บทความวิจัย

พลังงานและโครงสร้างการจับระหว่างไอออนลบกับไดเมทิลยูเรียที่มีสมบัติในการจดจำ

มะยูโซ๊ะ กูโน*

บทคัดย่อ

การศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไดเมทิลยูเรียกับไอออนลบ F^-, Cl^- และ Br^- ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311+G(d,p) เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างและพลังงานการจับของอันตรกิริยาระหว่างไดเมทิลยูเรียกับไอออนลบที่เป็นอัตราส่วนแบบ 1 : 1 และแบบ 2 : 1 ส่วนพลังงานการจับดังกล่าวได้รับการปรับปรุงค่าโดยวิธี BSSE จากการศึกษาพบว่าพลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่างไดเมทิลยูเรียกับไอออนลบที่เป็นอัตราส่วนแบบ 2 : 1 มีพลังงานเป็น 1.6-1.8 เท่าของอันตรกิริยาที่เป็นแบบ 1 : 1 และนอกจากนี้ยังพบว่าพลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่างไดเมทิลยูเรียกับไอออนลบที่ได้จากการคำนวณมีค่าลดลงเรียงลำดับดังนี้ $F^- > Cl^- > Br^-$ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง

คำสำคัญ: สารตรวจจับไอออนลบ ไดเมทิลยูเรีย โมเลกุลาร์เซ็นเซอร์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน, e-mail: Mayuso@swu.ac.th

Structure and Binding Energy between Anion and Dimethylurea for Anion Recognition

Mayuso Kuno*

ABSTRACT

Intermolecular interaction between dimethylurea (DMU) and halide anions (F^-, Cl^- and Br^-), forming anion complexes was investigated using the B3LYP/6-311+G(d,p) method. Complex ratios of ions to DMU receptors of 1 : 1 and 2 : 1 were used in this study. All binding energies of the studied complexes were corrected using BSSE calculations. The binding energies of halide ions and DMU of the 2 : 1 complex ratio are within 1.6-1.8 of the 1 : 1 complex ratio. The Binding abilities of halides to DMU receptors are in the order: $F^- > Cl^- > Br^-$, which is in good agreement with the experiment.

Keywords: anion recognition, dimethylurea, molecular sensor

Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University

*Corresponding author, e-mail: mayuso@swu.ac.th

บทนำ

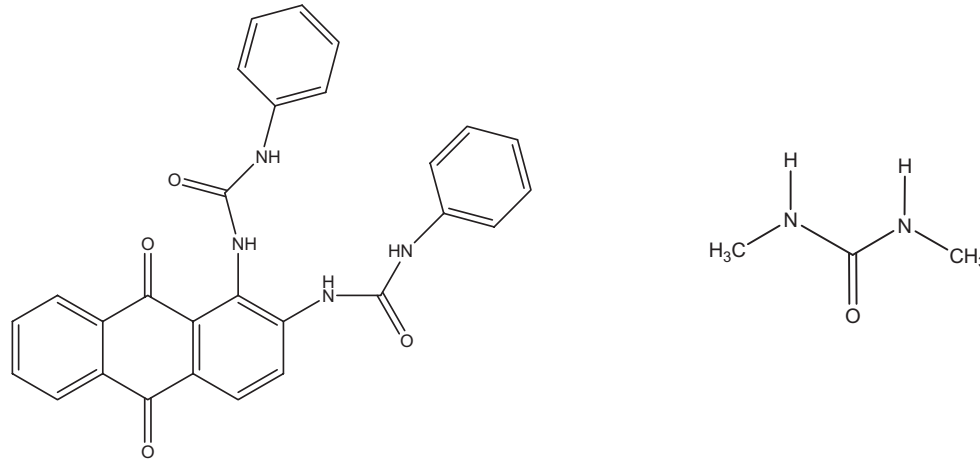
ปัจจุบันได้มีความพยายามที่จะพัฒนาและสังเคราะห์โมเลกุลที่มีสมบัติเป็นเซ็นเซอร์ (sensor) หรือที่เรียกว่า โมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ (molecular sensor) ซึ่งมีความสามารถในการจดจำหรือตรวจจับไอออน หรือโมเลกุลในสารตัวอย่างได้ โมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ดังกล่าวจะมีสมบัติเฉพาะที่จะเลือกจับหรือส่งสัญญาณในการตรวจจับกับไอออนหรือโมเลกุลแต่ละชนิดที่แตกต่างกันได้ การพัฒนาโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ที่ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกอย่างแพร่หลาย คือ การพัฒนาโมเลกุลที่มีความสามารถในการตรวจจับหรือจดจำไอออนลบได้ เนื่องจากไอออนลบมีบทบาทที่สำคัญในกระบวนการทางชีวโมเลกุลของร่างกาย เช่น เปปไทด์ (peptide) นิวคลีโอไทด์ (nucleotide) ฟอสเฟต (phosphate) และคาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) เป็นต้น [1-4] นอกจากนี้ไอออนลบยังปรากฏในอาหารหรือน้ำดื่ม ซึ่งมีความสำคัญในชีวิตประจำวัน โดยไอออนลบบางชนิดมีประโยชน์แต่บางชนิดให้โทษ ดังนั้นการออกแบบโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์เพื่อตรวจจับหรือจดจำไอออนลบให้มีความเหมาะสมกับการใช้งานจึงมีความสำคัญตามมา

