

เซ็นเซอร์ทางเคมีที่มีหมู่อัลคิลเอมีนแอนทราควิโนน สำหรับตรวจจับไอออนนิกเกิลและทองแดง

ดวงรัตน์ ทองคำ^{1*} จุฑารัตน์ ปันอ้าย วราภรณ์ สงวนกุล วาสิณี ราชคมภ์
และ ปวีศา คำปล้อง

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์เซ็นเซอร์ทางเคมีชนิดใหม่ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของแอนทราควิโนน ได้แก่ 1-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]anthraquinone หรือ L1 และ 1-chloro-8-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]anthraquinone หรือ L2 อาศัยปฏิกิริยาการแทนที่ระหว่างคลอโรแอนทราควิโนนและ 2-ไพโคลิลเอมีน ทำการรีฟลักซ์สารละลายผสมในขณะที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนตและโทลูอีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้มแดงและสีม่วงแดงของ L1 และ L2 ตามลำดับ ศึกษาความเลือกจำเพาะของโมเลกุลเซ็นเซอร์ต่อไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ ได้แก่ Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} และ Cd^{2+} จากการวัดอิมิตชัน โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าเซ็นเซอร์ทั้งสองให้สัญญาณอิมิตชันลดลงในขณะที่มี Co^{2+} Ni^{2+} และ Cu^{2+} และไม่พบการเปลี่ยนแปลงใน Zn^{2+} และ Cd^{2+} นอกจากนี้ในกรณีที่ความเข้มข้นของไอออน Cu^{2+} สูงจะพบการเลื่อนของสัญญาณอิมิตชันไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลง เนื่องจากกลไกการถ่ายโอนประจุ โดยโมเลกุล L1 และ L2 มีแนวโน้มในการจับไอออนชนิดต่างๆ ในแบบเดียวกัน และโมเลกุล L2 มีความสามารถในการจับกับไอออนได้ดีกว่าโมเลกุล L1 ค่าคงที่การจับเรียงตามลำดับดังนี้ $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนสีของสารละลายเซ็นเซอร์เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าคือเปลี่ยนสีจากสารละลายสีส้มแดงไปเป็นสีน้ำตาล ฟ้ำและน้ำเงินเข้ม เมื่อมีไอออน Co^{2+} Ni^{2+} และ Cu^{2+} ตามลำดับ และเมื่อ Cu^{2+} มีความเข้มข้นสูงสารละลายจะเปลี่ยนเป็นเหลือง

คำสำคัญ: เซ็นเซอร์ทางเคมี แอนทราควิโนน นิกเกิล ทองแดง

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

*ผู้ติดต่อประสานงาน, e-mail: duangratth@nu.ac.th

Alkylamine Anthraquinone Chemical Sensors to Detect Nickel and Copper Ions

Duangrat Thongkum^{1*}, Jutharat Punaray, Waraporn Sanguankul,
Vasinee Ratchakom and Pavarisa Kumplong

ABSTRACT

The new chemical sensors with anthraquinone derivatives, 1-[(Pyridin-2-ylmethyl)-amino]anthraquinone or **L1** and 1-Chloro-8-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]anthraquinone or **L2**, had been synthesized by using the substitution reaction between chloroanthraquinone and 2-picolyamine. The mixtures were refluxed in the presence of potassium carbonate and toluene to give final products of **L1** and **L2** as orange-red solid and violet-red solid, respectively. The selectivity of the molecular sensors with the transition metal ions such as Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} were studied by fluorescence spectroscopy. We found that in both sensors, the emission intensities were decreased upon adding Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} , and no change were observed in Zn^{2+} and Cd^{2+} . Moreover at high concentration of Cu^{2+} , the fluorescence emission intensities were shifted to low wavelength based on the internal charge transfer mechanism. From fluorescence titration technique, the **L1** and **L2** showed the same trend for binding ions. However, the **L2** molecule provided more excellent selectivity with some ions than the **L1** molecule. The binding constants were showed in this order, $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. From naked eye detection, the color of sensor solutions were changed from orange to brown, blue and intense blue upon binding with Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} , respectively. In addition, the solution color turned to yellow at high concentration of Cu^{2+} .

