# เซนเซอร์ที่เปลี่ยนสีได้จากอนุพันธ์ไนโตรคาร์บาโซลสำหรับตรวจวัดไอออนลบ

# COLORIMETRIC SENSOR FROM NITROCARBAZOLE DERIVATIVES FOR ANION DETERMINATION

*อัญชลี สิริกุลขจร[1]* จิรเมธ คำชู[1] ทวีศักดิ์ กุลชาติชัย[2]*

***Anchalee Sirikulkajorn[1]*,** Jiramet Kumchoo[1], Thaweesak Kunchadchai[2]*

*[1]ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร*

*[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University.*

*[2]โรงเรียนพิษณุโลกพิทยาคม จ.พิษณุโลก*

*[2]Phitsanulok Pittayakom School, Phitsanulok.*

***Corresponding author, E-mail:** anchaleesi@nu.ac.th*

## บทคัดย่อ

อนุพันธ์ของคาร์บาโซลสองชนิดคือ โมโนไนโตรคาร์บาโซล (**MNC**) และไดไนโตรคาร์บาโซล (**DNC**) ถูกนำมาศึกษาความสามารถในการเป็นเซนเซอร์ที่เปลี่ยนสีได้ (Colorimetric Sensor) สำหรับการตรวจวัดไอออนลบชนิดต่างๆ ($CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$, $BzO^-$, $NO_3^-$, $HSO_4^-$, $Cl^-$, $ClO_4^-$, $Br^-$ และ $I^-$) ผลการศึกษาพบว่า เมื่อเติมไอออนลบที่มีความเป็นเบสสูง ($CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$, $BzO^-$) ลงในสารละลายของ **MNC** และ **DNC** ใน DMSO จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดง เมื่อเปลี่ยนชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ (DMSO, DMF, acetone, MeCN, DCM และ MeOH) พบว่าตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำคือ DCM และตัวทำละลายที่มีขั้วสูงคือ MeOH จะทำให้เกิดความจำเพาะในการเปลี่ยนสีกับ $CN^-$ ของเซนเซอร์ **MNC** และ **DNC** ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ทั้งสองชนิดเกิดจากการที่ไอออนลบดึงโปรตอนที่ตำแหน่ง NH-คาร์บาโซล ทำให้เซนเซอร์อยู่ในรูป Deprotonated Form ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ **MNC** และ **DNC** ที่เกิด $\lambda_{max}$ ใหม่ที่ประมาณ 500 nm ภายหลังการเติมไอออนลบ ผลจากการศึกษาความเข้มข้นต่ำสุดของไอออนลบที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลของ **MNC** และ **DNC** ในระบบตัวทำละลาย DMSO พบว่า $CN^-$ เป็นไอออนลบที่ให้ขีดจำกัดต่ำที่สุด โดยสามารถตรวจวัดได้ที่ความเข้มข้นเท่ากับ $3.0 \times 10^{-5}$ M และ $2.0 \times 10^{-6}$ M สำหรับ **MNC** และ **DNC** ตามลำดับ

**คำสำคัญ:** ไนโตรคาร์บาโซล เซนเซอร์สำหรับไอออนลบ เซนเซอร์ที่เปลี่ยนสีได้

## Abstract

Two nitrocarbazole derivatives, mononitrocarbazole (**MNC**) and dinitrocarbazole (**DNC**), were investigated for their ability as a colorimetric sensor for anion recognition. Results from the study with eleven anions ($CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$, $BzO^-$, $NO_3^-$, $HSO_4^-$, $Cl^-$, $ClO_4^-$, $Br^-$ and $I^-$) revealed that the color of **MNC** and **DNC** solution in DMSO was changed from pale yellow to red after adding strong base anions ($CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$, $BzO^-$).

A study of solvent media showed that the selectivity for $CN^-$ detection was obtained when using DCM as a solvent for MNC and MeOH as a solvent for DNC. A deprotonation of NH – carbazole by anions to generate deprotonated form caused the color change and an appearance of a new $\lambda_{max}$ at 500 nm in UV-Vis spectrum of the sensor. A determination of detection limit for anion sensing using UV-Vis was studied in DMSO and found that the lowest concentration was obtained from the detection of $CN^-$. **MNC** and **DNC** could detect $CN^-$ at the detection limit of $3.0x10^{-5}$ M and $2.0x10^{-6}$ M, respectively.

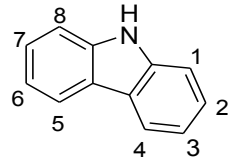
**Keywords**: Nitrocarbazole, Anion Sensor, Colorimetric Sensor

## บทนำ

ปัจจุบันไอออนลบมีบทบาทสำคัญต่อชีวิตมนุษย์ทั้งทางด้านอุตสาหกรรม สิ่งแวดล้อม หรือกระบวนการทางชีววิทยา [1] ยกตัวอย่างเช่น ไซยาไนด์ ($CN^-$) เป็นไอออนลบที่พบแพร่หลายในกระบวนการทางอุตสาหกรรม เช่น การสกัดทอง [2] หรือการสังเคราะห์พอลิเมอร์และเรซิน [3] อย่างไรก็ตามไซยาไนด์นั้นมีความเป็นพิษต่อมนุษย์ เพราะมีผลต่อการยับยั้งการทำงานของระบบต่างๆ เช่น หลอดเลือด ประสาทส่วนกลาง การเต้นของหัวใจ ต่อมไร้ท่อและระบบการเผาผลาญ [4-5] มีรายงานว่าปริมาณไซยาไนด์ที่ทำให้คนเสียชีวิตคือ 0.5-3.5 mg ต่อ kg น้ำหนักร่างกาย [6] ฟลูออไรด์ ($F^-$) เป็นไอออนลบที่มีความสำคัญคือสามารถช่วยให้สุขภาพฟันแข็งแรงและรักษาโรคกระดูกพรุน [7] แต่ในทางกลับกันถ้าปริมาณฟลูออไรด์ที่มากเกินไปอาจนำไปสู่ ภาวะซึมเศร้าและระบบภูมิคุ้มกันเสียหาย [8] นอกจากนี้ในทางเกษตรกรรมที่มีการใช้ปุ๋ยฟอสเฟต ($PO_4^{3-}$) ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบอนินทรีย์ [9] ถ้าปุ๋ยเหล่านี้ถูกชะล้างลงสู่แหล่งน้ำในปริมาณมากจะทำให้เกิดการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของพืชน้ำ เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชั่น (Eutrophication) คือ การที่แหล่งน้ำสะสมธาตุอาหารที่กระตุ้นให้พืชบางประเภท เช่น สาหร่ายและวัชพืชในน้ำเจริญมากกว่าปกติ ดังนั้นเมื่อพืชเหล่านี้ได้รับฟอสเฟตจะทำให้มีพืชปกคลุมทั่วบริเวณผิวน้ำ ทำให้น้ำเน่าเสีย ออกซิเจนในน้ำมีน้อย แสงไม่สามารถส่องถึงใต้ผิวน้ำ ทำให้พืชบางชนิดเติบโตไม่ได้ ส่งผลกระทบต่อชุมชนริมน้ำและระบบนิเวศ ฉะนั้นจึงเห็นได้ว่าไอออนลบจึงมีทั้งผลดีและผลเสียต่อมนุษย์

การตรวจวัดไอออนลบจึงมีบทบาทสำคัญในการช่วยควบคุมปริมาณไอออนลบที่ปนเปื้อนลงสู่สิ่งแวดล้อม และวิธีการตรวจวัดที่น่าสนใจก็คือ การใช้โมเลกุลเซนเซอร์ที่สามารถเปลี่ยนสีได้ (Colorimetric Sensor) เทคนิคการตรวจวัดนี้ได้รับความนิยมเนื่องจาก ไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือราคาแพงในการตรวจวัดแต่สามารถบอกถึงการมีไอออนลบได้โดยอาศัยการเปลี่ยนสีที่สังเกตเห็นด้วยตาเปล่าจากสารละลายเซนเซอร์เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบ เทคนิคนี้สามารถตรวจวัดได้ทั้งแบบคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ ไม่เกิดการทำลายสารที่ใช้ตรวจวัด และใช้สารในปริมาณน้อย [10-13] งานวิจัยจำนวนมากได้รายงานเกี่ยวกับความสำเร็จในการใช้โมเลกุลเซนเซอร์ที่เปลี่ยนสีได้ในการตรวจวัดไอออนลบโดยใช้โมเลกุลต่างๆ เช่น ควิโนน [14] ไนโตรเอโซเบนซีน [15] ไดไธโอยูเรียไซโคลเฮกเซน [16] เบนซิมิดาโซล [17] อิมมิดาโซล-แอนทราควิโนน [18] ไฮดราโซน [19] และอนุพันธ์คาร์บาโซล [20-22] ในงานวิจัยนี้สนใจนำโมเลกุลคาร์บาโซลมาใช้เป็นโมเลกุลเซนเซอร์ที่เปลี่ยนสีได้ เนื่องจาก

