

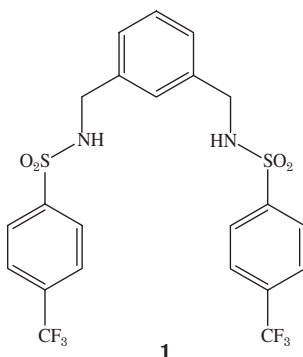
## บทความวิจัย

# การสังเคราะห์อนุพันธ์บิสซัลโฟนาไมด์สำหรับตรวจจับฟลูออไรด์

พิชญา หมั่นศรี<sup>1</sup> แพณ ทองเรือง<sup>1</sup> รัชนก ปิ่นแก้ว<sup>1</sup> เข้ม พุ่มสะอาด<sup>2</sup> และ  
ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ<sup>1\*</sup>

### บทคัดย่อ

เซนเซอร์ไอออนลบตัวใหม่คือ 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1) ที่มีหน่วยตรวจจับไอออนลบเป็นหมู่ซัลโฟนาไมด์ และมีหมู่พารา-ไตรฟลูออโรเมทิลเบนซีนเป็นหน่วยให้สัญญาณทางแสง สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย และมีร้อยละผลผลิตสูง และทำการพิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ 1 ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค IR <sup>1</sup>H NMR <sup>13</sup>C NMR และ Mass spectrometry ในการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบชนิดต่างๆ ได้แก่ F<sup>-</sup> Cl<sup>-</sup> I<sup>-</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> และ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> โดยใช้เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรีในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์พบว่า ลิแกนด์ 1 สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับฟลูออไรด์ (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>) และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงมีการเกิดพีคใหม่ที่ชัดเจนที่ความยาวคลื่น 295.5 นาโนเมตร โดยมีอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ 1 กับฟลูออไรด์เท่ากับ 1:2 เมื่อศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรีพบว่าค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ 1 กับฟลูออไรด์มีค่าเท่ากับ  $(1.10 \pm 0.07) \times 10^7 \text{ M}^{-2}$  และการศึกษาการจับไอออนลบโดยใช้การไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์พบว่า ลิแกนด์ 1 สามารถจับกับฟลูออไรด์ได้ดี ทำให้โปรตอนของหมู่ซัลโฟนาไมด์เกิดการ deprotonation มีผลเหนี่ยวนำให้โปรตอนของวงอะโรมาติกเกิด upfield shift



**คำสำคัญ:** ฟลูออไรด์ ตัวตรวจจับทางเคมี ตัวตรวจจับไอออนลบ พันธะไฮโดรเจน ซัลโฟนาไมด์

<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

<sup>2</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

\*ผู้รับผิดชอบประสานงาน, e-mail: piyadaj@swu.ac.th

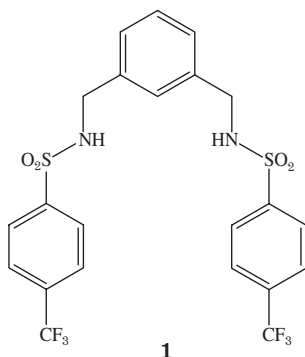
# Synthesis of Bissulfonamide Derivative for Fluoride Sensor

Phitchaya Muensri<sup>1</sup>, Pan Tongraung<sup>1</sup>, Ratchanok Pingaew<sup>1</sup>,  
Kem Pumsa-ard<sup>2</sup> and Piyada Jittangprasert<sup>1\*</sup>

---

## ABSTRACT

A new anion sensor, 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (**1**), bearing sulfonamide group as binding unit and *p*-trifluoromethylbenzene group as signaling unit was readily synthesized in high percentage yield. The structure of the ligand **1** was characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and Mass spectrometry. The complexation with various anions including F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> was studied by UV-visible spectrophotometry in dimethyl sulfoxide solution. The results indicated that the ligand **1** has high selectivity for fluoride over other anions (F<sup>-</sup> >> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>). Moreover, the absorption spectrum obviously changed with appearance of a new band at 295.5 nm. The stoichiometry of complex between the ligand **1** and fluoride was 1:2. The binding constant of the complex by fitting the UV-visible titration data was  $(1.10 \pm 0.07) \times 10^7 \text{ M}^{-2}$ . The interaction of the ligand **1** with F<sup>-</sup> was also studied by <sup>1</sup>H NMR titration experiments. The results showed the deprotonation of sulfonamide protons which induced upfield shifts of aromatic protons.