Keywords: chemical sensor, anthraquinone, nickel, copper

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University

*Corresponding author, e-mail: duangratth@nu.ac.th

บทนำ

โลหะทรานซิชันสามารถเกิดเป็นไอออนบวกที่มีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล ไม่เต็ม และสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลชนิดต่างๆ ได้ [1] โดยโลหะบางชนิดในกลุ่มนี้เป็นธาตุที่มีบทบาทและหน้าที่สำคัญต่อร่างกาย [2] และบางชนิดไม่มีความจำเป็นต่อร่างกายแต่ถ้าได้รับแม้เพียงปริมาณเล็กน้อยก็สามารถก่อให้เกิดพิษต่อร่างกายตามมาได้ นอกจากนี้ยังพบว่าถึงแม้จะเป็นธาตุที่มีความจำเป็นต่อร่างกายก็ตามแต่หากปริมาณที่ได้รับไม่สมดุลกับความต้องการอาจนำมาซึ่งโรคภัยต่างๆ [3] เช่น ทองแดง (copper, Cu) ทำหน้าที่เป็น catalytic cofactor ใน enzyme-catalysed reaction [4] ถ้าร่างกายได้รับในปริมาณมากเกินไปจะทำให้ไตถูกทำลายได้ [5] นอกจากนี้ยังเป็นสาเหตุของโรคต่างๆ เช่น Gastrointestinal cattarch, Wilson's disease, Hypoglycemia และ Dyslexia เป็นต้น [6] ซึ่ง EPA (U.S. Environmental Protection Agency) ได้กำหนดปริมาณทองแดงในน้ำดื่มไม่ควรเกิน 1.3 ppm ($\approx 20 \mu\text{M}$) [7] และพบว่าปริมาณทองแดงในเลือดของคนปกติจะมีค่าอยู่ในช่วง 100-150 $\mu\text{g/dL}$ (15.7-23.6 μM) [8] ในปัจจุบันจึงมีเทคนิคมากมายที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณโลหะเหล่านี้ซึ่งมีความถูกต้อง มีความแม่นยำ และมีความไวสูง เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะโดยใช้เทคนิค Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) เทคนิค Inductively coupled plasma (ICP) เทคนิค Voltammetry และเทคนิค Ion selective electrode (ISE) [9] ฯลฯ

ปัจจุบันมีการพัฒนาโมเลกุลเซ็นเซอร์ทางเคมีเพื่อนำมาวิเคราะห์ไอออนของโลหะ เช่น เซ็นเซอร์ทางเคมีที่อาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสง (Optical property) ทำให้สามารถใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีมาช่วยศึกษา นอกจากนี้ในกรณีที่มีโมเลกุลดูดกลืนแสงในช่วงแสงมองเห็น จะทำให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่า ซึ่งมีข้อดีในแง่ของการช่วยลดระยะเวลาในการตรวจวัด และช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายจากค่าวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือราคาแพง [2] แต่ยังคงประสิทธิภาพในการตรวจวัด สำหรับการศึกษาด้านสเปกโทรสโกปีที่ได้รับการนิยมนำไปใช้อย่างหลากหลายเทคนิคหนึ่ง คือ การปลดปล่อยพลังงานหรืออิมิสชัน (Emission) ในรูปของการวางแสงหรือฟลูออเรสเซนซ์ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีสภาพไว (Sensitivity) สูงในการตรวจวัด แต่จากสมบัติของไอออนโลหะทรานซิชันพบว่าไอออนบางชนิดมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ paramagnetic เช่น Cu^{2+} (d^9) ทำให้มีสมบัติเป็น fluorescence quencher ส่งผลให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ต่ำลง (Fluorescence quenching) จึงมีงานวิจัยที่ต้องการปรับปรุงข้อจำกัดนี้ โดยอาศัยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบต่างๆ ที่ทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูงขึ้น อาทิ photoinduced electron transfer (PET) และ internal charge transfer (ICT) เป็นต้น เช่น ในปี ค.ศ. 2008 Kaur และ Kumar [10] ได้ทำการสังเคราะห์เซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วยโมเลกุลแอนทราควิโนนที่เชื่อมกับหมู่อะโรมาติกเอมีน พบว่าการเปลี่ยนสีของเซ็นเซอร์ดังกล่าวมีความเกี่ยวข้องกับค่า pK_a ของหมู่เอมีน ทำให้เกิดสีที่แตกต่างกันในสารประกอบของโลหะแต่ละชนิด และในปี ค.ศ. 2011 Guilard และคณะ [11] ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์โดยอาศัยปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig amination ระหว่างหมู่อะมิโนกับหมู่คลอรีนจากวงแอนทราควิโนนและมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{dba})_2$ พบว่า Cu^{2+} สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการหลุดออกของโปรตอนหมู่เอมีนทำให้มองเห็นแถบดูดกลืนแสงที่เกิดจากการถ่ายโอนประจุหรือ ICT ได้อย่างชัดเจน