โมเลกุลคาร์บาโซลมีความเสถียรทางเคมี สามารถแทนที่หมู่ฟังก์ชันต่างๆ บนโมเลกุลได้ง่าย อนุพันธ์ของคาร์บาโซลเป็นสารที่มีสีและให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่ดี [23-25] จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้อนุพันธ์ของคาร์บาโซลมาเป็นเซนเซอร์นั้น พบว่าโมเลกุลเซนเซอร์จะประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ หน่วยจับไอออนลบ และหน่วยให้สัญญาณทางแสง หลักการทำงานคือ เมื่อไอออนลบเข้าจับกับหน่วยจับจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับหน่วยให้สัญญาณทางแสง และเกิดการเปลี่ยนสีขึ้น การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์เหล่านี้จะต้องใช้ขั้นตอนการสังเคราะห์หลายขั้น และใช้เวลานาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกใช้อนุพันธ์ไนโตรคาร์บาโซลมาเป็นเซนเซอร์ การสังเคราะห์ทำได้ง่ายมีขั้นตอนการสังเคราะห์ขั้นเดียว โดยเตรียมจากปฏิกิริยาการแทนที่หมู่ไนโตร ($NO_2$) เข้าไปบนวงเบนซีนของคาร์บาโซล (ภาพที่ 1) ที่ตำแหน่ง 3 และ 6 การเติมหมู่ไนโตรซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเลกตรอนจะทำให้ตำแหน่ง NH บนวงห้าเหลี่ยมของคาร์บาโซลมีความเป็นกรดเพิ่มขึ้นจึงสามารถถูกไอออนลบดึงหลุดออกได้ง่าย กลไกการเปลี่ยนสีของไนโตรคาร์บาโซลจะเกิดจากการที่ไนโตรคาร์บาโซลเปลี่ยนรูปไปเป็นโครงสร้างที่หลุดโปรตอน (Deprotonated Form)




**ภาพที่ 1** โครงสร้างโมเลกุล 9H-carbazole

## วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. สังเคราะห์ไนโตรคาร์บาโซล 3 ชนิด คือ 3-nitrocarbazole (**MNC**), 3,6-dinitrocarbazole (**DNC**) และ 9-butyl-3-nitrocarbazole (**BNC**)

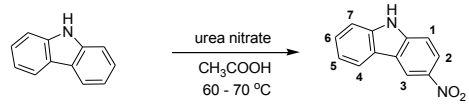
2. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีที่สังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่าของ **MNC** และ **DNC** เมื่อเติมไอออนลบชนิดต่างๆ

3. ศึกษาหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของ **MNC** และ **DNC** ในการตรวจวัดไอออนลบ

## วิธีดำเนินการวิจัย

**1. การสังเคราะห์ MNC, DNC และ BNC**

โมเลกุลทั้งสามสังเคราะห์จากวิธีการสังเคราะห์ที่เคยมีรายงานไว้ [26-30] โดยมีรายละเอียดในการสังเคราะห์ดังนี้




**ภาพที่ 2** รีเอเจนต์และสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ **MNC**

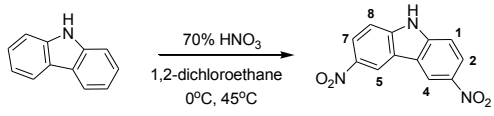
1.1 การสังเคราะห์ **MNC**

ละลายคาร์บาโซล 0.88 g (5.28 mmol) ในกรดอะซิติกปริมาตร 60 mL ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 mL ปรับอุณหภูมิไปที่ 60-70°C พร้อมคนจนได้สารละลายสีเหลือง จากนั้นเติม Urea Nitrate 0.65 กรัม (5.28 mmol) สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีดำหลังจากตั้งทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง นำสารละลายออกมาตั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วเติมน้ำกลั่น จะเกิดตะกอนสีเหลือง ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน นำไปกรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น ของแข็งสีเหลืองที่ได้นำไปทำให้บริสุทธิ์

ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้ตัวทำละลายผสม Hexane: EtOAc = 3:1 ($R_f$ = 0.33) จะได้ของแข็งสีส้มของไนโตรคาร์บาโซล (**MNC**) (0.66 g, 61% yield, m.p. 214.5-216.8, m.p. from [30] 215.5-216.5)

$^1$H NMR spectrum ($CDCl_3$, 400 MHz), δ = 7.35 (1H, m, $H_7$), 7.46 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, $H_4$), 7.52 (2H, m, $H_{5, 6}$), 8.13 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, $H_1$), 8.34 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, $H_2$), 8.52 (1H, bs, NH), 9.00 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, $H_3$)

FT-IR spectrum (KBr, $cm^{-1}$) : 3034 (Aromatic C-H Stretching), 1604 (N-H Bending), 1501 (N-O Stretching) , 1311 (C-N Stretching)



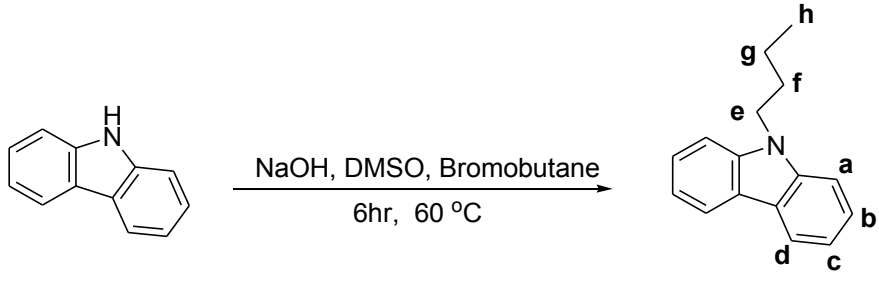

**ภาพที่ 3** รีเอเจนต์และสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ **DNC**

1.2 การสังเคราะห์ **DNC**

ผสมคาร์บาโซล 0.201 g (1.2 mmol) และ 1,2-ไดคลอโรอีเทนลงในขวดก้นกลมขนาด 50 mL ปรับอุณหภูมิไปที่ 10°C จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลายผสมระหว่าง 70% กรดไนตริก (0.4 mL) กับกรดอะซิติก (0.4 mL) คนสารผสมที่อุณหภูมินี้ไปอีก 3 ชั่วโมง จากนั้นปรับมาที่อุณหภูมิห้องและทำการกรองสารผสม ส่วนของแข็งที่กรองได้นำไปละลายในสารละลาย 4M KOH และคนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทำการปรับ pH ของสารผสมไปที่ pH 2.0 โดยใช้ 2M HCl ทำการกรองของแข็งสีเหลืองส้มที่เกิดขึ้น และนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้ตัวทำละลายผสม Hexane: EtOAc = 2:1 ($R_f$ = 0.48) จะได้ของแข็งสีเหลืองของไดไนโตรคาร์บาโซล (**DNC**) (0.09 g, 54% yield, m.p. 382, m.p. from [27] 386)

$^1$H NMR spectrum (DMSO-$d_6$, 400 MHz), δ = 7.76 (2H, d, *J* = 9.2 Hz, $H_{1, 8}$), 8.39 (2H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, $H_{2, 7}$), 9.49 (2H, d, *J* = 2.4 Hz, $H_{4, 5}$), 12.70 (1H, s, NH)

FT-IR spectrum (KBr, $cm^{-1}$) : 3095 (Aromatic C-H Stretching), 1604 (N-H Bending), 1520 (N-O Stretching), 1348 (C-N Stretching)