การพัฒนาและค้นหาโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ที่มีสมบัติเฉพาะสำหรับไอออนลบแต่ละชนิด สามารถทำการศึกษาได้หลายวิธี แต่ที่นิยมมากที่สุด คือ การสังเคราะห์เพื่อพัฒนาโมเลกุลให้มีสมบัติเฉพาะต่อไอออนแต่ละชนิดนั้นจำเป็นที่จะต้องศึกษาและทำการทดลอง เพื่อสังเคราะห์โมเลกุลตัวใหม่ให้มีคุณสมบัติตามต้องการ ซึ่งบางสารต้องใช้เวลาหลายปี และสารเคมีหลายชนิด โดยสารที่สังเคราะห์ได้ยังไม่เป็นที่แน่ชัดว่าจะมีสมบัติเป็นโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ได้หรือไม่ ซึ่งจำเป็นที่จะต้องทำการทดสอบอีกครั้งหนึ่ง ถ้าสารดังกล่าวไม่มีสมบัติในการเป็นโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ นักวิทยาศาสตร์มีความจำเป็นที่จะต้องใช้เวลาในการค้นหาและสังเคราะห์สารใหม่ขึ้นมาอีก การสังเคราะห์สารตัวใหม่ขึ้นมานั้น มีความจำเป็นต้องใช้งบประมาณและเวลาในการสังเคราะห์อย่างมาก ดังนั้นถ้ามีวิธีที่สามารถคัดกรองหรือคัดเลือกสารที่ต้องการสังเคราะห์ขึ้นมาก่อนที่จะทำการสังเคราะห์จริงนั้น โดยการคัดเลือกสารที่มีสมบัติหรือมีความเป็นไปได้ที่จะมีสมบัติเป็นโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ได้ เป็นสิ่งที่มีความจำเป็นเพื่อลดระยะเวลาและงบประมาณในการที่จะต้องสังเคราะห์สารใหม่

โมเลกุลยูเรียและอนุพันธ์ของยูเรียเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในโมเลกุลหลากหลายชนิดซึ่งมีสมบัติและการใช้งานที่แตกต่างกันตั้งแต่ด้านการเกษตร เช่น เป็นองค์ประกอบของปุ๋ย จนถึงการประยุกต์ใช้เป็นองค์ประกอบของยา เช่น ยารักษาโรคเอดส์ เป็นต้น ดังนั้นโมเลกุลยูเรียหรืออนุพันธ์ของยูเรียเป็นโมเลกุลที่น่าสนใจ เนื่องจากโมเลกุลยูเรียสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกับโมเลกุลอื่น และนอกจากนี้โมเลกุลยูเรียยังมีคู่อิเล็คตรอนอิสระภายในโมเลกุลอีกด้วย คือ ที่ตำแหน่งของอะตอมออกซิเจนและอะตอมไนโตรเจน ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่นได้หลากหลาย ด้วยเหตุนี้ทำให้นักวิจัยที่ทำการศึกษาและออกแบบโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ ได้นำอนุพันธ์ของยูเรีย (รูปที่ 1) เป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการออกแบบและพัฒนาโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ชนิดใหม่เพื่อให้มีสมบัติเฉพาะต่อไอออนแต่ละชนิด [5, 6]