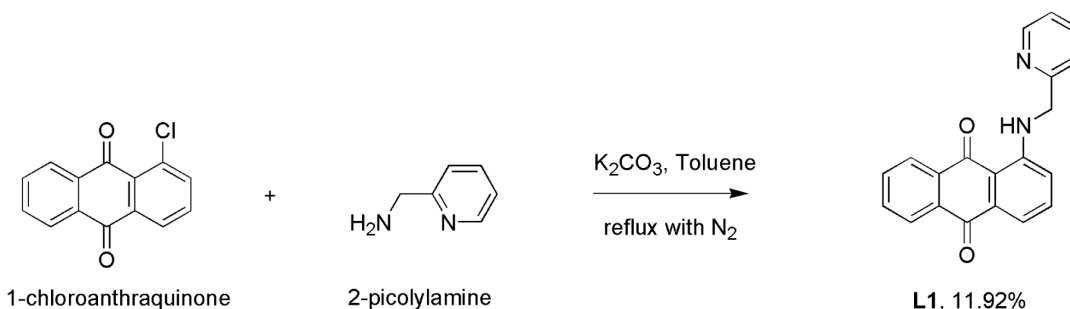
ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการออกแบบโมเลกุลเซ็นเซอร์ทางเคมีที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อน สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพื้นฐานคือปฏิกิริยาการแทนที่เพียงขั้นตอนเดียว และยังคงประสิทธิภาพในการตรวจจับไอออนของโลหะโดยให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นหรือ turn-on fluorescence จากกลไกแบบ ICT [12] โดยโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ทำการสังเคราะห์ ได้แก่ **L1** และ **L2** ประกอบด้วยอนุพันธ์ของแอนทราควิโนนเชื่อมกับหมู่อะโรมาติกเอมีน ซึ่งมีองค์ประกอบสำคัญ 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ทำหน้าที่เป็นหน่วยจับ ได้แก่ อะตอมควิโนนออกซิเจนและเอมีนไนโตรเจน ที่มีความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะทรานซิชัน เรียกว่า receptor และส่วนที่เป็นหน่วยให้สัญญาณเชิงแสง เรียกว่า signaling unit คือโมเลกุลแอนทราควิโนน ซึ่งมีข้อดีคือเป็นโครโมฟอร์ที่ดูดกลืนแสงในช่วงแสงมองเห็น และสามารถวาวแสงได้เช่นเดียวกัน

วิธีการทดลอง

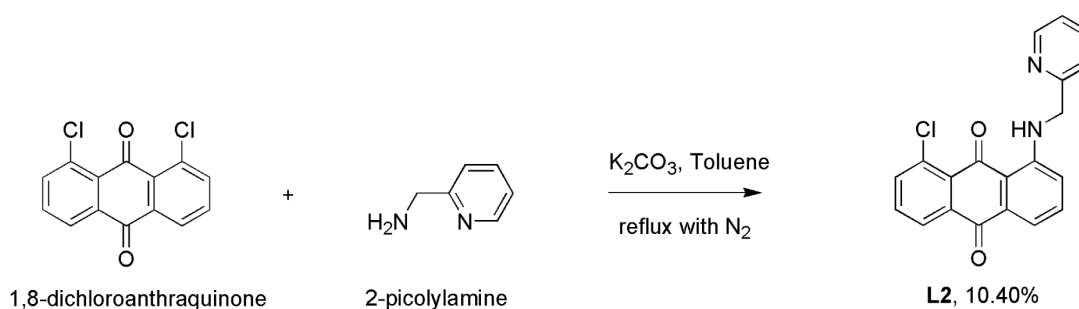
สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ **L1** และ **L2** และยืนยันเอกลักษณ์ของโมเลกุลโดยใช้เทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry) โปรตอนและคาร์บอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^1H and ^{13}C -NMR spectroscopy) และอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) และศึกษาความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะทรานซิชันโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชัน (Fluorescence titration)

การสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ **L1** และ **L2**

ผสม 1-chloroanthraquinone (1.46 mmol) และ potassium carbonate (2.19 mmol) ในตัวทำละลายโทลูอีน 40 mL เติม 2-picolyamine (2.13 mmole) ได้สารละลายสีเหลือง รีฟลักซ์ภายใต้แก๊สไนโตรเจนเป็นเวลาประมาณ 2-3 วัน สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีส้ม ติดตามปฏิกิริยาโดยใช้โครมาโตกราฟีแบบแผ่นบาง (Thin layer chromatography) หลังจากนั้นระเหยตัวทำละลายออกแล้วนำมาสกัดด้วยตัวทำละลาย CH_2Cl_2 และน้ำ เก็บชิ้นตัวทำละลายอินทรีย์มาทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี (Column chromatography) ใช้เฟสคงที่เป็นซิลิกาเจลและเฟสเคลื่อนที่เป็น CH_2Cl_2 และ $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOAc}$ 95:5 v/v ได้โมเลกุล **L1** เป็นของแข็งสีส้มแดง มีน้ำหนัก 0.0526 g คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 11.92 ดังรูปที่ 1 สำหรับโมเลกุล **L2** ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเดียวกับโมเลกุล **L1** แต่เปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นโมเลกุล 1,8-dichloroanthraquinone (1.45 mmol) ผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้ตะกอนสีม่วงแดง มีน้ำหนัก 0.0547 g คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 10.40 ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 1 การสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L1



รูปที่ 2 การสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L2

การศึกษาความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะทรานซิชัน

นำโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะทรานซิชันจากเกลือไนเตรต ได้แก่ โคบอลต์ (Co^{2+}) นิกเกิล (Ni^{2+}) ทองแดง (Cu^{2+}) สังกะสี (Zn^{2+}) และแคดเมียม (Cd^{2+}) ด้วยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีโดยใช้ตาเปล่า และเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันโดยเตรียมสารละลาย L1 และ L2 ที่ความเข้มข้น 4.0×10^{-5} M ในตัวทำละลายผสมของ CH_3CN และเกลือ tetra n-butylammonium hexafluorophosphate (Bu_4PF_6) 0.01 M หลังจากนั้นเตรียมสารละลายเข้มข้นของโลหะทรานซิชัน 8.0×10^{-4} M ในตัวทำละลายชนิดเดียวกันเพื่อใช้สำหรับไทเทรตลงไปในสารละลายเซ็นเซอร์ โดยควบคุมเวลาในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่ตลอดการทดลอง

ผลการทดลอง

การสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์

การสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 และ L2 ได้จากปฏิกิริยาแทนที่ระหว่างหมู่อะมิโนของโมเลกุล 2-picolyamine และอะตอมคลอรีนของโมเลกุล 1-chloroanthraquinone และ 1,8-chloroanthraquinone ตามลำดับ ในตัวทำละลายโทลูอีนและมี potassium carbonate เป็นเบส โดยได้ร้อยละผลผลิตกันท์ของโมเลกุล L1 เป็น 11.92% และโมเลกุล L2 เป็น 10.40%

การยืนยันเอกลักษณ์ของโมเลกุล **L1** ได้ผลดังนี้ **m.p.** 162.0-165.0°C. **MALDI-TOF Mass** (m/z) [M]⁺ calcd 314.11, found 314.22. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.4 (s, 1H), 8.7 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 8.3 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 8.2 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.8 (dt, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.72 (dt, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.67 (dt, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.6 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.5 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.4 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.2 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.0 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.7 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 184.1, 182.4, 156.4, 150.0, 148.3, 135.6, 134.1, 133.7, 133.5, 132.7, 131.8, 131.7, 125.6, 125.4, 121.1, 119.8, 117.0, 114.9, 112.5, 47.4 ppm. **IR** (KBr) 3270.2, 1667.3 cm⁻¹.

การยืนยันเอกลักษณ์ของโมเลกุล **L2** ได้ผลดังนี้ **m.p.** 172.7-173.5°C. **MALDI-TOF Mass** (m/z) [M]⁺ calcd 348.78, found 348.44. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.2 (s, 1H), 8.6 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 8.3 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.8 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1H), 7.66 (dt, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.61 (t, *J* = 8.0, 7.6 Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.5 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.4 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.2 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 7.0 (dd, *J* = 8.6, 0.8 Hz, 1H) 4.7 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 184.5, 183.0, 158.0, 151.2, 149.6, 138.0, 137.0, 135.6, 135.1, 134.7, 133.8, 132.8, 130.7, 126.4, 122.4, 121.1, 118.9, 115.8, 114.6, 48.9 ppm. **IR** (KBr) 3272.9, 1630.3 cm⁻¹.

การศึกษาความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะทรานซิชันโดยใช้ตาเปล่า

การสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีด้วยตาเปล่าเป็นเทคนิคที่ง่ายและรวดเร็วเพราะไม่ต้องใช้เครื่องมือใดๆ มาช่วยวิเคราะห์ จากการศึกษาพบว่าโมเลกุล **L1** และ **L2** มีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงสีไปในแนวเดียวกัน นั่นคือเมื่อเติมไอออนชนิดต่างๆ ลงไปในปริมาณไอออนละ 1 เท่า และ 10 เท่าของความเข้มข้นของโมเลกุลเซ็นเซอร์ (4.0×10^{-5} M) พบการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเป็นสีต่างๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของไอออน ดังนี้ เมื่อเติมไอออนปริมาณ 1 เท่า Co²⁺ ให้สารละลายสีน้ำตาล Ni²⁺ ให้สารละลายสีฟ้า Cu²⁺ ให้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม และหากเพิ่มปริมาณเป็น 10 เท่า เฉพาะ Cu²⁺ จะให้สีเหลือง และไม่พบการเปลี่ยนแปลงสีขณะที่มี Zn²⁺ และ Cd²⁺

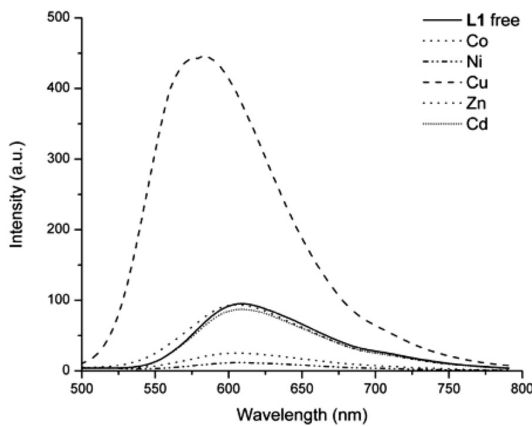
เป็นที่น่าสังเกตว่าในกรณีของการเติมไอออน Cu²⁺ พบขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงสีแบ่งเป็น 2 ช่วงที่ขึ้นกับความเข้มข้นของ Cu²⁺ นั่นคือเมื่อเติม Cu²⁺ ในปริมาณเพียง 1 เท่าของโมเลกุลเซ็นเซอร์สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มไปเป็นน้ำเงินเข้ม และเมื่อเติม Cu²⁺ เพิ่มขึ้นเป็น 10 เท่า สีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองทันที นั่นแสดงถึงกลไกในการจับโลหะ Cu²⁺ ของโมเลกุล **L1** และ **L2** ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่แตกต่างกันที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Cu²⁺ และมีกลไกที่แตกต่างกับไอออนชนิดอื่นๆ ที่ได้ทำการศึกษา

การศึกษาความเลือกจำเพาะโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์

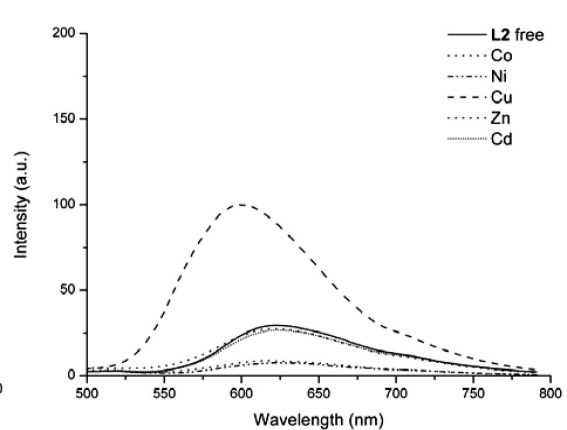
เมื่อทำการกระตุ้น โมเลกุล **L1** และ **L2** ซึ่งมีความเข้มข้น 4×10^{-5} M ที่ความยาวคลื่น 450 nm (λ_{ex}) จะพบสัญญาณอมิสชันที่ความยาวคลื่นสูงสุดที่ 610 และ 623 nm ตามลำดับ โดยความเข้มข้นเดียวกันโมเลกุล **L1** ให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูงกว่า **L2** ประมาณ 4 เท่า ทั้งนี้เนื่องมาจากโมเลกุล **L2** ประกอบด้วยอะตอมคลอรีนที่ตำแหน่ง C_1 ทำให้ได้รับผลของ internal heavy atom ซึ่งเพิ่มการเกิด intersystem crossing และลดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ [13] เมื่อนำโมเลกุลเซ็นเซอร์ทั้งสองไปศึกษาความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} และ Cd^{2+} โดยมีการเติมไอออนชนิดต่างๆ มากเกินพอในปริมาณ 10 เท่าของความเข้มข้นของโมเลกุลเซ็นเซอร์ แสดงดังรูปที่ 3 พบรูปแบบของสัญญาณที่แตกต่างกันแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