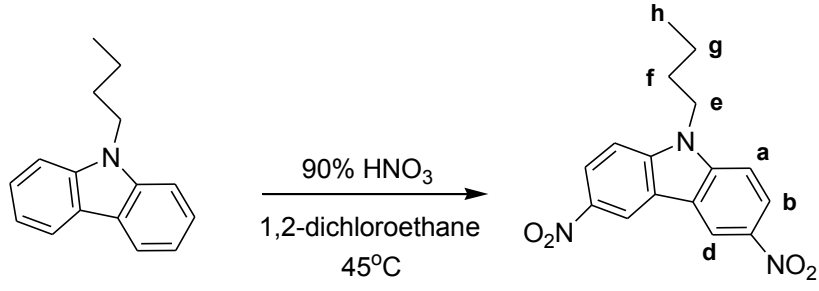

**ภาพที่ 4** รีเอเจนต์และสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ *N*-บิวทิวคาร์บาโซล

1.3 การสังเคราะห์ **BNC** ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

ผสมคาร์บาโซล 1.00 กรัม (0.006 mol) และ NaOH 0.26 g (0.0065 mol) ละลายใน DMSO จำนวน 20 mL บรรจุลงในขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 100 mL ปรับอุณหภูมิไปที่ 60˚C จากนั้นเติม 1-Bromobutane จำนวน 1.14 mL (0.065 mol) ทีละน้อยๆ คนสารละลายผสมที่อุณหภูมิเดิมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออก ของแข็งที่ได้นำไปทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่าง Dichloromethane : Hexane เท่ากับ 7:3 ($R_f$ = 0.7) จะได้ของแข็งสีขาวของ *N*-บิวทิวคาร์บาโซล (51.47%yield)

$^1$H NMR spectrum ($CDCl_3$, 400 MHz), $\delta$ = 0.96 (3H, t, *J* = 7.6 Hz, $H_h$), 1.41 (2H, sixtet, *J* = 7.6 Hz, $H_g$), 1.87 (2H, pentet, *J* = 7.2 Hz, $H_f$), 4.32 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, $H_e$), 7.25 (2H, dd, *J* = 7.6, 2.8 Hz, $H_c$), 7.42 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, $H_a$), 7.45 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, $H_b$), 8.11 (2H, d, *J* = 7.6 Hz, $H_d$)

FT-IR spectrum (KBr, $cm^{-1}$) : 3042 (Aromatic C-H Stretching), 2927 (Aliphatic C-H Stretching), 1590 (C=C Stretching), 1450 (C-H Bending), 1324 (C-N Stretching)




**ภาพที่ 5** รีเอเจนต์และสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ **BNC**

*N*-บิวทิวคาร์บาโซล 0.669 g (0.003 mol) ผสมกับตัวทำละลาย 1,2-dichloroethane ปริมาตร 10 mL บรรจุลงในขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 100 mL คนสารผสมจนละลายและปรับอุณหภูมิไปที่ 10˚C หลังจากนั้นเติมสารละลายผสมของ 90% $HNO_3$ 0.56 mL กับ 1,2-dichloroethane 0.56 mL ทีละหยดโดยใช้เวลาในการเติมไม่น้อยกว่า 1 ชั่วโมง เมื่อเติมกรดจนหมดปรับอุณหภูมิไปที่ 45°C และตั้งสารผสมที่อุณหภูมินี้อีก 4 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองตะกอนสีเหลืองและล้างด้วยน้ำกลั่น 2-3 ครั้ง จะได้ของแข็งสีเหลืองของ **BNC** (63.85%yield, $R_f$ = 0.32 ใน Dichloromethane : Hexane เท่ากับ 3:2, m.p. 301.1-302.3, m.p. from [27] 298)

$^1$H NMR spectrum (DMSO-$d_6$, 400 MHz), $\delta$ = 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, $H_h$), 1.31 (2H, sixtet, *J* = 7.6 Hz, $H_g$), 1.79 (2H, pentet, *J* = 7.2 Hz, $H_f$), 4.58 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, $H_e$), 7.96 (2H, d, *J* = 9.2 Hz, $H_a$), 8.44 (2H, dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, $H_b$), 9.52 (2H, d, *J* = 2.4 Hz, $H_d$)

FT-IR Spectrum (KBr, $cm^{-1}$) : 3091 (Aromatic C-H Stretching), 2956 (Aliphatic C-H Stretching), 1605 (C=C Stretching), 1450 (C-H Bending), 1324 (C-N

Stretching), 1514 (N-O Stretching), 1335 (C-N Stretching)

**2. การศึกษาความเลือกจำเพาะในการตรวจวัดไอออนลบของ BNC, MNC และ DNC**

2.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ไอออนลบที่ใช้อยู่ในรูปของเกลือเตตระบิวทิวแอมโมเนียม ตัวทำละลายที่ใช้เป็นชนิด AR Grade เครื่องยูวี-วิสิเบิลที่ใช้ในการศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดคือเครื่อง UV Single Beam รุ่น UNICAM 8625 UV/VIS Spectrometerของบริษัท Bangkok High LAB Co., Ltd. ส่วนเครื่องยูวี-วิสิเบิลที่ใช้ในการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงคือเครื่อง UV Double Beam รุ่น Jasco V-650 Spectrophotometer ของบริษัท ANALYTICAL LAB SCIENCE CO., LTD. การศึกษาด้วยเทคนิค NMR ใช้เครื่อง NMR Spectrometer รุ่น Uthashield Advance 400 ของบริษัท Bruker

2.2 การเปลี่ยนแปลงสีที่สังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่าของ **BNC, MNC** และ **DNC** เมื่อเติมไอออนลบ

2.2.1 การหาระบบตัวทำละลายที่เหมาะสม

สารละลายของ **MNC** ที่ความเข้มข้น $1x10^{-3}$ M ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ดังนี้ Dimethylsulfoxide (DMSO), Dimethylformamide (DMF), Acetone, Acetonitrile (MeCN), Dichloromethane (DCM), Methanol (MeOH) และตัวทำละลายผสม DMSO:MeOH = 1:1 ถูกนำมาศึกษาความสามารถในการเปลี่ยนสีที่สังเกตเห็นด้วยตาเปล่ากับไอออนลบ 11 ชนิด คือ $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$, $BzO^-$, $NO_3^-$, $HSO_4^-$, $Cl^-$, $ClO_4^-$, $Br^-$ และ $I^-$ โดยวิธีการศึกษาเริ่มต้นจากการปิเปตสารละลายของรีเซบเตอร์ **MNC** จำนวน 2 mL ใส่ลงในขวดไวแอล จากนั้นเติมไอออนลบในรูปของแข็ง (จำนวนเท่ากับ 2 equivalent ของสารละลาย **MNC** ปริมาตร 2 mL) ลงไปคนจนละลาย เปรียบเทียบสีของสารละลายก่อนและหลังเติมไอออนลบ

****BNC** และ **DNC** ทำการทดลองเช่นเดียวกับ **MNC****

2.2.2 การหาค่าความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของไอออนลบที่สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสี ในระบบตัวทำละลาย DMSO

ไอออนลบที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วย $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$ การทดลองในหัวข้อนี้จะใช้สารละลาย **MNC** หรือ **DNC** ความเข้มข้น $2x10^{-3}$ M ปริมาตร 1 mL มาผสมกับสารละลายไอออนลบที่ความเข้มข้นต่างๆ (เริ่มต้นที่ความเข้มข้น $2x10^{-3}$ M จากนั้นลดความเข้มข้นลงไปเรื่อยๆ) ปริมาตร 1 mL เปรียบเทียบสีของสารละลายหลังเติมไอออนลบที่ความเข้มข้นต่างๆ

2.3 การหาค่าความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของไอออนลบที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลของ **MNC** และ **DNC**