**Keywords:** fluoride, chemosensor, anion sensor, hydrogen bonding, sulfonamide

---

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University

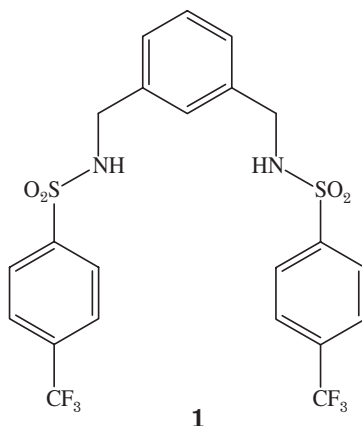
\*Corresponding author, email: piyadaj@swu.ac.th

## บทนำ

ไอออนลบมีบทบาทและมีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตทั้งทางด้านชีววิทยา ด้านยารักษาโรค และด้านสิ่งแวดล้อม โดยพบว่าในร่างกายมนุษย์นั้นไอออนลบมีบทบาทต่ออวัยวะหลายส่วน เช่น ไต กระจก ตับ และระบบประสาทส่วนกลาง เป็นต้น [1] ซึ่งแหล่งกำเนิดไอออนลบนั้นส่วนใหญ่มาจากการใช้สารเคมีทั้งในภาคเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม และเมื่อปลดปล่อยของเสียเหล่านั้นออกมาสู่สิ่งแวดล้อมอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อมได้

จากการที่ไอออนลบมีบทบาทสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ดังนั้น การศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับการออกแบบโมเลกุลเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนลบจึงเป็นสิ่งสำคัญ โดยเทคนิคตัวตรวจจับทางเคมี (chemosensor) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบโฮสต์โมเลกุล (host molecule) ที่ใช้ในการตรวจจับเกสต์โมเลกุล (guest molecule) โดยคุณสมบัติของโฮสต์โมเลกุลจะต้องมีความจำเพาะเจาะจงกับเกสต์โมเลกุลสูง และสามารถให้สัญญาณการตรวจวัดทางไฟฟ้าหรือสัญญาณทางแสง เช่น การดูดกลืนแสง การวาวแสง และการเปล่งแสงทางเคมี เป็นต้น นอกจากนี้ การออกแบบโฮสต์โมเลกุลต้องมีการคำนึงถึงเรื่องขนาดและรูปร่างของไอออนลบด้วย [2-3] ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโมเลกุลที่สามารถจับกับไอออนลบได้อย่างมีประสิทธิภาพนั้นส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลที่มีหมู่ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับไอออนลบเป็นองค์ประกอบ ยกตัวอย่าง เช่น เอไมด์ (amide) ยูเรีย (urea) ไทโอยูเรีย (thiourea) ไพร์โรล (pyrrole) หรือซัลโฟนาไมด์ (sulfonamide) เป็นต้น [4-7]

งานวิจัยนี้จึงได้ออกแบบและสังเคราะห์โฮสต์โมเลกุล คือ 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (**1**) เพื่อใช้ในการศึกษาความสามารถในการจับกับไอออนลบ โมเลกุลประกอบด้วยหมู่ซัลโฟนาไมด์ 2 หมู่เป็นหน่วยตรวจจับไอออนลบ มีหมู่พารา-ไตรฟลูออโรเมทิลเบนซีน (*p*-trifluoromethylbenzene) เป็นหน่วยให้สัญญาณทางแสง (รูปที่ 1) ซึ่งโมเลกุลที่ใช้ศึกษานี้สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายภายในขั้นตอนเดียว และให้ร้อยละผลผลิตที่สูง สำหรับการศึกษาคความจำเพาะเจาะจงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนลบชนิดต่างๆ ใช้การไทเทรตด้วยเทคนิคยูวีวิซิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรีและเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ และนำข้อมูลที่ได้ออกไปคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ **1** กับไอออนลบ



รูปที่ 1 ลักษณะโครงสร้างของ 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene

## อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

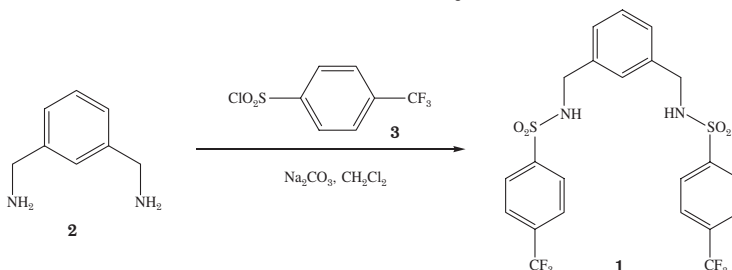
### อุปกรณ์และสารเคมี

- บันทึกข้อมูล  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  NMR ด้วยเครื่อง Bruker AVANCE 300 FT NMR spectrometer ที่ 300 MHz สำหรับ  $^1\text{H}$  NMR และที่ 75 MHz สำหรับ  $^{13}\text{C}$  NMR
- บันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer รุ่น UV-2401PC จากบริษัท Shimadzu
- บันทึกข้อมูล Mass spectrum ด้วยเครื่อง Bruker Daltonics Mass spectrometer (micro TOF)
- บันทึกข้อมูล IR spectrum ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer Spectrum One spectrometer
- เกล็ดของไอออนลบ ได้แก่ tetrabutylammonium fluoride trihydrate, tetrabutylammonium chloride, tetrabutylammonium iodide และ tetrabutylammonium phosphate จากบริษัท Acros Organics และ tetrabutylammonium acetate จากบริษัท Aldrich
- สารเคมีและตัวทำละลายทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองเป็นสารเคมีเกรดงานวิเคราะห์ (AR grade)

### วิธีการทดลอง

#### การเตรียมสาร 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1)

ละลาย *m*-xylylenediamine (**2**) (0.07 กรัม, 5 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  15 มิลลิลิตร แล้วหยดลงในสารผสมระหว่าง *p*-trifluoromethylbenzenesulfonyl chloride (**3**) (2.22 กรัม, 10 มิลลิโมล) และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1.61 กรัม, 15 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 มิลลิลิตร) ทำการกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หยุดปฏิกิริยาโดยการเติม 2 N HCl จนฟองแก๊ส  $\text{CO}_2$  หหมด จากนั้นกรองและเก็บตะกอนแล้วนำส่วนของของเหลวใสมาสกัดด้วย  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  จำนวน 2 ครั้งๆ ละ 20 มิลลิลิตร ล้างสารละลายชั้น  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 20 มิลลิลิตร ตามด้วยการกำจัดน้ำ โดยใช้  $\text{anh. Na}_2\text{SO}_4$  ระเหยตัวทำละลายให้แห้ง นำมารวมกับตะกอนที่ได้ครั้งแรก ทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกด้วย  $\text{CH}_3\text{OH}$  จะได้ 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (**1**) เป็นของแข็งสีขาว Yield: 75%; mp 178-179°C. IR (UATR): 3267, 1324, 1137, 1063  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 3.95$  (s, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 7.00-7.14 (m, 4H, ArH), 7.92 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 7.96 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H, ArH), 8.44 (s, 2H,  $\text{NHSO}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 46.4, 126.8, 127.0, 127.4, 127.9, 128.7, 137.6, 145.1$ . HRMS-TOF:  $m/z$  553.0710 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  (คำนวณสำหรับ  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  : 553.0685) ปฏิบัติการเตรียมแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 การสังเคราะห์สาร 1,3-bis [(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1)

### การศึกษาความจำเพาะเจาะจงระหว่าง 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1) กับไอออนลบชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคยูวีวิซิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี

เตรียมสาร 1,3-bis [(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene ที่สังเคราะห์ได้ที่มีความเข้มข้น 0.05 มิลลิโมลาร์ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์และสารละลายไอออนลบชนิดต่างๆ ได้แก่  $F^-$   $Cl^-$   $I^-$   $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างลิแกนด์: ไอออนลบเท่ากับ 1:10) จากนั้นนำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร บันทึกสเปกตรัมที่ได้และทำการเปรียบเทียบข้อมูลจากสเปกตรัมที่ได้เมื่อใช้ไอออนลบชนิดต่างๆ

### การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1) กับฟลูออไรด์ด้วยเทคนิคยูวีวิซิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี

ผสมสารละลาย 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene และสารละลายฟลูออไรด์ที่มีความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ในอัตราส่วนจำนวนโมลต่างๆ โดยให้จำนวนโมลรวมของแต่ละสารละลายผสมคงที่ จากนั้นนำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 295.5 นาโนเมตร เพื่อหาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจากกราฟระหว่างเศษส่วนโมลของอนุพันธ์ 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene กับค่าการดูดกลืนแสง (Job's plot)

### การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1) กับฟลูออไรด์โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

เตรียมสารละลาย 1,3-bis [(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene ความเข้มข้น 10.0 มิลลิโมลาร์ในตัวทำละลาย DMSO- $d_6$  ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร บันทึก  $^1H$  NMR สเปกตรัมและค่า chemical shift ของ NH- ในหมู่ซัลโฟนาไมด์ของ 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene จากนั้นเติมสารละลายฟลูออไรด์ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ในตัวทำละลาย DMSO- $d_6$  ปริมาตรครั้งละ 0.010 มิลลิลิตร โดยมีอัตราส่วนโมลแสดงดังตารางที่ 1 บันทึก  $^1H$  NMR สเปกตรัม และค่า chemical shift ของ NH- ในหมู่ซัลโฟนาไมด์ที่แต่ละอัตราส่วนโมล

ตารางที่ 1 อัตราส่วนจำนวนโมลของฟลูออไรด์ต่อลิแกนด์ 1 ในตัวทำละลาย DMSO-d<sub>6</sub>

อัตราส่วนโมลของ F <sup>-</sup> ต่อลิแกนด์ 1	ปริมาตรของ F <sup>-</sup> ที่เติม (มิลลิลิตร)	ปริมาตรรวมในหลอด NMR (มิลลิลิตร)
0.0	0.000	0.500
0.2	0.010	0.510
0.4	0.010	0.520
0.6	0.010	0.530
0.8	0.010	0.540
1.0	0.010	0.550
1.2	0.010	0.560
1.4	0.010	0.570

การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1) กับฟลูออไรด์โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวีวิซิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี

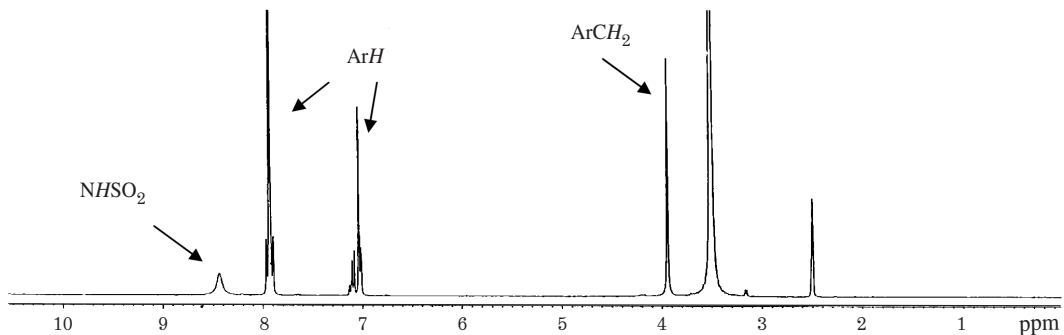
เตรียมสารละลาย 1,3-bis [(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene ความเข้มข้น 0.40 มิลลิโมลาร์ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ปริมาตร 2.50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายฟลูออไรด์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ปริมาตรครั้งละ 0.010 มิลลิลิตร โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลของฟลูออไรด์ต่อลิแกนด์ 1 อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.0 ถึง 3.0 เท่า บันทึกค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตรที่แต่ละอัตราส่วนโมลนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วยวิธี nonlinear least-square curve-fitting [8] ดังสมการ

$$\text{Abs} = [\text{Abs}_0 + \text{Abs}_{\text{lim}} K_S C_A^2] / [1 + K_S C_A^2]$$

- เมื่อ Abs คือ ค่าการดูดกลืนแสงเมื่อเติมฟลูออไรด์ในแต่ละครั้ง  
 Abs<sub>0</sub> คือ ค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้นเมื่อไม่มีฟลูออไรด์  
 Abs<sub>lim</sub> คือ ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเมื่อเติมฟลูออไรด์มากเกินไป  
 C<sub>A</sub><sup>2</sup> คือ ความเข้มข้นของฟลูออไรด์เมื่อเติมในแต่ละครั้ง  
 K<sub>S</sub> คือ ค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (M<sup>-2</sup>)

## ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

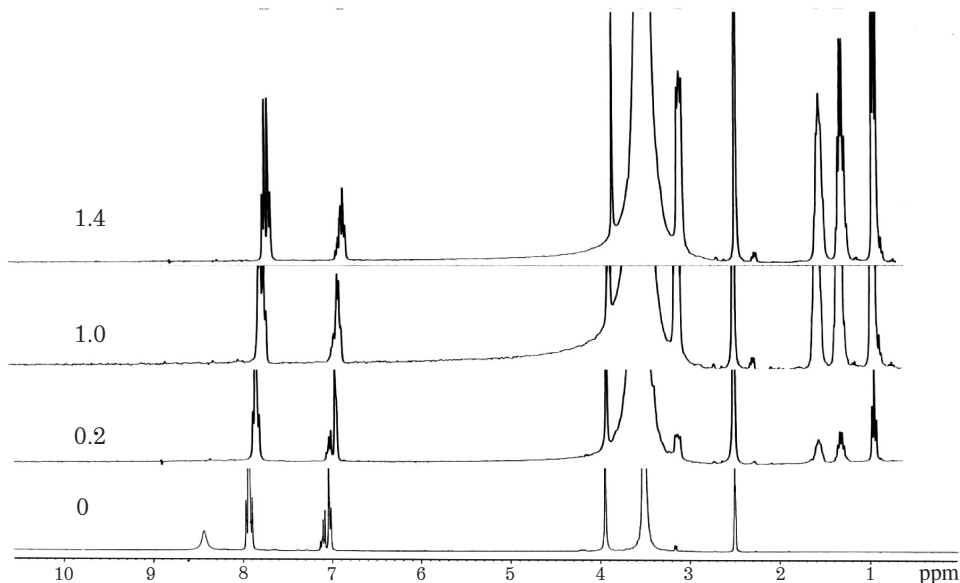
สาร 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา coupling ระหว่าง *m*-xylylenediamine และ *p*-trifluoromethylbenzenesulfonyl chloride ภายใต้สภาวะเบส [9] ซึ่งสามารถพิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค IR  $^1\text{H-NMR}$   $^{13}\text{C}$  NMR และ Mass spectrometry ลักษณะสเปกตรัมที่ได้จาก  $^1\text{H}$  NMR ของลิแกนด์ **1** แสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 ลักษณะสเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของลิแกนด์ **1**

## เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

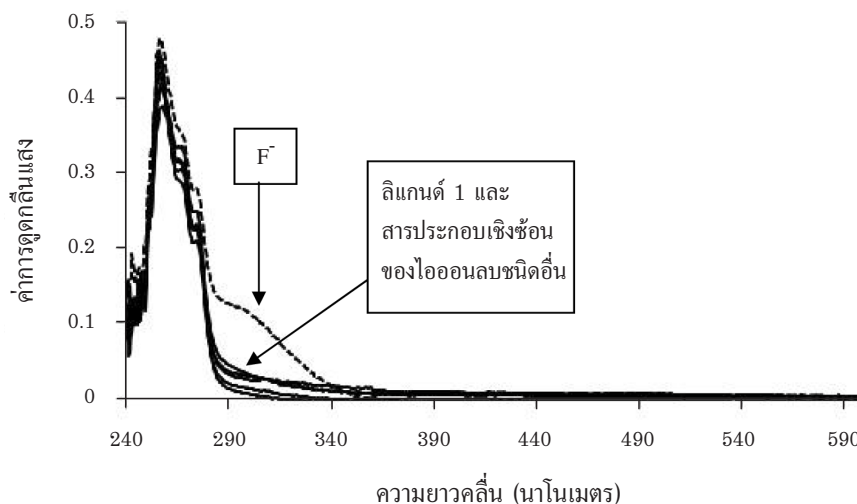
จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ พบว่าเมื่อเติมฟลูออไรด์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ในอัตราส่วนจำนวนโมลตั้งแต่ 0.0 ถึง 1.4 เท่า จะเกิด deprotonation ของ sulfonamide proton คือ มีการให้โปรตอนในหมู่ sulfonamide ของลิแกนด์ ทำให้สัญญาณของโปรตอนในหมู่ sulfonamide หายไป และเหนี่ยวนำให้ค่า chemical shift ของ aromatic proton (ArH) มีการ shift ไปทาง upfield ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 การเกิด deprotonation ของ  $-\text{NHSO}_2-$  และ upfield shift ของ ArH เมื่อเติมฟลูออไรด์ในอัตราส่วนจำนวนโมลตั้งแต่ 0.0 ถึง 1.4 เท่า

### เทคนิคยูวีวิซิบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี

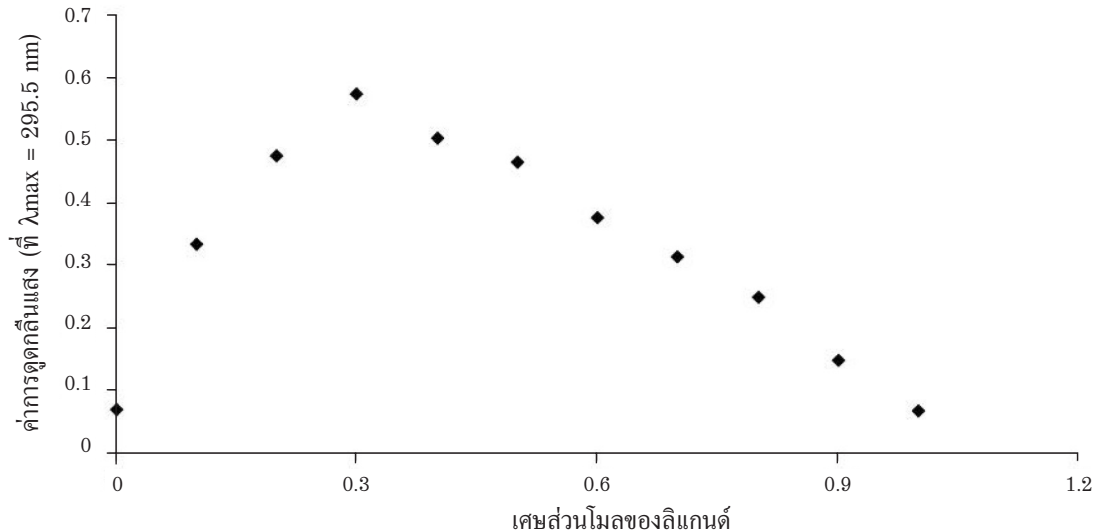
เมื่อศึกษาความสามารถของลิแกนด์ **1** ในการเลือกจับกับไอออนลบอย่างจำเพาะเจาะจง โดยการเติมไอออนลบที่อัตราส่วนจำนวนโมลของไอออนลบต่อลิแกนด์ 10 เท่า ผลการทดลองพบว่าเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ (0.05 มิลลิโมลาร์) กับ  $F^-$  ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์ปรากฏพีกใหม่ขึ้นอย่างชัดเจนที่ความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) เท่ากับ 295.5 นาโนเมตร ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์กับ  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณเล็กน้อย ส่วนใน  $Cl^-$  และ  $I^-$  ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 5 ผลจากสเปกตรัมสามารถอธิบายได้ว่า ลิแกนด์ **1** เลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับไอออนลบที่มีความเป็นเบสที่แรง ( $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$ ) ขณะที่ไม่สามารถจับกับไอออนลบที่เป็นเบสอ่อน ( $Cl^-$  และ  $I^-$ ) และพีกใหม่ที่เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น 295.5 นาโนเมตร เมื่อเติม  $F^-$  ที่อัตราส่วนจำนวนโมล 10 เท่า เป็นผลมาจากการเกิด Intramolecular charge transfer (ICT) [10] ขณะที่เมื่อเติม  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย อาจเป็นเพราะ  $F^-$  มีรูปร่างที่เหมาะสมกับลิแกนด์ **1** มากกว่า  $CH_3COO^-$  และ  $H_2PO_4^-$  [11]



**รูปที่ 5** สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ **1** (0.05 มิลลิโมลาร์) และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ **1** และไอออนลบแต่ละชนิด (0.5 มิลลิโมลาร์) ได้แก่  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $H_2PO_4^-$  และ  $CH_3COO^-$  ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์