เทคโนโลยีทางด้านคอมพิวเตอร์ไม่ว่าจะเป็นด้านซอฟท์แวร์และฮาร์ดแวร์มีความก้าวหน้าอย่างมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและการประยุกต์ ดังนั้นการพัฒนาและออกแบบโมเลกุลที่มีสมบัติเป็นโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ในโครงการวิจัยนี้ จะทำการประยุกต์โดยใช้เคมีคอมพิวเตอร์ในการทำการศึกษาวิจัย เนื่องจากในปัจจุบันมีการศึกษาและวิจัยเพื่อพัฒนาโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์อย่างมากมายและพบว่าโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ที่ได้มีโครงสร้างแตกต่างกันแต่มีความสามารถในการเป็นโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ที่เหมือนกัน ซึ่งจะเห็นได้ว่าการออกแบบโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ยังต้องการข้อมูลในการอธิบายกลไกในการเป็น

โมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ที่มีสมบัติเฉพาะของแต่ละไอออน และนอกจากนี้เพื่อให้ได้ข้อมูลและเข้าใจลักษณะเฉพาะในการจดจำไอออนลบของโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์จึงมีความสำคัญ ดังนั้นผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไดเมทิลยูเรีย (Dimethylurea, DMU) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของยูเรียกับไอออนลบซึ่งเป็นบริเวณการจับของโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ โดยใช้วิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัมหรือเคมีคอมพิวเตอร์ การศึกษาดังกล่าวนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญที่จะใช้ในการอธิบายและเกิดความเข้าใจถึงกลไกในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังเป็นข้อมูลที่สำคัญในการออกแบบโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ที่มีสมบัติเฉพาะและมีประสิทธิภาพสูงต่อไป



A B

รูปที่ 1 A โครงสร้างของโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์สำหรับไอออนลบ
B โครงสร้างของไดเมทิลยูเรีย

วิธีการศึกษา

การศึกษาโครงสร้างและอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง DMU กับไอออนลบ 3 ชนิด คือ ฟลูออไรด์ (F^-) คลอไรด์ (Cl^-) และโบรไมด์ (Br^-) ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311+G(d,p) ด้วยโปรแกรม Gaussian 03 [7] ซึ่งทำงานบนระบบปฏิบัติการลีนุกต์ และพลังงานที่ได้ทำการคำนวณด้วยวิธี BSSE (Basis set superposition error) [8] ที่ได้เสนอไว้ว่า การคำนวณอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างมอนอร์เมอร์ A และมอนอร์เมอร์ B ซึ่งจะเกิดจากความแตกต่างระหว่างพลังงานของซุปเปอร์โมเลกุล AB และการคำนวณพลังงานทั้งหมดต้องประกอบด้วยฟังก์ชันของซุปเปอร์โมเลกุลด้วย ซึ่งในการคำนวณในครั้งนี้ทำการคำนวณพลังงานการจับโดยใช้สมการที่ (1)

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

เมื่อ $\Delta E(AB)$ คือพลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่าง A กับ B
$E(AB^{AB})$ คือพลังงานของโครงสร้างของโมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยาของ A และ B
$E(A^{AB})$ คือพลังงานของโมเลกุล A ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันของโมเลกุลของ A และ B
$E(B^{AB})$ คือพลังงานของโมเลกุล B ที่คำนวณด้วยฟังก์ชันของโมเลกุลของ A และ B

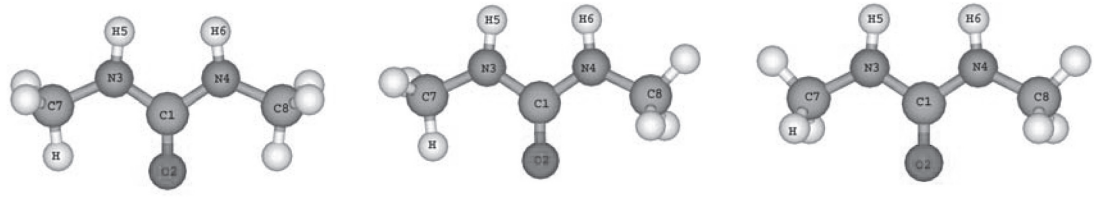
โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วนดังนี้

