากการคำนวณโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L1 และ L2 กับไอออนลบทั้ง 3 ชนิด ได้แก่  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  พบว่าการจับที่เกิดขึ้นของโมเลกุล L1 กับ  $F^-$  แบบ 1:2 ดีที่สุด เนื่องจากมีค่าพลังงานการจับที่ต่ำที่สุดเท่ากับ  $-139.81$  kcal/mol รองลงมาคือ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เท่ากับ  $-45.10$  และ  $-38.08$  kcal/mol ตามลำดับ เช่นเดียวกับโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุล L2 กับ  $F^-$  แบบ 1:2 ที่มีค่าพลังงานการจับที่ต่ำสุดเท่ากับ  $-157.36$  kcal/mol รองลงมาคือ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  เท่ากับ  $-50.13$  และ  $-44.25$  kcal/mol ตามลำดับ ซึ่งให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคยวี่ วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และเมื่อคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ( $K_{ass}$ ) ของ L1 กับ  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  พบว่ามีค่าเท่ากับ  $(1.89 \pm 0.12) \times 10^8$  M<sup>-2</sup>,  $(3.50 \pm 0.28) \times 10^4$  M<sup>-1</sup> และ  $(2.67 \pm 0.40) \times 10^4$  M<sup>-1</sup> ตามลำดับ สำหรับค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ( $K_{ass}$ ) ของ L2 กับ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  มีค่าเท่ากับ  $(1.59 \pm 0.51) \times 10^5$  M<sup>-1</sup> และ  $(2.71 \pm 0.40) \times 10^4$  M<sup>-1</sup> ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L2 กับ  $F^-$  ในอัตราส่วน 1:1 มีค่าเท่ากับ  $(3.41 \pm 0.25) \times 10^4$  M<sup>-1</sup> และแบบอัตราส่วน 1:2 มีค่าเท่ากับ  $(5.32 \pm 0.65) \times 10^8$  M<sup>-2</sup> ซึ่งจะเห็นว่าค่า  $K_{ass}$  ที่ได้จากการคำนวณแบบอัตราส่วน 1:2 มีความสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากการไทเทรตด้วยเทคนิคยวี่ วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีมากกว่าแบบอัตราส่วน 1:1 ซึ่งให้ผลไปในทำนองเดียวกับการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L2 กับ  $F^-$  ควรเป็นแบบอัตราส่วน 1:2 ซึ่งค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้สามารถคำนวณได้จากโปรแกรม *Mathematica* ซึ่งเป็นโปรแกรมที่มีประสิทธิภาพความถูกต้องน่าเชื่อถือเทียบเท่ากับโปรแกรมที่ได้รับความนิยมจากท้องตลาด แต่มีราคาที่ถูกกว่ามาก

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 2 ชนิดนี้มีความจำเพาะเจาะจงกับฟลูออไรด์และอะซิเตทสูง ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาหาแนวทางการนำโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่างน้ำยาบ้วนปากและน้ำส้วมตามลำดับ โดยเน้นการติดตามการเปลี่ยนแปลงสีของโมเลกุลเซ็นเซอร์ได้ด้วยตาเปล่าและให้ความสะดวกรวดเร็วในการวิเคราะห์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้โมเลกุล L2 ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีม่วงแดง ซึ่งมีความชัดเจนของการเปลี่ยนแปลงสีมากกว่าโมเลกุล L1 โดยทำการวิเคราะห์เบื้องต้นด้วยวิธีการเปรียบเทียบความเข้มสีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารมาตรฐาน

และสารตัวอย่างในไมโครเพลท ผลการวิเคราะห์พบว่าในน้ำยาบ้วนปากทั้ง 2 ตัวอย่างที่นำมาศึกษามีปริมาณฟลูออไรด์อยู่ในช่วงความเข้มข้น 100 ถึง 150 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนในตัวอย่งน้ำสั้มสายชู 1 และ 2 มีปริมาณอะซิเตทอยู่ในช่วงความเข้มข้น 4 ถึง 5 กรัมต่อ 100 มิลลิตร และ 3 ถึง 4 กรัมต่อ 100 มิลลิตร ตามลำดับ เห็นได้ว่าโมเลกุล L2 สามารถใช้เป็นตัวตรวจจับฟลูออไรด์และอะซิเตทแบบตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่าโดยวิธีการเปรียบเทียบสีของสารละลายได้เป็นอย่างดี เป็นวิธีการวิเคราะห์ปริมาณที่ทำได้สะดวก รวดเร็ว ราคาถูก และยังใช้ปริมาณสารเคมีน้อย (ระดับไมโครลิตร) มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ปริมาณโดยใช้การเปรียบเทียบสีในงานวิจัยนี้สามารถบอกปริมาณได้เป็นช่วงความเข้มข้นเท่านั้น ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ปริมาณเพียงเบื้องต้น ยังไม่สามารถระบุค่าความเข้มข้นที่แน่นอนได้อย่างถูกต้องและแม่นยำ จึงได้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่งน้ำยาบ้วนปากและน้ำสั้มสายชู โดยการเทียบจากกราฟมาตรฐานด้วยเทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่ามีความเข้มข้นของฟลูออไรด์และอะซิเตทที่วิเคราะห์ได้สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยวิธีเปรียบเทียบสีในไมโครเพลท โดยตัวอย่งน้ำยาบ้วนปาก 1 และ 2 มีปริมาณฟลูออไรด์เท่ากับ  $118.43 \pm 0.003$  และ  $104.14 \pm 0.003$  มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และในตัวอย่งน้ำสั้มสายชู 1 และ 2 มีปริมาณอะซิเตทเท่ากับ  $4.09 \pm 0.12$  กรัมต่อ 100 มิลลิตร และ  $3.57 \pm 0.12$  กรัมต่อ 100 มิลลิตร ตามลำดับ โดยปริมาณฟลูออไรด์ที่ตรวจพบในตัวอย่งทั้ง 2 ชนิดนี้มีปริมาณไม่เกินจากปริมาณฟลูออไรด์ที่องค์การอนามัยโลกกำหนดให้มีได้ในน้ำยาบ้วนปาก (กำหนดไม่เกิน 225 มิลลิกรัมต่อลิตร) สำหรับปริมาณอะซิเตทที่ตรวจพบในตัวอย่งทั้ง 2 ชนิด ก็มีปริมาณไม่เกินจากค่ามาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขกำหนดให้มีได้ในน้ำสั้มสายชู (กำหนดให้ไม่เกิน 7 กรัมต่อ 100 มิลลิตร) วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (3SD) เท่ากับ 4.21 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับการตรวจวัดฟลูออไรด์ และ 5.99 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับการตรวจวัดอะซิเตท

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณของฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่งน้ำยาบ้วนปากและน้ำสั้มสายชู แสดงให้เห็นว่าโมเลกุล L2 ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่งได้จริงทั้งวิธีการตรวจวัดด้วยตาเปล่าและวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ถือว่าเป็นวิธีวิเคราะห์อีกทางเลือกหนึ่งในการวิเคราะห์ฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่งที่สามารถทำได้สะดวก รวดเร็ว ราคาถูก ใช้สารเคมีปริมาณน้อย ทำให้ช่วยประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย อีกทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์ฟลูออไรด์และอะซิเตทในตัวอย่งชนิดอื่นได้อีกด้วย