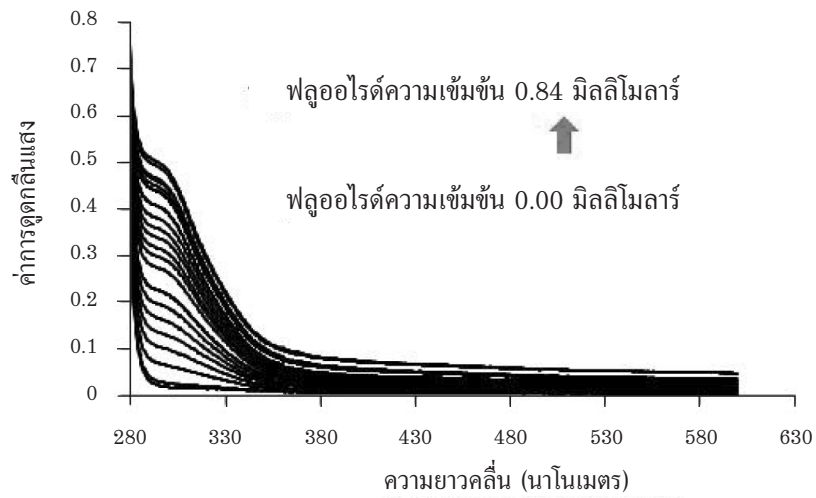


จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่า ลิแกนด์ที่ได้สังเคราะห์ขึ้นนี้มีความจำเพาะเจาะจงกับ  $F^- \gg CH_3COO^- H_2PO_4^- Cl^-$  และ  $I^-$  จึงได้ทำการศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ 1 กับ  $F^-$  โดยวิธี continuous variation พบว่าอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น 1:2 แสดงดังรูปที่ 6

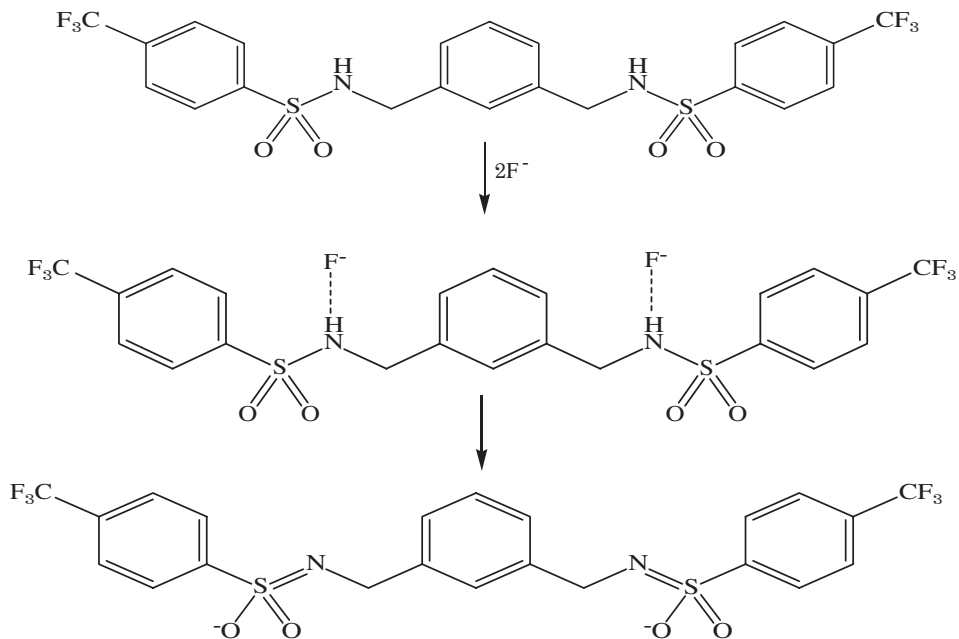


**รูปที่ 6** Job's plot ระหว่างลิแกนด์ 1 (1.0 มิลลิโมลาร์) กับสารละลายฟลูออไรด์ (1.0 มิลลิโมลาร์) ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์