1. โครงสร้าง DMU

โครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของการทำคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p) และใช้สมมาตรของโมเลกุลประกอบในการศึกษาครั้งนี้ด้วย ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุล DMU มี 3 โครงสร้าง ดังรูปที่ 2 โดยโครงสร้าง DMU I และโครงสร้าง DMU II โมเลกุลมีสมมาตรแบบ C_{1V} ส่วนโครงสร้าง DMU III สมมาตรแบบ C_S

2. โครงสร้างและอันตรกิริยาระหว่าง DMU กับไอออนลบแบบ 1 ต่อ 1

โครงสร้างและอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล DMU กับไอออนลบที่เป็นโครงสร้างแบบ 1 : 1 โดยไอออนลบที่ใช้ในการศึกษาในครั้งนี้ คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ ซึ่งไอออนลบทั้งสามจะมีค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีแตกต่างกัน คือ ฟลูออไรด์จะมีค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีสูงที่สุด ส่วนโบรไมด์จะมีค่าค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีต่ำที่สุด สำหรับการศึกษานี้ เพื่อศึกษาอิทธิพลของค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีที่มีต่อโครงสร้างและพลังงานการจับที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างและอันตรกิริยาดังกล่าว นอกจากนี้ยังพบว่าไอออนดังกล่าวจะมีขนาดที่แตกต่างกันด้วย คือ ฟลูออไรด์จะมีขนาดที่เล็กที่สุด ส่วนโบรไมด์จะมีขนาดที่ใหญ่ที่สุดสำหรับการศึกษานี้ เพื่อศึกษาอิทธิพลของขนาดของไอออนที่มีต่อโครงสร้างและพลังงานการจับที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างและอันตรกิริยาดังกล่าว ในการศึกษานี้ทำการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p) และใช้สมมาตรของโมเลกุลประกอบในการศึกษาด้วย สำหรับโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของอันตรกิริยาดังกล่าวพบว่ามีโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 3 โครงสร้างดังรูปที่ 3 โดยโครงสร้าง DMU-X I และโครงสร้าง DMU-X III โครงสร้างของโมเลกุลมีสมมาตรแบบ C_{2V} ส่วนโครงสร้าง DMU-X II มีสมมาตรแบบ C_S



DMU I DMU II DMU III

รูปที่ 2 โครงสร้าง DMU

3. โครงสร้างและอันตรกิริยาระหว่าง DMU กับไอออนลบแบบ 2 ต่อ 1

โครงสร้างและอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล DMU กับไอออนลบที่เป็นโครงสร้างแบบ 2 : 1 และทำการศึกษาแบบเดียวกับการศึกษาที่ 2 โดยการศึกษาอิทธิพลของค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีและขนาดของไอออนที่มีต่อโครงสร้างและพลังงานการจับระหว่าง DMU กับไอออนลบที่เป็นโครงสร้างแบบ 2 : 1 ด้วยการคำนวณที่ระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p) และใช้สมมาตรของโมเลกุลประกอบในการศึกษาด้วย สำหรับโครงสร้างที่เป็นไปได้ที่สอดคล้องกับรูปที่ 3 มีโครงสร้างที่ทำการศึกษาทั้งหมด 3 โครงสร้าง ดังรูปที่ 4 โดยโครงสร้าง 2DMU-X I และโครงสร้าง 2DMU-X II มีสมมาตรแบบ D_{2H} ส่วนโครงสร้าง 2DMU-X III มีสมมาตรแบบ C_{2H}

DMU-X I DMU-X II DMU-X III

รูปที่ 3 โครงสร้างอันตรกิริยาระหว่าง DMU-X กับ ไอออนลบ แบบ 1 : 1 เมื่อ X คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์

ผลและอภิปรายผลการศึกษา

การรายงานผลและอภิปรายผลการศึกษาโครงสร้างและอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง DMU กับไอออนลบ โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้