ไอออนลบที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วย $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$ ความเข้มข้นของสารละลาย **MNC** หรือ **DNC** เท่ากับ $2x10^{-3}$ M ในตัวทำละลาย DMSO ส่วนสารละลายไอออนลบเตรียมที่ความเข้มข้น $2x10^{-2}$ M, $2x10^{-3}$ M และ $2x10^{-4}$ M ทำการปิเปตสารละลาย **MNC** หรือ **DNC** ปริมาตร 1.00 mL ลงในขวดไวแอล และเติมสารละลายไอออนลบลงไปให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายหลังผสม ดังนี้ $5x10^{-4}$, $1x10^{-4}$, $9x10^{-5}$, $8x10^{-5}$, $7x10^{-5}$, $6x10^{-5}$, $5x10^{-5}$, $4x10^{-5}$, $3x10^{-5}$, $2x10^{-5}$, $1x10^{-5}$, $9x10^{-6}$, $8x10^{-6}$, $7x10^{-6}$, $6x10^{-6}$, $5x10^{-6}$, $4x10^{-6}$, $3x10^{-6}$, $2x10^{-6}$, $1x10^{-6}$ M ปรับปริมาตรรวมให้เป็น 2.00 mL ด้วย DMSO จากนั้นนำแต่ละชุดการทดลองไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 500 nm เลือกความเข้มข้นต่ำที่สุดของไอออนลบที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ 500 nm สูงกว่าของเซนเซอร์เริ่มต้น และมีค่าไม่ต่ำกว่า 0.10

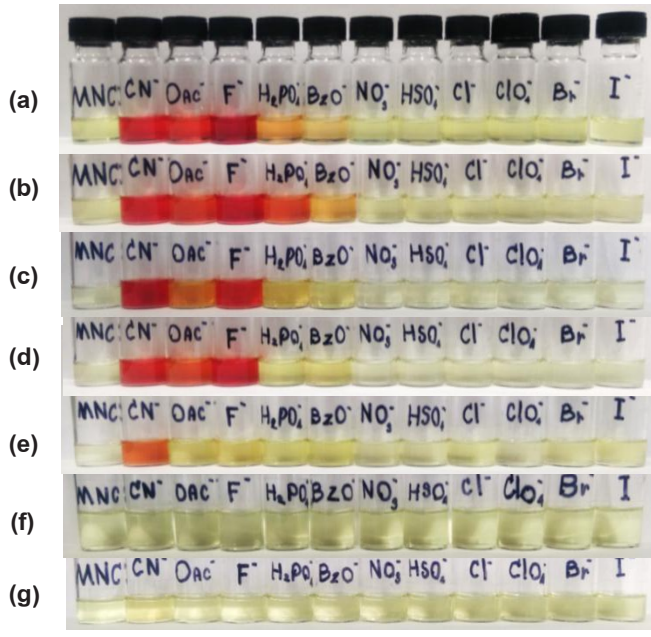
2.4 ศึกษาการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง **DNC** กับไอออนลบ ด้วยเทคนิค $^1$H-NMR

ไอออนลบที่ใช้ศึกษา คือ $F^-$ วิธีการทดลองทำได้โดยเตรียมสารละลาย **DNC** ความเข้มข้น $5x10^{-3}$ M ใน DMSO-$d_6$ ปริมาตร 0.5 mL ลงในหลอด NMR และเติมไอออน $F^-$ จำนวน 0.0032 กรัม (4 Equivalent) เขย่าจนละลายหมด นำสารที่เตรียมไปวัดด้วยเทคนิค $^1$H-NMR โดยติดตามสัญญาณในช่วง 0 – 17 ppm

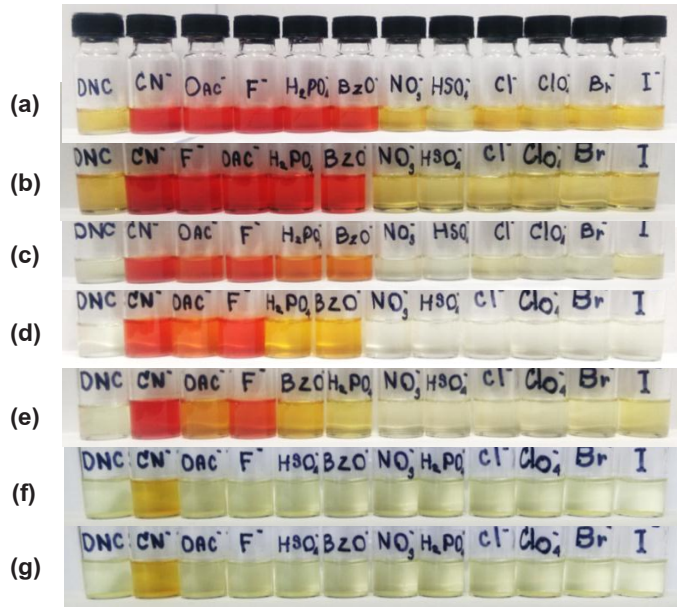
## ผลการวิจัย

**1. การเปลี่ยนแปลงสีที่สังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่าของ BNC, MNC และ DNC เมื่อเติมไอออนลบ**

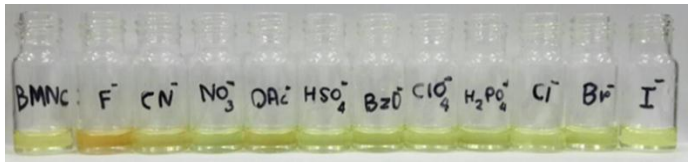
เมื่อเติมไอออนลบลงไปในสารละลาย **MNC** ที่ระบบตัวทำละลาย DMSO และ DMF พบว่ากลุ่มไอออนลบที่มีความเป็นเบสสูงคือ $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$ จะทำให้สารละลาย **MNC** เปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดง (ภาพที่ 6a และ 6b) การเติมไอออนลบ $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$ พบการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีส้ม ส่วนไอออนลบอื่นๆ ที่เหลือไม่พบการเปลี่ยนสี นอกจากนี้เมื่อศึกษาผลของตัวทำละลายโดยทำการเปลี่ยนไปใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วลดลง คือ Acetone, MeCN และ DCM พบว่าเมื่อลดขั้วตัวทำละลายลงจะทำให้การเปลี่ยนสีเกิดน้อยลงโดยเฉพาะกับไอออนลบ $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$ (ภาพที่ 6c และ 6d) ผลของการทดลองที่น่าสนใจคือ ระบบตัวทำละลาย DCM มีเฉพาะ $CN^-$ เท่านั้นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของ **MNC** จากสีเหลืองอ่อนเป็นสีส้ม (ภาพที่ 6e) ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า DCM เป็นตัวทำละลายที่เหมาะสมต่อการตรวจวัด $CN^-$ งานวิจัยนี้ยังมีการใช้ตัวทำละลายกลุ่ม Protic Solvent นั่นคือ MeOH พบว่าการมี MeOH อยู่ในระบบจะไม่พบการเปลี่ยนสีของ **MNC** (ภาพที่ 6f และ 6g) ในกรณีของ **DNC** ซึ่งมีหมู่ไนโตร 2 หมู่บนโมเลกุลทำให้ที่ตำแหน่ง NH – คาร์บาโซล มีความเป็นกรดมากกว่า **MNC** เนื่องจากในโมเลกุลมีหมู่ดึงอิเลกตรอนมากกว่า การเปลี่ยนสีของ **DNC** พบว่าให้ผลการทดลองคล้ายคลึงกับ **MNC** แต่การเปลี่ยนสีจะเกิดขึ้นชัดเจนกว่า นั่นคือเกิดการเปลี่ยนเป็นสีแดงเข้มกับไอออนลบ 5 ชนิด คือ $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$ (ภาพที่ 7a และ 7b) ผลการศึกษาการลดขั้วของตัวทำละลายพบว่าจะทำให้การเปลี่ยนสีเกิดลดลงโดยเฉพาะกับกรณีการเติม $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$ (ภาพที่ 7c – 7e) ระบบตัวทำละลายที่เหมาะสมโดยเกิดการเปลี่ยนสีเฉพาะกับ $CN^-$ คือ MeOH หรือตัวทำละลายผสม DMSO:MeOH (1:1) โดยเกิดการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเหลืองเข้ม (ภาพที่ 7f และ 7g) แต่ในกรณีของ **BNC** พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนสีของสารละลายเมื่อเติมไอออนลบชนิดต่างๆ ยกเว้นการเติม $F^-$ เกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีส้มอ่อน (ภาพที่ 8)