1. การลดต่ำลงของความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ พบในไอออน Co^{2+} และ Ni^{2+}
2. การเพิ่มขึ้นของความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่นต่ำลง (Blue shift) พบเฉพาะในไอออน Cu^{2+} เท่านั้น
3. ไม่พบการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ พบในไอออน Zn^{2+} และ Cd^{2+}

(ก)



(ข)

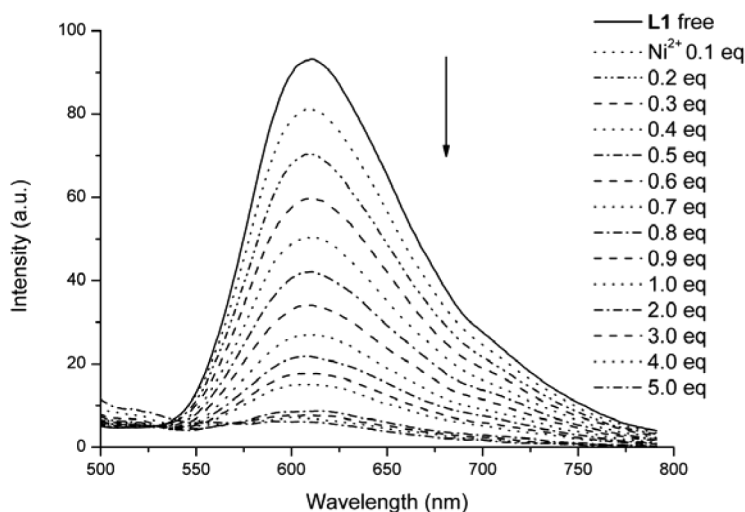


รูปที่ 3 ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของโมเลกุล (ก) **L1** (4×10^{-5} M) และ (ข) **L2** (4×10^{-5} M) ขณะที่ มีไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ 10 เท่า

จากข้อมูลข้างต้นการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์กับไอออนสามารถอธิบายได้โดยใช้หลักของ size-shape selectivity นั่นคือโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ต้องการวิเคราะห์จะสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนชนิดต่างๆ ได้หากมีขนาดและรูปร่างที่เหมาะสม นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายได้โดยใช้หลักของ Hard-soft acid-base (HSAB) นั่นคือ สารประกอบที่เกิดระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์และไอออนที่ต้องการวิเคราะห์จะเสถียรเมื่อมีการเกิดปฏิกิริยากันระหว่าง hard acid กับ hard base หรือ soft acid กับ soft base ส่วนไอออนในกลุ่ม border line สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้ง hard และ soft ดังนั้นโมเลกุล

เซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วยหมู่ C=O (hard base) หมู่ N-H และ N-pyridine (border line base) ควรเกิดอันตรกิริยากับไอออนทุกชนิด ได้แก่ Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} (border line acid) และ Cd^{2+} (soft acid) แต่จากการทดลองพบว่าในกรณีของ Zn^{2+} และ Cd^{2+} ไอออนทั้งสองชนิดนี้ไม่เกิดอันตรกิริยาใดๆ กับโมเลกุลเซ็นเซอร์ เนื่องจากไอออนเหล่านี้มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มใน d-ออร์บิทัล ทำให้ไม่สามารถรับอิเล็กตรอนได้อีก และขนาดที่ใหญ่ขึ้นของไอออน Cd^{2+} ทำให้ยากต่อการเข้าทำปฏิกิริยา จึงไม่พบการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์และสีของสารละลายเมื่อสังเกตุด้วยตาเปล่า