## บรรณานุกรม

- กระทรวงสาธารณสุข. (2544, 24 มกราคม). *ประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่อง น้ำส้มสายชู (ฉบับที่ 204)*.
- กรมทรัพยากรธรณี. (2550). *อะพาไทต์ (Apatite)*. สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก <http://www.dmr.go.th/main.php?filename=apatite>
- คชินท์ สายอินทวงศ์. (2557). *Petalite & Cryolite*. สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก [http://www.mug4u.com/?cid=2048549&a\\_action=article\\_view&groupArticleId1438&articleTopicId=2694](http://www.mug4u.com/?cid=2048549&a_action=article_view&groupArticleId1438&articleTopicId=2694)
- คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. (2539). *เคมีคอมพิวเตอร์*. สืบค้นเมื่อ 20 กรกฎาคม 2558, จาก <http://nanotech.sc.mahidol.ac.th/>
- งามพิศ แย้มนิยม. (2543). *ทรัพยากรแร่ในประเทศไทย*. สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก <http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/mine/fluorite2.htm>
- ชาติไทย แก้วทอง. (2554). *เคมีซูปราโมเลคิวลาร์; ตัวตรวจวัดไอออนบวกและไอออนลบ*. บทความทางวิชาการ. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. มหาสารคาม.
- ดารณี หมูขจรพันธ์. (2552). *ความสำคัญของฟลูออไรด์ในน้ำบริโภคและอาหาร*. สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก [http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/FQ146\\_p93-95.pdf](http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/FQ146_p93-95.pdf)
- ทันตแพทยสมาคมแห่งประเทศไทย. (2554). *แนวทางการใช้ฟลูออไรด์สำหรับเด็ก*. สืบค้นเมื่อ 20 กรกฎาคม 2558, จาก <http://www.tspd.org/tspdNews/fluorideforchild.pdf>
- นราวัลภ์ เขียววิทย์. (2553). *การดูแลสุขภาพฟัน: ฟลูออไรด์*. (บทความ). สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก <http://www.si.mahidol.ac.th/sidoctor/e-pl/articleDetail.asp?id=91>
- ปิยะดา ประเสริฐสม. (2548). *การควบคุมโรคฟันผุด้วยฟลูออไรด์ และสารเคลือบหลุมและร่องฟัน*. สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก <http://nurse55.blogspot.com/>
- พิชญา หมิ่นศรี และคณะ. (2556). *การสังเคราะห์อนุพันธ์บิสซัลโฟนาไมด์สำหรับตรวจจับฟลูออไรด์*. วารสารวิทยาศาสตร์ มศว. ปีที่ 29. ฉบับที่ 1 (มิถุนายน 2556). หน้า 83-94.

- ภาควิชาทันตสาธารณสุข วิทยาลัยการสาธารณสุขสิรินธร จังหวัดชลบุรี. (2553). *บทเรียนออนไลน์: การดูแลอนามัยในช่องปาก*. สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก [http://phd.scphc.ac.th/modules.php?name=Tutorials&t\\_op=showtutorial&pid=83](http://phd.scphc.ac.th/modules.php?name=Tutorials&t_op=showtutorial&pid=83)
- สมพร เกษแก้ว; และ สุพร นุชदारรงค์. (2552). *Ion Exchange Chromatography*. เอกสารประกอบคำสอน. มหาวิทยาลัยขอนแก่น. ขอนแก่น.
- สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. (ไม่ปรากฏปี). *ภาวะมลพิษภัยใกล้ตัว*. สืบค้นเมื่อ 11 เมษายน 2558, จาก [http://webdb.dmsc.moph.go.th/lfc\\_toxic/a\\_tx\\_1\\_001c.asp?info\\_id=116](http://webdb.dmsc.moph.go.th/lfc_toxic/a_tx_1_001c.asp?info_id=116)
- Amendola, V.; et al. (2006). What Anions do to N-H-Containing Receptors. *Accounts of Chemical Research*. 39: 343-353.
- Boiocchi, M.; et al. (2004). Nature of Urea-Fluoride Interaction: Incipient and Definitive Proton Transfer. *Journal of the American Chemical Society*. 126: 16507-16514.
- Cardoso Silveira, Eva Lúcia.; et al. (2014). Simultaneous Quantitative Analysis of The Acetate, Formate, Chloride, Phosphate and Sulfate Anions in Biodiesel by Ion Chromatography. *Fuel*. 124: 97-101.
- David, Sherrill C. (2010). *Counterpoise Correction and Basis Set Superposition Error*. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology. Retrieved July 21, 2010, from <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/cp.pdf>
- Dalapati, Sasanka.; et al. (2011). Naked-eye Detection of F<sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup> Ions by Schiff Base Receptor. *Journal of Fluorine Chemistry*. 132: 536-540.
- Esteban-Go´mez, David.; Fabbrizzi, Luigi.; & Licchelli, Maurizio. (2005). Why, on Interaction of Urea-Based Receptors with Fluoride, Beautiful Colors Develop. *The Journal of Organic Chemistry*. 70: 5717-5720.
- Ghosh, Kumares.; & Adhikari, Suman. (2006). Colorimetric and Fluorescence Sensing of Anions Using Thiourea Based Coumarin Receptors. *Tetrahedron Letters*. 47: 8165-8169.
- Gunnlangsson, T.; et al. (2005). Colorimetric “Naked Eye” Sensing of Anions in Aqueous Solution. *Journal of Organic Chemistry*. 70: 10875-10878.