**ภาพที่ 6** การเปลี่ยนแปลงสีของ **MNC** กับไอออนลบชนิดต่างๆ ในระบบตัวทำละลาย (a) DMSO (b) DMF (c) Acetone (d) MeCN (e) DCM (f) MeOH (g) DMSO:MeOH (1:1)



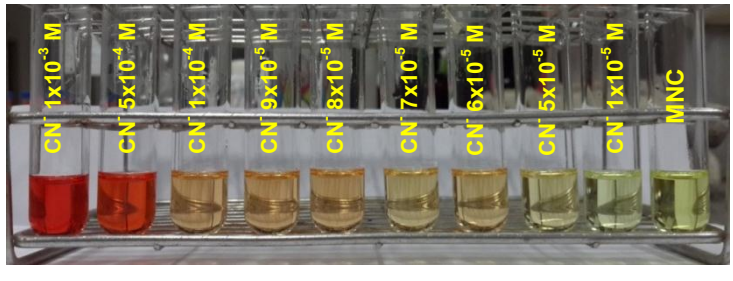

**ภาพที่ 7** การเปลี่ยนแปลงสีของ **DNC** กับไอออนลบชนิดต่างๆ ในระบบตัวทำละลาย (a) DMSO (b) DMF (c) Acetone (d) MeCN (e) DCM (f) MeOH (g) DMSO:MeOH (1:1)



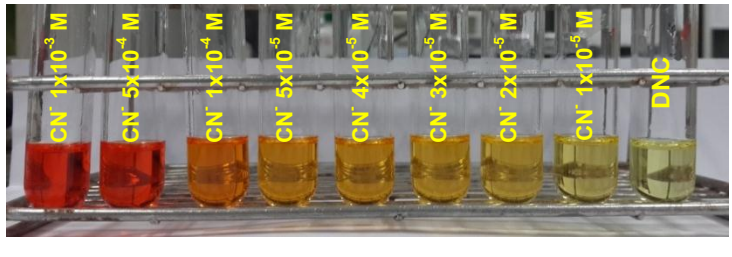

**ภาพที่ 8** การเปลี่ยนแปลงสีของ **BNC** กับไอออนลบชนิดต่างๆ ในระบบตัวทำละลาย DMSO

**2. การหาค่าความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของไอออนลบที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยการสังเกตสีด้วยตาเปล่า และเทคนิคยูวี-วิสิเบิลของ MNC และ DNC ในระบบตัวทำละลาย DMSO**

จากการศึกษาระบบตัวทำละลายที่มีผลต่อการเปลี่ยนสีของ **MNC** และ **DNC** เมื่อเติมไอออนลบ พบว่าระบบที่เหมาะสมที่สุดคือ DMSO และ DMF เนื่องจากทั้ง **MNC** และ **DNC** สามารถละลายได้ดีที่สุด และสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีได้ง่ายและชัดเจน แต่การทดลองเพื่อหาค่าเข้มข้นต่ำสุดของไอออนลบที่ตรวจวัดได้จะเลือกใช้ DMSO เป็นตัวทำละลาย เนื่องจากเป็นตัวทำละลายเดียวกันกับที่ใช้ศึกษาในเทคนิค $^{1}$H-NMR โดยจะทำการศึกษากับไอออนลบ 5 ชนิดคือ $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$, และ $BzO^-$ ซึ่งเป็นไอออนลบที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีจากเหลืองอ่อนเป็นแดงในระบบ DMSO จากการสังเกตการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าเมื่อเติมไอออนลบที่ความเข้มข้นต่างๆ ลงไปในสารละลายของ **MNC** และ **DNC** โดยเลือกความเข้มข้นต่ำที่สุดของไอออนลบที่ยังสามารถเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าเมื่อเทียบกับสีของสารละลายเริ่มต้นจาก **MNC** และ **DNC** ได้ผลของความเข้มข้นต่ำที่สุดของไอออนลบดังตารางที่ 1 และตัวอย่างภาพการเปรียบเทียบสีที่เปลี่ยนแปลงไปของสารละลาย **MNC** และ **DNC** หลังเติม $CN^-$ ที่ต่างความเข้มข้นแสดงดังภาพที่ 9 และ 10 ตามลำดับ

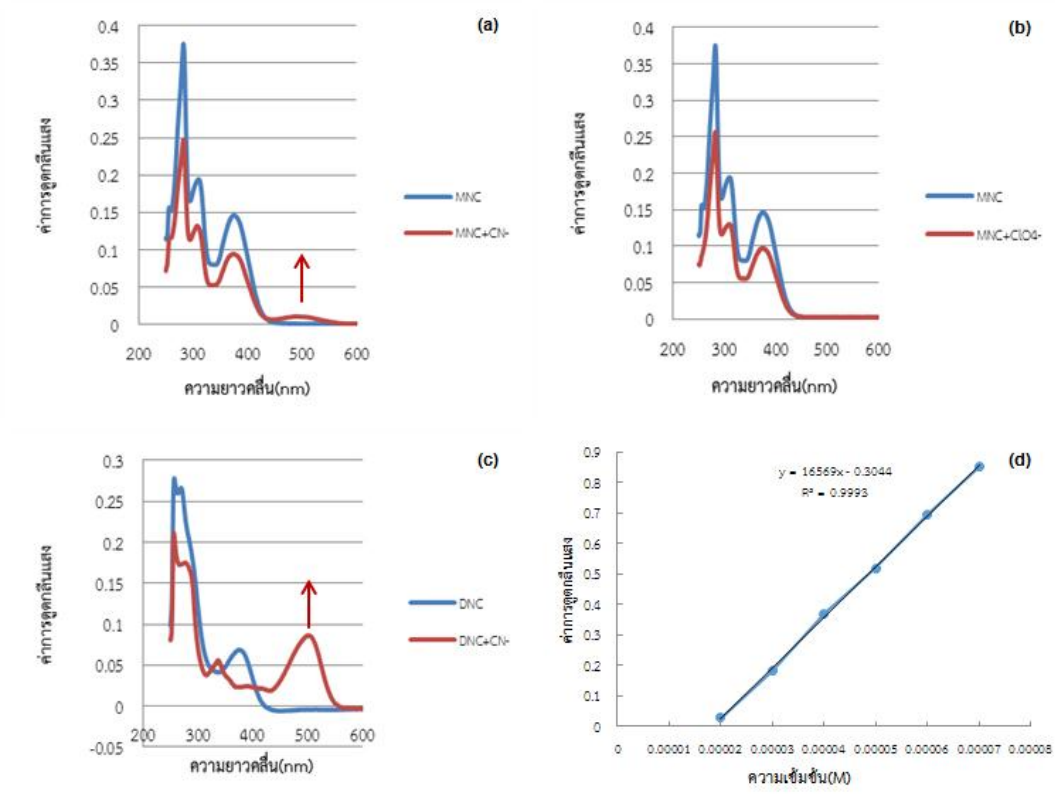



**ภาพที่ 9** การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย **MNC** ความเข้มข้น $1x10^{-3}$ M ใน DMSO เมื่อเติม $CN^-$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ




**ภาพที่ 10** การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย **DNC** ความเข้มข้น $1x10^{-3}$ M ใน DMSO เมื่อเติม $CN^-$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ **MNC** ในตัวทำละลาย DMSO พบว่า **MNC** จะให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 3 ความยาวคลื่น คือ $\lambda_{max}$ = 282.5, 314, 385.5 nm การเติมไอออนลบ ($CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$) จำนวนมากเกินพอ (100 Equivalents) ลงไป พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของทั้ง 3 ความยาวคลื่นจะลดลง และมีการปรากฏของความยาวคลื่นใหม่ที่ $\lambda_{max}$ ประมาณ 500 nm (ภาพที่ 11a) ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นที่สอดคล้องกับการเกิดสีแดงของสารละลาย **MNC** หลังการเติมไอออนลบ ผลดังกล่าวไม่พบในไอออนลบอื่นๆ ที่ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของ **MNC** (ภาพที่ 11b) ส่วนกรณีของ **DNC** พบว่าจะให้ผลการทดลองเช่นเดียวกับ **MNC** โดยค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้นจะปรากฏที่ $\lambda_{max}$ = 257, 270, 384 nm เมื่อเติมไอออนลบ ($CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$) จะพบการปรากฏค่าการดูดกลืนใหม่ที่ $\lambda_{max}$ ประมาณ 500 nm (ภาพที่ 11c) แต่จะมีค่าการดูดกลืนแสงที่มากกว่าของ **MNC** การหาความเข้มข้นต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลจะทำการติดตามค่าการดูดกลืนแสงที่ 500 nm เมื่อทำการเติมไอออนลบที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยจะได้กราฟช่วงที่เป็นเส้นตรงซึ่งพล็อตระหว่างค่าความเข้มข้นไอออนลบกับค่าการดูดกลืนแสดงดังภาพที่ 11d ความเข้มข้นต่ำที่สุดของไอออนลบที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ 500 nm สูงกว่าของเซนเซอร์เริ่มต้นและมีค่าไม่ต่ำกว่า 0.10 คือค่าขีดจำกัดต่ำสุดแสดงดังตารางที่ 1