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสัญญาณอย่างละเอียดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันกับไอออนทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ Co^{2+} Ni^{2+} และ Cu^{2+} พบว่าความเข้มของสัญญาณค่อยๆ ลดลงเมื่อมีปริมาณ Co^{2+} และ Ni^{2+} เพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 0.1-1.0 เท่าของ L1 และความเข้มของสัญญาณจะคงที่เมื่อมีปริมาณไอออนมากกว่า 1.0 เท่า แสดงดังรูปที่ 4 ทั้งนี้เป็นผลมาจากไอออนเหล่านี้มีสมบัติเป็น paramagnetic heavy ion จึงไปเพิ่ม intersystem crossing ได้เช่นเดียวกับกรณีของอะตอมคลอรีน

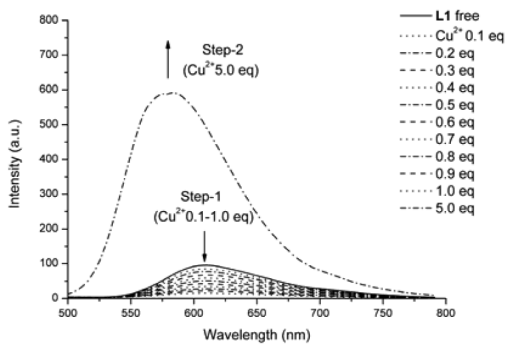


รูปที่ 4 ฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันของโมเลกุล L1 (4×10^{-5} M) กับไอออน Ni^{2+} ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-5.0 เท่า

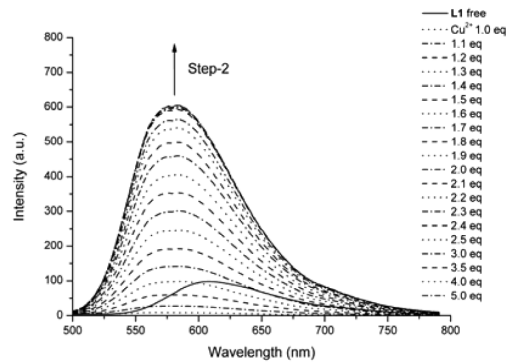
ส่วนกรณีที่เติมไอออน Cu^{2+} ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.1-1.0 เท่าของ L1 พบการลดลงของสัญญาณ (step-1) ที่ความยาวคลื่น 610 nm เช่นเดียวกับ Co^{2+} และ Ni^{2+} ในช่วงนี้สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มหรือส้มแดงไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม เนื่องจากการโคออร์ดิเนต (coordinate) ระหว่าง Cu^{2+} และหมู่เอมีนของโมเลกุล L1 นอกจากนี้เมื่อปริมาณของ Cu^{2+} มากกว่า 1.0 เท่าเป็นต้นไป (step-2) จะพบการเลื่อนของสัญญาณอิมิสชันไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลง ประมาณ 25-27 nm ที่ความยาวคลื่น 583 nm แสดงดังรูปที่ 5 ในขั้นตอนนี้สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเข้มไปเป็นสีเหลือง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิด ICT โดยหมู่ให้อิเล็กตรอน (Electron-donating group) ได้แก่ หมู่ secondary amine ($\text{R}_2\text{-NH}$) ซึ่งจะถูกรบกวน Cu^{2+} เหนี่ยวนำให้เกิด deprotonation และเกิดประจุลบที่ไนโตรเจน [10, 11] แสดงดังรูปที่ 6

ส่งผลให้ โดโพลิเมอร์ของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไป [14] นอกจากนี้โมเลกุลยังประกอบด้วยหมู่ให้อิเล็กตรอนคาร์บอนิล (C=O) และหมู่ tertiary amine ของไนโตรเจนในวงพิริดีน ซึ่งเมื่อไอออน Cu^{2+} เกิดการโคออร์ดิเนตทำให้ความสามารถในการให้อิเล็กตรอนลดลง ส่งผลให้ระดับพลังงานที่สถานะกระตุ้น (Excited state) มีเสถียรภาพลดลงหรือมีพลังงานสูงขึ้น เช่นเดียวกับระดับพลังงานที่สถานะพื้น (Ground state) ที่มีพลังงานสูงขึ้นเล็กน้อยทำให้เกิดการเลื่อนของสัญญาณไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลง [13]