- Hijji, Yousef M.; et al. (2009). Synthesis and Photophysical Characterization of a Schiff Base as Anion Sensor. *Sensors and Actuators B*. 136: 297-302.
- Hirayama, Naoki.; et al. (1996). Measurement of Fluoride Ion in The River-Water Flowing into Lake Biwa. *Pergamo*. 30: 865-868.
- Jie, Shao.; et al. (2008). A Turn-On Fluorescent Anion Receptor Based on N,N'-di- $\beta$ -naphthyl-1,10-phenanthroline-2,9-diamide. *Journal of Luminescence*. 128: 1985-988.
- Jie, Shao. (2010). A Novel Colorimetric and Fluorescence Anion Sensor with a Urea Group as Binding and a Coumarin Group as Signal Unit. *Dyes and Pigments*. 87: 272-276.
- Jie, Shao.; Hai, Lin.& Huakuan, Lin. (2008). Rational Design of a Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor Based on Intramolecular Charge Transfer (ICT). *Talanta*. 77: 273-277.
- Kaur, Navneet.; & Kumar, Subodh. (2011). Colorimetric Metal Ion Sensors. *Tetrahedron*. 67: 9233-9264.
- Miller, James N.; & Miller, Jane C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. England:Pearson Education
- Rezaeian, Khatereh.; & Khanmohammadi, Hamid. (2014). Naked-Eye detection of Biologically Important Anions by a New Chromogenic Azo-azomethine Sensor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 133: 31-37.
- Tavallali, Hossein.; et al. (2012). A New Application of Bromopyrogallol Red as a Selective and Sensitive Competition Assay for Recognition and Determination of Acetate Anion in DMSO/Water Media. *Dyes and Pigments*. 94: 541-547.
- Thangadurai, Daniel T.; et al. (2011). Differentiation of Cis- and Trans-isomers of The Novel Naphthalene-aza Receptor by Naked-eye Colorimetric Anion Sensing. *Tetrahedron Letters*. 52: 6465-6469.

- Tushar Ramesh, Pavase.; et al. (2015). Rapid Detection Methodology for Inorganic Mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ) in Seafood Samples Using Conjugated Polymer (1,4-bis-(8-(4-phenylthiazole-2-thiol)-octyloxy)-benzene) (PPT) by Colorimetric and Fluorescence Spectroscopy. *Sensors and Actuators B*. 220: 406-413.
- Van Den Hoop, Marc A.G.T.; et al. (1996). Analysis of Fluoride in Rain Water Comparison of Capillary Electrophoresis with Ion Chromatography and Ion-selective Electrode Potentiometry. *Journal of Chromatography A*. 739: 241-248.
- Xuefang, Shang.; et al. (2012). Colorimetric and Fluorescence Turn-on Sensor for Biologically Important Anions Based on Carbazole Derivative. *Inorganic Chemistry Communications*. 16: 37-42.
- Yongjun, Lv.; et al. (2011). Simple Indole-based Colorimetric Sensors with Electron-withdrawing Chromophores: Tuning Selectivity in Anion Sensing. *Journal of Fluorine Chemistry*. 132: 973-977.
- Zimmermann-Dimer, L.M.; & Machado, V.G. (2009). Chromogenic Anionic Chemosensors Based on Protonated Merocyanine Solvatochromic Dyes: Influence of The Medium on The Quantitative and Naked-eye Selective Detectin of Anionic Species. *Dyes and Pigments*. 82: 187-195.



ประวัติย่อของผู้วิจัย

## ประวัติย่อของผู้วิจัย

ชื่อ – สกุล	นายภูมิตน์ นุสุวรรณ
วันเดือนปีเกิด	11 เมษายน 2534
สถานที่เกิด	อำเภอปราณบุรี จังหวัดประจวบคีรีขันธ์
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 82/25 ซอยศาลาถนนบุรี 17 แยก 7 แขวงบางหว้า เขตภาษีเจริญ กรุงเทพมหานคร 10160
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2552	มัธยมศึกษา 1 ถึง 6 จากโรงเรียนวัดราชโอรส กรุงเทพมหานคร
พ.ศ. 2555	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร
พ.ศ. 2559	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร