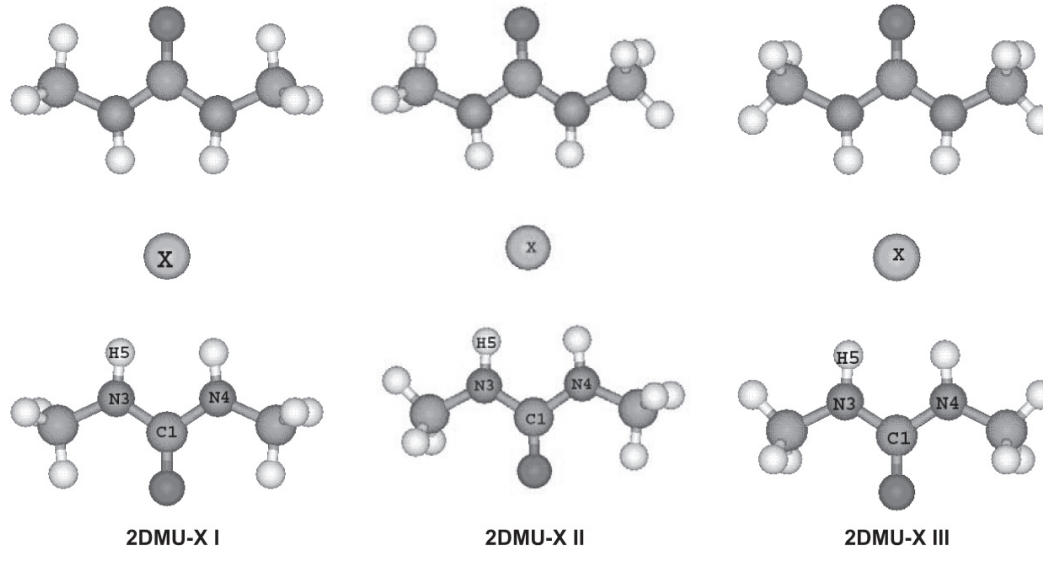
1. โครงสร้าง DMU

จากรูปที่ 2 และตารางที่ 1 โครงสร้าง DMU I, DMU II และ DMU III ที่ทำการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p) พบว่าพันธะระหว่าง C-O, N-C และ N-H มีความยาวพันธะไม่แตกต่างกันหรือต่างกันน้อยมาก ส่วนพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล คือ C7H...O2 มีความแตกต่างกัน คือ DMU I จะให้ความยาวของพันธะไฮโดรเจนน้อยที่สุดคือ 2.348 Å ส่วน DMU III จะให้ความยาวของพันธะไฮโดรเจนมากที่สุด คือ 2.809 Å ซึ่งไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในโมเลกุลจะส่งผมต่อความเสถียรของโมเลกุลด้วย กล่าวคือถ้าพันธะไฮโดรเจนมีความแข็งแรงมากและจำนวนพันธะไฮโดรเจนมีมากจะส่งผลให้โมเลกุลมีความเสถียรมากด้วย ส่วนมุมระหว่างพันธะพบว่าโครงสร้างทั้งสามมีมุมระหว่างพันธะที่แตกต่างกันน้อยมาก เมื่อพิจารณาถึงพลังงานสัมพัทธ์พบว่าโครงสร้างทั้งสามให้พลังงานที่แตกต่างกันน้อยมาก

ตารางที่ 1 ความยาวพันธะ (Å) มุมระหว่างพันธะ (deg) ของโครงสร้าง DMU I, DMU II และ DMUX III ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p)

Parameter	DMU I	DMU II	DMU III
ความยาวพันธะ (Å)			
C1...O2	1.224	1.224	1.224
C1...N3	1.378	1.379	1.376
N3...C7	1.452	1.442	1.454
N3...H5	1.007	1.007	1.006
C7...H	1.089	1.090	1.093
H...O2	2.348	2.370	2.809
มุมระหว่างพันธะ (deg)			
N3...C1...N4	114.5	115.0	115.5
พลังงานสัมพัทธ์ (kcal/mol)			
พลังงานสัมพัทธ์	0.00	0.08	0.19

โดย DMU I ให้พลังงานต่ำที่สุด ส่วนโครงสร้าง DMU III ให้พลังงานสูงกว่า DMU I อยู่ 0.19 kcal/mol ซึ่งพลังงานที่ได้สอดคล้องกับโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p)



รูปที่ 4 โครงสร้างอันตรกิริยาระหว่าง 2DMU-X กับ ไอออนลบ แบบ 2 : 1 เมื่อ X คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์

2. โครงสร้างและอันตรกิริยาระหว่าง DMU กับไอออนลบแบบ 1 ต่อ 1

การศึกษาโครงสร้างและพลังงานการจับของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง DMU กับไอออนลบที่เป็นแบบ 1 : 1 เมื่อไอออนลบ คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์และโบรไมด์ โดยทำการศึกษาด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p) ผลการศึกษาได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 3 เมื่อพิจารณาขนาดของไอออนลบพบว่า ถ้าขนาดของไอออนลบมีขนาดใหญ่ขึ้น ความยาวพันธะระหว่างไอออนลบกับไฮโดรเจน (X...H5) ของ DMU มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทั้งสามโครงสร้าง โดยไอออนลบที่มีขนาดเล็กจะมีผลต่อโครงสร้างของ DMU มากกว่าไอออนลบที่มีขนาดใหญ่ แต่เมื่อพิจารณาค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีพบว่าค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีจะแปรผกผันกับความยาวพันธะ ส่วนพลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่าง DMU กับไอออนลบ เมื่อไอออนลบ คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์มีค่าเท่ากับ -45.07, -25.46 และ -22.63 kcal/mol ตามลำดับสำหรับโครงสร้าง DMU-X III โดยโครงสร้างนี้จะให้พลังงานต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง DMU-X I และ DMU-X II โดยผลการศึกษานี้สอดคล้องกับรายงานวิจัยที่ได้รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [9] ซึ่งพลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่างยูเรียกับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์มีค่าเท่ากับ -43.33, -25.54 และ -22.48 kcal/mol ตามลำดับ เมื่อทำการคำนวณที่ระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p)

ตารางที่ 2 ความยาวพันธะ (Å) มุมระหว่างพันธะ (deg) และพลังงานการจับ ($\Delta E_{binding}$, kcal/mol) ของโครงสร้าง DMU- X I, DMU-X II และ DMU-X III เมื่อ X คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p)

	DMU-X I			DMU-X II			DMU-X III		
Parameters	F^-	Cl^-	Br^-	F^-	Cl^-	Br^-	F^-	Cl^-	Br^-
ความยาวพันธะ (Å)									
X...H5	1.675	2.318	2.514	1.668	2.307	2.500	1.678	2.319	2.515
X...N3	2.652	3.295	3.495	2.643	3.282	3.479	2.650	3.290	3.489
H5-N3	1.044	1.024	1.022	1.044	1.024	1.021	1.043	1.023	1.021
มุมระหว่างพันธะ (deg)									
X...H5-N3	153.9	159.2	160.7	153.2	158.8	160.3	152.9	157.8	159.2
N3-C1-N4	112.0	113.2	113.4	112.3	113.6	113.8	112.6	114.0	114.2
พลังงานการจับ (kcal/mol)									
$\Delta E_{binding}$	-44.74	-25.15	-22.31	-45.03	-25.31	-22.46	-45.07	-25.46	-22.63

3. โครงสร้างและอันตรกิริยาระหว่าง DMU กับไอออนลบแบบ 2 : 1

การศึกษาโครงสร้างและพลังงานการจับของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง DMU กับไอออนลบที่เป็นแบบ 2 : 1 เมื่อไอออนลบคือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์และโบรไมด์ โดยทำการศึกษาด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p) ผลการศึกษาได้แสดงไว้ในตารางที่ 3 ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4 เมื่อพิจารณาขนาดของไอออนลบพบว่า ถ้าขนาดของไอออนลบมีขนาดใหญ่ขึ้น ความยาวพันธะระหว่างไอออนลบกับไฮโดรเจน (X...H5) ของ DMU มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทั้งสามโครงสร้าง โดยไอออนลบที่มีขนาดเล็กจะมีผลต่อโครงสร้างของ DMU มากกว่าไอออนลบที่มีขนาดใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบความยาวพันธะระหว่างโครงสร้างที่เกิดขึ้นแบบ 2 : 1 และแบบ 1 : 1 ระหว่าง DMU ต่อไอออนลบพบว่าความยาวพันธะจะเพิ่มขึ้นจาก 1.678 Å เป็น 1.808 Å สำหรับอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นแบบ DMU-F III และแบบ 2DMU-F III ตามลำดับ ส่วนไอออนลบที่เหลือให้ผลการศึกษาไปในทิศทางเดียวกันและสอดคล้องกับโครงสร้างทั้งสามด้วย

แต่เมื่อพิจารณาค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีพบว่าค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีจะแปรผกผันกับความยาวพันธะ ส่วนพลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่าง 2DMU กับไอออนลบ เมื่อไอออนลบ คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์มีค่าเท่ากับ -72.35, -44.85 และ -39.86 kcal/mol ตามลำดับสำหรับโครงสร้าง 2DMU-X III โดยโครงสร้างนี้จะให้พลังงานต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 2DMU-X I และ 2DMU-X II และเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างของ DMU ต่อไอออนลบแบบ 1 : 1 พบว่าโครงสร้างแบบ 2 : 1 จะให้พลังงานการจับที่มีต่อไอออนลบชนิด ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ประมาณ 1.6, 1.8 และ 1.8 เท่าของโครงสร้างแบบ 1 : 1 โดยผลการศึกษาในครั้งนี้สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Bryantsev และ Hay ที่ได้

ตารางที่ 3 แสดงความยาวพันธะ (Å) มุมระหว่างพันธะ (deg) และพลังงานการจับ ($\Delta E_{binding}$, kcal/mol) ของโครงสร้าง 2DMU-X I, 2DMU-X II และ 2DMU-X III เมื่อ X คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-311+G(d,p)

	2DMU-X I			2DMU-X II			2DMU-X III		
Parameters	**F^-**	**Cl^-**	**Br^-**	**F^-**	**Cl^-**	**Br^-**	**F^-**	**Cl^-**	**Br^-**
ความยาวพันธะ (Å)									
X...H5	1.799	2.388	2.574	1.789	2.373	2.556	1.804	2.391	2.577
X...N3	2.760	3.360	3.550	2.748	3.342	3.530	2.757	3.354	3.544
H5-N3	1.027	1.019	1.017	1.027	1.018	1.017	1.027	1.018	1.016
มุมระหว่างพันธะ (deg)									
X...H5-N3	154.1	159.1	160.5	153.1	157.8	159.2	152.8	157.5	158.9
N3-C1-N4	112.5	113.5	113.6	112.9	113.9	114.1	113.2	114.4	114.5
พลังงานการจับ (kcal/mol)									
$\Delta E_{binding}$	-72.02	-44.45	-39.42	-72.19	-44.64	-39.65	-72.35	-44.85	-39.86

รายงานไว้ในปี 2005 [10] ซึ่งได้รายงานพลังงานการจับที่เกิดขึ้นระหว่างยูเรียกับคลอไรด์ที่เป็นโครงสร้างแบบอัตราส่วน 1 : 1 และโครงสร้างที่เป็นแบบ 2 : 1 ที่ทำการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/DZVP2 ซึ่งให้ค่าพลังงานการจับเท่ากับ -20.90 และ -50.08 kcal/mol ตามลำดับ โดยพบว่าค่าพลังงานของโครงสร้างแบบ 2 : 1 จะเป็นสัดส่วนประมาณ 1.7 เท่าของโครงสร้างแบบ 1 : 1

สรุปผลการศึกษา

จากพลังงานและโครงสร้างการจับระหว่างไอออนลบกับอนุพันธ์ของยูเรียเมื่อไอออนลบคือฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างและพลังงานการจับที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างของอันตรกิริยาระหว่าง DMU กับไอออนลบแบบ 1 : 1 และแบบ 2 : 1 ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณ B3LYP/6-311+G(d,p) พบว่า ถ้าค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีจะแปรผกผันกับความยาวพันธะระหว่างไอออนลบกับไฮโดรเจนของ DMU (NH...X) ส่วนขนาดของไอออนลบจะแปรผันตามความยาวพันธะดังกล่าว เมื่อพิจารณาพลังงานการจับพบว่า พลังงานการจับจะแปรผันตามกับค่าอิเล็กโตรเนกาทิวิตีแต่จะแปรผกผันกับขนาดของอะตอม นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของ DMU ต่อไอออนลบมีผลต่อพลังงานการจับ โดยจำนวน DMU เพิ่มขึ้นเป็นสองเท่า แต่พลังงานการจับจะเพิ่มขึ้นประมาณ 1.6 ถึง 1.8 เท่าเท่านั้น นอกจากนี้ยังมีผลต่อความยาวพันธะโดยมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อจำนวน DMU เพิ่มขึ้น ดังนั้นในการออกแบบโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ที่มีอนุพันธุ์ของยูเรียเป็นองค์ประกอบจำเป็นที่จะต้องเลือกอนุพันธ์ที่เหมาะสมเพื่อให้ไอออนลบที่มีขนาดที่แตกต่างกันสามารถเข้าไปจับกับโมเลกุลาร์เซ็นเซอร์ได้ดีที่สุด

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สัญญาเลขที่ 047/2550 ดังนั้นผู้วิจัยจึงกราบขอบพระคุณฝ่ายวิจัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒที่ให้การสนับสนุนและให้โอกาสบุคลากรสามารถดำเนินการวิจัย ซึ่งส่งผลทำให้สามารถทำงานวิจัยและสร้างผลงานเชิงสร้างสรรค์ได้

เอกสารอ้างอิง

1. Wu, J., He, Y., Zeng, Z., Wei, L., Meng, L., and Yang T. 2004. Synthesis of the Anionic Fluororeceptors Based on Thiourea and Amide Groups and Recognition Property for α, ω -Dicarboxylate. *Tetrahedron* 60: 4309-4314.
2. Garau, C., Quinonero, D., Frontera, A., Costa, A., Ballester, P., and Dey, P. M. 2003. s-Tetrazine as a New Binding Unit in Molecular Recognition of Anions. *Chemical Physics Letters* 370: 7-13.
3. Kato, R., Cui, Y., Nishizawa, S., Yokobori, T., and Teramae, N. 2004. Thiourea-isothiouronium Conjugate for Strong and Selective Binding of Very Hydrophilic $H_2PO_4^-$ Anion at the 1,2-Dichloroethane-Water Interface. *Tetrahedron Letters* 45: 4273-4276.

4. Kang, J., Kima, H., and Janga, D. O. 2005. Fluorescent Anion Chemosensors Using 2-Aminobenzimidazole Receptors. *Tetrahedron Letters* 46: 6079-6082.
5. Jose, D. A., Kumar, D. K., Ganguly, B., and Das, A. 2005. Urea and Thiourea Based Efficient Colorimetric Sensors for Oxyanions. *Tetrahedron Letters* 46: 5343-5346.
6. Kondo, S., Okada, N., Tanaka, R., Yamamura, M., and Unno, M. 2009. Anion Recognition by 1,3-Disiloxane-1,1,3,3-Tetraols in Organic Solvents. *Tetrahedron Letters* 50: 2754-2757.
7. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., and Pople, J. A. Gaussian 03, Revision B05. 2003. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA.
8. Boys, S. F., and Bernardi, F. 1970. Calculation of Small Molecular Interactions by Differences of Separate Total Energies-Some Procedures with Reduced Errors. *Molecular Physics* 19: 553-557.
9. Wu, F., Hu, M., Wu, Y., Tan, X., Zhao, Y., and Ji, Z. 2006. Fluoride-Selective Colorimetric Sensor Based on Thiourea Binding Site and Anthraquinone Reporter. *Spectrochimica Acta Part A* 65: 633-637.
10. Bryantsev, V. S., and Hay, B. P. 2005. Using the MMFF94 Model to Predict Structures and Energies for Hydrogen-Bonded Urea-Anion Complexes. *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* 725: 177-182.

ได้รับบทความวันที่ 2 สิงหาคม 2553
ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 8 พฤศจิกายน 2553