และได้ทำการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์กับฟลูออไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวีวิชิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตรี ดังแสดงในรูปที่ 7 พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 295.5 นาโนเมตร ของสารประกอบเชิงซ้อนเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของไอออนลบ จากนั้นนำไปคำนวณค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธี nonlinear least-square curve-fitting พบว่ามีค่าเท่ากับ  $(1.10 \pm 0.07) \times 10^7 M^{-2}$  โดยกลไกการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ ดังแสดงในรูปที่ 8 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากการไทเทรตด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ที่โปรตอนของหมู่ sulfonamide เกิด deprotonation มีผลเหนี่ยวนำให้ค่า chemical shift ของ aromatic proton มีการ shift ไปทาง upfield และสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคยูวีวิชิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตรีในการเกิดพีคใหม่ที่ความยาวคลื่น 295.5 นาโนเมตร เนื่องจากการเกิด Intramolecular charge transfer (ICT)



รูปที่ 7 สเปกตรัมการเพิ่มขึ้นของค่าดูดกลืนแสงเมื่อเพิ่มปริมาณของฟลูออไรด์ในลิแกนด์ 1 (ความเข้มข้น 0.40 มิลลิโมลาร์) ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์



รูปที่ 8 โครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ระหว่างลิแกนด์ 1 และฟลูออไรด์

## สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์โมเลกุล 1,3-bis[(*p*-trifluoromethylphenylsulfonamido)methyl]benzene (1) และศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจจับไอออนลบพบว่ามีลิแกนด์ชนิดนี้มีความจำเพาะเจาะจงกับฟลูออไรด์สูง โดยแสดงอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์กับฟลูออไรด์เท่ากับ 1:2 และมีค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากับ  $(1.10 \pm 0.07) \times 10^7 \text{ M}^{-2}$

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประจำปีงบประมาณ 2556

## เอกสารอ้างอิง

1. Jana, S., Dalapati, S., Alam, A., and Guchhait., N. 2012. Spectroscopic, Colorimetric and Theoretical Investigation of Salicylidene Hydrazine Based Reduced Schiff Base and its Application towards Biologically Important Anions. *SpectrochimicaActa Part A*. 92: 131-136.
2. Beer, D. P., and Gale, A. P. 2001. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*. 40: 486-516.
3. ชาตไทย แก้วทอง. 2554. เคมีซูปราโมเลคิวลาร์; ตัวตรวจวัดไอออนบวกและไอออนลบ. *วารสารวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี* ฉบับพิเศษ 1 (มกราคม-ธันวาคม): 52-59.
4. Tongraung, P., Pomsook, J., and Tiyasri, S. 2009. Synthesis of Derivatives of Calix[4]arene for Anion Sensors: Effects of the Electron Withdrawing Group towards Anion Binding Ability. *Srinakharinwirot Science Journal* 25 (2): 63-78
5. Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Kandaswamy, M., Aravindan, P., and Velmurugan, D. 2005. Amide-Nitrophenyl Based Colorimetric Receptors for Selective sensing of Fluoride Ions. *Tetrahedron Letters* 46: 7255-7258.
6. Kaur, N., and Kumar, S. 2011. Colorimetric Metal Ion Sensors. *Tetrahedron* 67: 9233-9264.
7. Kondo, S. I., Suzuki, T., and Yano, Y. 2002. Effect of Hydroxyl Groups in Receptors Bearing Disulfonamide on Anion Recognition in Acetonitrile-*d*<sub>3</sub>. *Tetrahedron Letters* 43: 7059-7061.
8. Zimmermann-Dimer, L. M., and Machado, V. G. 2009. Chromogenic Anionic Chemosensors based on Protonated Merocyanine Solvatochromic Dyes: Influence of the Medium on the Quantitative and Naked-eye Selective Detection of Anionic Species. *Dyes and Pigments* 82: 187-195.

9. Pingaew, R., Prachayasittikul, S., Ruchirawat, S., and Prachayasittikul, V. 2013. Synthesis and Cytotoxicity of Novel *N*-Sulfonyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline Thiosemicarbazone Derivatives. *Medicinal Chemistry Research* 22: 267-277.
10. Li, J., Chen, H., Lin, H., and Lin, H. 2009. A Simple Colorimetric Sensor for Biologically important Anions Based on Intramolecular Charge Transfer (ICT). *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 97: 18-21.
11. Chen, C. F., and Chen, Q. Y. 2004. A Tetra-sulfonamide Derivative Bearing Two Dansyl Groups Designed as a New Fluoride Selective Fluorescent Chemosensor. *Tetrahedron Letters* 45: 3957-3960.

ได้รับบทความวันที่ 11 มีนาคม 2556

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 9 พฤษภาคม 2556