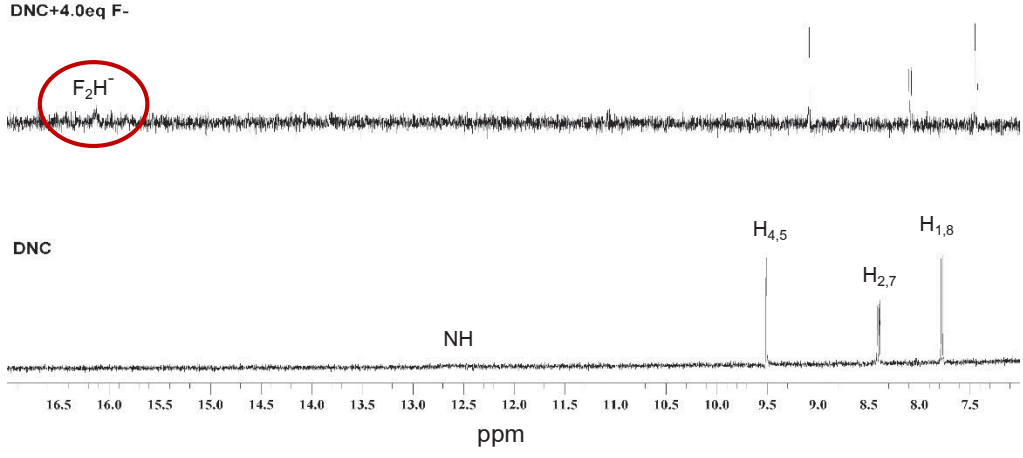

**ภาพที่ 11** สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปของสารละลายความเข้มข้น $1x10^{-5}$ M (a) **MNC**+$CN^-$ (b) **MNC**+$ClO_4^-$ (c) **DNC**+$CN^-$ ใน DMSO ปริมาณไอออนลบที่เติมคือ 100 Equivalent และ (d) กราฟช่วงความเป็นเส้นตรงจากการศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดจากระบบ **MNC**+$CN^-$

**ตารางที่ 1** ค่าความเข้มข้นต่ำสุดของไอออนลบที่สามารถตรวจวัดได้จากการสังเกตด้วยตาเปล่าและเทคนิคยูวี-วิสิเบิล

| ไอออนลบ | ความเข้มข้นไอออนลบต่ำสุด จากการสังเกตด้วยตาเปล่า (Molar) | | ความเข้มข้นไอออนลบต่ำสุด จากเทคนิคยูวี-วิสิเบิล (Molar) | |
|---|---|---|---|---|
| | **MNC** | **DNC** | **MNC** | **DNC** |
| $CN^-$ | $5.0x10^{-5}$ | $1.0x10^{-5}$ | $3.0x10^{-5}$ | $2.0x10^{-6}$ |
| $F^-$ | $6.0x10^{-5}$ | $2.0x10^{-5}$ | $3.0x10^{-5}$ | $1.0x10^{-5}$ |
| $AcO^-$ | $5.0x10^{-5}$ | $2.0x10^{-5}$ | $1.0x10^{-4}$ | $6.0x10^{-6}$ |
| $H_2PO_4^-$ | $1.0x10^{-4}$ | $3.0x10^{-5}$ | $2.0x10^{-3}$ | $1.0x10^{-5}$ |
| $BzO^-$ | $5.0x10^{-4}$ | $2.0x10^{-5}$ | $5.0x10^{-3}$ | $8.0x10^{-6}$ |

**3. ศึกษาการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง DNC กับไอออนลบ ด้วยเทคนิค $^1$H-NMR**

เทคนิค $^1$H-NMR ถูกนำมาใช้ในการศึกษาอันตรกิริยาระหว่าง **DNC** กับไอออนลบ $F^-$ โดยทำการติดตามสเปกตรัม NMR ที่เปลี่ยนแปลงไปของ **DNC** ภายหลังการเติม $F^-$ (ภาพที่ 12) ผลที่ได้พบว่าการเติม $F^-$ มากเกินพอทำให้เกิดการหายไปของสัญญาณ NH-โปรตอนที่ตำแหน่งประมาณ 12.5 ppm และพบการเลื่อนสัญญาณโปรตอนของวงอะโรมาติกไปทาง upfield (Chemical Shift ที่ต่ำลง) นอกจากนี้มีการปรากฏของสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งประมาณ 16 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ $F_2H^-$ [31-34] ผลที่ได้ดังกล่าวแสดงถึงการที่ $F^-$ เข้าไปดึงโปรตอนออกมาจากโมเลกุลเซนเซอร์และทำให้เกิดไอออนลบ $F_2H^-$



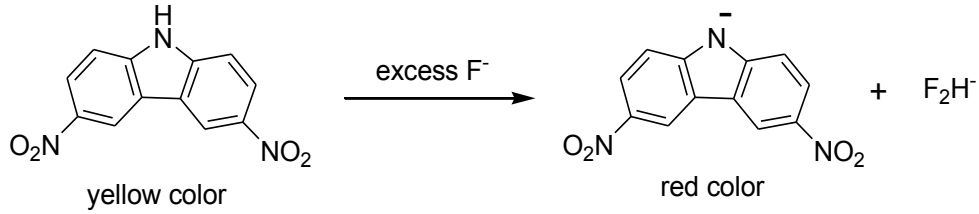

**ภาพที่ 12** การเปรียบเทียบ NMR สเปกตรัมของ **DNC** และ **DNC**+$F^-$ ในตัวทำละลาย DMSO-$d_6$

**สรุปและอภิปรายผล**

จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค $^1$H-NMR อธิบายได้ว่าการเติมไอออนลบ $F^-$ ซึ่งเป็นไอออนลบที่มีความเป็นเบสสูงลงไปในสารละลายของ **DNC** จะทำให้เกิดกลไกการหลุดโปรตอน (Deprotonation) ที่ตำแหน่ง NH – คาร์บาโซล แสดงดังภาพที่ 13 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายหลังการหลุดโปรตอนของ **DNC** (Deprotonated Form) จะเกิดการเปลี่ยนสีจากเหลืองไปเป็นแดง และจากผลการสังเกตการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าพบว่าจะมีเฉพาะการเติมไอออนลบที่มีความเป็นเบสสูงเท่านั้นจึงจะทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของ **MNC** และ **DNC** โดยการเปลี่ยนสีจะมีความเข้มมากขึ้นเมื่อเติมไอออนลบที่มีความเป็นเบสที่มากกว่า เมื่อพิจารณาลำดับความแรงของความเป็นเบสของไอออนลบจากค่า $pK_b$ ในตัวทำละลาย DMSO มีลำดับดังนี้ $F^- > CN^- > AcO^- > BzO^- > H_2PO_4^- > Cl^- > Br^-$ [35] ดังนั้น $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$, และ $BzO^-$ จึงเป็นกลุ่มไอออนลบที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของ **MNC** โดยไอออนลบที่มีความเป็นเบสที่มากกว่า ($CN^-$, $F^-$ และ $AcO^-$) จะสามารถดึงโปรตอนได้ดีกว่า การเปลี่ยนสีจึงเกิดมากกว่า มีงานวิจัยจำนวนมากที่เคยรายงานเกี่ยวกับโมเลกุลเซนเซอร์ที่เปลี่ยนสีได้โดยอาศัยกลไกการเข้าไปดึงโปรตอนบนโมเลกุลเซนเซอร์โดยไอออนลบ [15-16, 21, 36] นอกจากนี้เมื่อทำเปลี่ยนขั้วของตัวทำละลายพบว่าทำให้เกิดความเลือกจำเพาะต่อการตรวจวัดไอออนลบที่แตกต่างกันของเซนเซอร์ทั้งสองโดย **MNC** จะเกิดความเลือกจำเพาะต่อ $CN^-$ เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำ ส่วน **DNC** จะเกิดความเลือกจำเพาะต่อ $CN^-$ เมื่อใช้ตัวทำละลายชนิด Protic Solvent ผลดังกล่าวอธิบายได้ว่าการลดขั้วของตัวทำละลายจะทำให้การเปลี่ยนสีลดลง เนื่องจากเมื่อ NH-คาร์บาโซลเกิดการหลุดโปรตอนจะทำให้เกิดสปีชีส์ที่มีประจุลบขึ้นที่ N-คาร์บาโซล การใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำจะไม่สนับสนุนให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีประจุทำให้ขบวนการหลุดโปรตอนจึงเกิดยากขึ้น ดังนั้นในกรณีของ **MNC** ในตัวทำละลาย DCM จะมีเฉพาะไอออนลบ $CN^-$ เท่านั้นที่เข้าไปดึงโปรตอนได้ ส่วนการใช้ตัวทำละลาย MeOH ซึ่งเป็นตัวทำละลายกลุ่ม Protic Solvent นั้นจะไปขัดขวางการหลุดโปรตอนที่ NH-คาร์บาโซล เนื่องจาก MeOH เป็นตัวทำละลายที่สามารถให้โปรตอนได้ ดังนั้นเมื่อมี MeOH ในระบบ ไอออนลบจึงเข้าไปรับโปรตอนจาก MeOH แทนที่จะเข้าไปดึงโปรตอนที่โมเลกุล **MNC** แต่ในกรณีของ **DNC** ที่พบว่าสามารถเกิดการเปลี่ยนสีได้เมื่อเติม $CN^-$ ในระบบตัวทำละลาย MeOH อาจเนื่องมาจากการที่หมู่ NH-คาร์บาโซลของ **DNC** มีความเป็นกรดที่สูงกว่า **MNC** จึงสามารถแข่งขันกับตัวทำละลาย MeOH ในการให้โปรตอนแก่ไอออนลบได้ จึงสังเกตเห็นการเปลี่ยนสี ส่วนโมเลกุล **BNC** ที่มีการแทนที่หมู่ NH ด้วย *N*-Butyl จะทำให้ไอออนลบไม่สามารถเข้ามาดึงโปรตอนที่ NH-คาร์บาโซลได้เหมือน **MNC** และ **DNC** ดังนั้นกลไกการเปลี่ยนสีจึงไม่เกิดขึ้น

ผลการทดลองที่ช่วยสนับสนุนกลไกการหลุดโปรตอนของเซนเซอร์โดยไอออนลบคือผลจากเทคนิคยูวี-วิสิเบิลที่พบการเกิด $\lambda_{max}$ ใหม่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 500 nm ซึ่งน่าจะเป็นค่าการดูดกลืนของสปีชีส์ใหม่ที่เกิดขึ้นของ **MNC** และ **DNC** นั่นคือสปีชีส์ที่อยู่ในรูป Deprotonated Form นอกจากนี้กรณีของ **DNC** พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงที่มากกว่าของ **MNC** แสดงว่าสปีชีส์ Deprotonated form ของ **DNC** เกิดขึ้นได้ดีกว่า ซึ่งสอดคล้องกับการที่ **DNC** เป็นโมเลกุลที่ตำแหน่ง NH – คาร์บาโซล มีความเป็นกรดสูงกว่าจึงถูกไอออนลบดึงโปรตอนได้ง่ายกว่า นอกจากนี้ผลการทดลองจากตารางที่ 1 พบว่า **DNC** จะให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดต่อการตรวจวัดไอออนลบที่ต่ำกว่า **MNC** ทั้งจากเทคนิคการสังเกตสีด้วยตาเปล่าและยูวี-วิสิเบิล ไอออนลบ $CN^-$ จะให้ค่าขีดจำกัดต่ำที่สุดทั้งในระบบ **DNC**

และ **MNC** โดยค่าขีดจำกัดต่ำที่สุดสำหรับการตรวจวัด $CN^-$ ได้จากการใช้ **DNC** ซึ่งมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดเท่ากับ $2.0x10^{-6}$ M ส่วนผลจากเทคนิคสังเกตการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าพบว่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ยังสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีของ **MNC** พบในชุดการทดลองที่เติมไอออนลบ 3 ชนิดคือ $CN^-$, $F^-$ และ $AcO^-$ ส่วนกรณีของ **DNC** ไม่พบความแตกต่างของค่าความเข้มข้นต่ำสุดของไอออนลบทั้ง 5 ชนิด ($CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$) อธิบายได้จาก **DNC** เป็นโมเลกุลที่หมู่ NH-คาร์บาโซลที่มีความเป็นกรดมากกว่า **MNC** ดังนั้นไอออนลบที่มีความเป็นเบสสูงทั้ง 5 ชนิดจึงสามารถเข้าไปดึงโปรตอนที่ NH-คาร์บาโซลได้ไม่แตกต่างกัน แต่สำหรับ **MNC** จะมีเฉพาะไอออนลบที่มีความเป็นเบสสูงที่สุดเท่านั้นนั่นคือ $F^-$, $CN^-$ และ $AcO^-$ จึงจะเข้าไปดึงโปรตอนได้อย่างรวดเร็วและทำให้เกิดการเปลี่ยนสี




**ภาพที่ 13** การนำเสนอกลไกการหลุดโปรตอนที่ตำแหน่ง NH-คาร์บาโซลของ **DNC** โดยไอออนลบ $F^-$

ผลการทดลองทั้งหมดสรุปได้ว่า โมเลกุล **MNC**, **DNC** และ **BNC** ถูกสังเคราะห์ขึ้นและนำมาศึกษาความสามารถในการเป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนลบ ผลการศึกษาพบว่ามีเฉพาะ **MNC** และ **DNC** ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนสีเมื่อเติมไอออนลบ โดยการเปลี่ยนสีของเซนเซอร์ทั้งสองเกิดขึ้นเฉพาะกับไอออนลบที่มีความเป็นเบสสูง คือ $CN^-$, $F^-$, $AcO^-$, $H_2PO_4^-$ และ $BzO^-$ การเปลี่ยนสีเกิดผ่านขบวนการหลุดของโปรตอนที่ NH-คาร์บาโซล การเปลี่ยนระบบตัวทำละลายทำให้ **MNC** และ **DNC** มีความจำเพาะต่อการตรวจวัดไอออน $CN^-$ ในระบบตัวทำละลาย DCM และ DMSO:MeOH (1:1 โดยปริมาตร) ตามลำดับ ผลการศึกษาหาความเข้มข้นต่ำสุดของไอออนลบที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยการสังเกตสีด้วยตาเปล่าและเทคนิคยูวี-วิสิเบิลในระบบตัวทำละลาย DMSO พบว่าไอออนลบ $CN^-$ จะให้ค่าขีดจำกัดต่ำที่สุด โดย **DNC** จะให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด $CN^-$ ที่ดีกว่า **MNC**

**กิตติกรรมประกาศ**

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก สกว. (MRG5580242) และทุนสนับสนุนการวิจัยสำหรับบัณฑิต พสวท. แรกบรรจุ (018/2557)

**เอกสารอ้างอิง**

[1] Zhou, Y., Zhang, J. F.; and Yoon, J. (2014, March). Fluorescence and Colorimetric Chemosensors for Fluoride-Ion Detection. *Chemical Reviews*. 114(10): 5511–5571.

[2] Miller, G. C., Pritsos, C. A. (2001, February). Unresolved Problems with the Use of Cyanide in Open Pit Precious Metals Mining. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects, Proceedings of a Symposium held at Annual Meeting of TMS*. 73-81.

[3] Boening, D. W.; and Chew, C. M. (1999, January). A Critical Review: General Toxicity and Environmental Fate of Three Aqueous Cyanide Ions and Associated Ligands. *Water, Air, & Soil Pollution*. 109(1-4): 67-79.

[4] Peter, B. N., James, R. A., Lyddiard, K. P. W.; and Christopher, P. (2011, March). Brain Glutathione as a Target for Aetiological factors in Neurolathyrism and Konzo. *Food and Chemical Toxicology*. 49(3): 662–667.

[5] Sónia, C. C., Renato, X. S., Sandra, M. C., Maria, S. S., Catarina R. O.; and Paula, I. M. (2012, January). Cyanide Preconditioning Protects Brain Endothelial and NT2 Neuron-Like Cells Against Glucotoxicity: Role of Mitochondrial Reactive Oxygen Species and HIF-1α. *Neurobiology of Disease*. 45(1): 206–218.

[6] Muir, G. D. (1977). *Hazards in the Chemical Laboratory*. The Royal Chemical Society: London.

[7] Ke, B., Chen, W., Ni, N., Cheng, Y., Dai, C., Dinh, H.; and Wang, B. (2013, March). A Fluorescent Probe for Rapid Aqueous Fluoride Detection and Cell Imaging. *Chemical Communication (Camb)*. 49(25): 2494–2496.

[8] Kumar, S., Saini, R.; and Kaur, D. (2011, December). 2-(*p*-Nitrophenylthioureido)-3-aminonaphtho-1,4-quinone as a Water Tolerant. *Sensor and Actuator B: Chemical*. 160(1): 705-712.

[9] Schluepmann, H., Berke, L.; and Sanchez-Perez, G. F. (2011, November). Metabolism Control over Growth: A Case for Trehalose-6-phosphate in Plants. *Journal of Experimental Botany*. 63(9): 3379-3390.

[10] Lohr, H. G., Vogtle, F. (1985, March). Chromo- and Fluoroionophores. A New Class of Dye Reagents. *Accounts of Chemical Research*. 18(3): 65-72.

[11] Bissell, R. A., de Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N., Lynch, P. L. M., Maguire, G. E. M.; and Sandanayake, K. R. A. S. (1992). Molecular Fluorescent Signalling with 'Fluor–Spacer–Receptor' Systems: Approaches to Sensing and Switching devices *via* Supramolecular Photophysics. *Chemical Society Reviews*. 21: 187-195.

[12] Schmidtchen, F. P.; and Berger, M. (1997, August). Artificial Organic Host Molecules for Anions. *Chemical Reviews*. 97(5): 1609-1646.

[13] Beer. P. D.; and Gale. P. A. (2001, February). Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*. 40(3): 486-516.

[14] Anzenbacher, P., Palacios, M. A., Kursikova, J.; and Marquez, M. (2005, August). Simple Electrooptical Sensors for Inorganic Anions. *Organic Letters*. 7(22): 5027-5030.

[15] Niu, H.-T., Jiang, X., He, J.; and Cheng, J.-P. (2008, September). A highly Selective and Synthetically Facile Aqueous-Phase Cyanide Probe. *Tetrahedron Letters*. 49: 6521-6524.

[16] Odago, M. O., Colabello, D. M.; and Lees, A. J. (2010, July). A Simple Thiourea Based Colorimetric Sensor for Cyanide Anion. *Tetrahedron*. 66: 7465-7471.

[17] Moon, K. S., Singh, N., Lee, G. W.; and Jang, D. O. (2007, July). Colorimetric Anion Chemosensor Based on 2-Aminobenzimidazole: Naked-eye Detection of Biologically Important Anions. *Tetrahedron*. 63: 9106-9111.

[18] Batista, R. M. F., Costa, S. P. G.; and Raposo, M. M. M. (2014, October). Selective Colorimetric and Fluorimetric Detection of Cyanide in Aqueous Solution Using Novel Heterocyclic Imidazo-Anthraquinones. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 191: 791-799.

[19] Gupta, V. K., Singh, A. K.; and Gupta, N. (2014, August). Colorimetric Sensor for Cyanide and Acetate Ion using Novel Biologically Active Hydrazones. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 204: 125-135.

[20] Thangadurai, T. D., Singh, N. J., Hwang, I.-C., Lee, J. W., Chandran, R. P.; and Kim, K. S. (2007, April). 2-Dimensional Analytical Approach for Anion Differentiation with Chromofluorogenic Receptors. *Journal of Organic Chemistry*. 72: 5461-5464.

[21] Shang, X., Li, X., Han, J., Jia, S., Zhang, J.; and Xu. X. (2012, December). Colorimetric and Fluorescence Turn-on Sensor for Biologically Important Anions Based on Carbazole Derivative. *Inorganic Chemistry Communications*. 16: 37-42.

[22] Sanchez, G., Curiel, D., Tarraga, A.; and Molina, P. (2014, July). Anion Binding Studies on Receptors Derived from the Indolo[2,3-*a*]carbazole Scaffold Having Different Binding Cavity Sizes. *Sensors*. 14: 14038-14049.

[23] Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., Hoarau, O. D., Spitzmesser, S. K., White, A. J. P.; and Williams, D. J. (2003, May). Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts: Variations on the Central Donor. *Inorganic Chemistry*. 42(11): 3454-3465.

[24] Hameurlaine, A.; and Dehaen, W. (2003, January). Synthesis of Soluble Oligocarbazole Derivatives. *Tetrahedron Letters*. 44(5): 957-959.

[25] Blouin, N.; and Leclerc, M. (2008, September). Poly (2,7-carbazole) s: Structure-Property Relationships. *Accounts of Chemical Research*. 41(9): 1110-1119.

[26] Mukthung, C., Woski, S. P.; and Wichai, U. (2007, October). *Nitrocarbazole: Novel Universal Base for Biomolecular*. 33rd Congress on Science and Technology of Thailand (pp. ORC-OR-023). Nakhon Si Thammarat: Walailak University.

[27] Shufen, Z., Danhong, Z.; and Jinzong, Y. (1995). Nitration of Carbazole and *N*-Alkylcarbazoles. *Dyes and Pigments.* 27(4): 287-296.

[28] Nagarajan, R., Muralidharan, D.; and Perumal, P. T. (2004, August). A New and Facile Method for the Synthesis of Nitrocarbazole by Urea Nitrate. *Synthetic Communications*. 34(7): 1259-1264.

[29] Mudadu, M. S., Singh, A. N.; and Thummel, R. P. (2008, August). Preparation and Study of 1,8-Di(pyrid-2′-yl)carbazoles. *Journal of Organic Chemistry*. 73: 6513-6520.

[30] Pielichowski, J.; and Puszynski. A. (1974, July). Eine neue Methode zur Nitrierung des Carbazols and Seiner Derivate. *Monatshefte fur Chemie/Chemical Monthly*. 105(4):

[31] Kigga, M.; and Trivedi, D. R. (2014, January). Naked-eye Detection of Inorganic Fluoride Ion in Aqueous Media Using Base Labile Proton: A Different Approach. *Journal of Fluorine Chemistry*. 160: 1-7.

[32] Mukherjee, S., Paul, A. K.; and Stoeckli-Evans, H. (2014, June). A Family of Highly Selective Fluorescent Sensors for Fluoride Based on Excited State Proton Transfer Mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 201: 1190-1199.

[33] Boiocchi, M., Boca, L. D., Gomez, D. E., Fabbrizzi, L., Licchelli, M.; and Monzani, E. (2004, July). Nature of Urea-Fluoride Interaction: Incipient and Definitive Proton Transfer. *Journal of the American Chemical Society*. 126: 16507-16514.

[34] Wu, J., Lai, G., Li, Z., Lu, Y., Leng, T., Shen, Y.; and Wang, C. (2016, September). Novel 2,1,3-benzothiadiazole Derivatives Used as Selective Fluorescent and Colorimetric Sensors for Fluoride Ion. *Dyes and Pigments.* 124: 268-276.

[35] *$pK_b$ value of anion*. (2560). สืบค้นเมื่อ 2 กุมภาพันธ์ 2560, จาก www.chem.wisc.edu/areas/reocj/pKatable/index.htm

[36] Mahapatra, A. K., Sahoo, P.; and Hazra, G. (2010, February). Synthesis of Indolo[3,2-*b*]carbazole-Based New Colorimetric Receptor for Anions: A Unique Color Change for Fluoride Ions. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 6(12): 1-8.