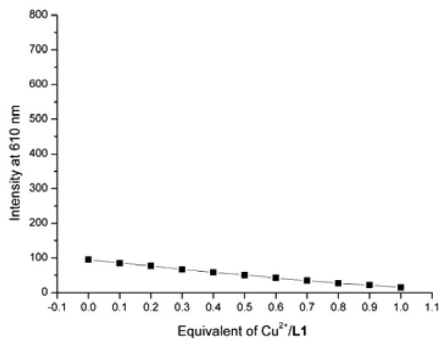
(ก)



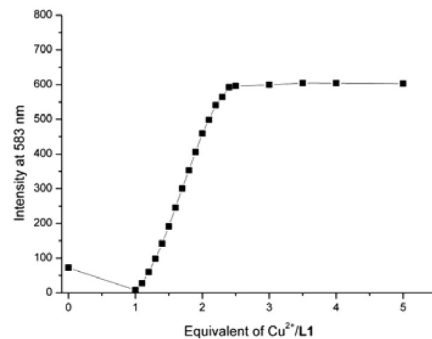
(ข)



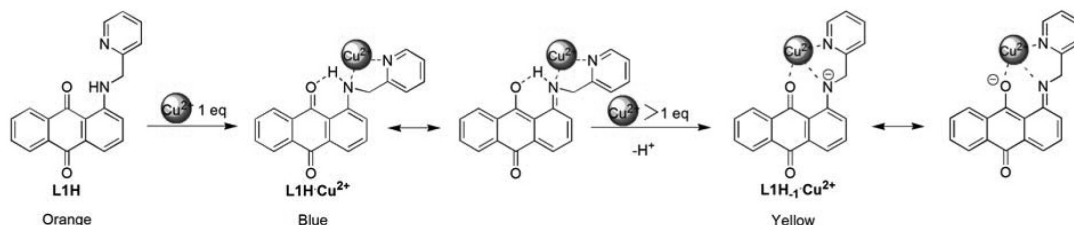
(ค)



(ง)

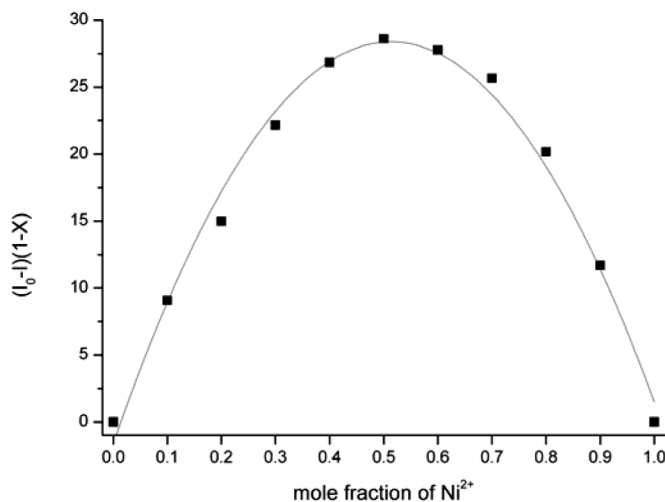


รูปที่ 5 ฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันของโมเลกุล L1 (4×10^{-5} M) กับไอออน Cu^{2+} (ก) ความเข้มข้น 0-5.0 เท่า (ข) ความเข้มข้น 1.0-5.0 เท่า (ค) การเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณอิมิสชันที่ความเข้มข้นของไอออน Cu^{2+} 0-1.0 เท่า ที่ความยาวคลื่น 610 nm และ (ง) Cu^{2+} 0, 1.0-5.0 เท่า ที่ความยาวคลื่น 583 nm



รูปที่ 6 กลไกแสดงการเกิดอันตรกิริยาแบบ ICT ที่เป็นไปได้ของโมเลกุล L1 กับไอออน Cu²⁺

นำข้อมูลจากเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันของไอออนชนิดต่างๆ ไปคำนวณหาค่าคงที่การจับ (Binding constant, K_d) โดยใช้สมการของ Benesi-Hildebrand [13] คำนวณค่าในช่วงการเกิด fluorescence quenching และคำนวณอัตราส่วนในการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์กับไอออนของโลหะทรานซิชัน ด้วยวิธีของ Job (Job's method) ให้ค่าเศษส่วนโมลของไอออนสูงสุดที่ 0.5 แสดงถึงอัตราส่วนในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ต่อไอออน เป็น 1:1 ตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 7 และข้อมูลจากการคำนวณสรุปดังตารางที่ 1

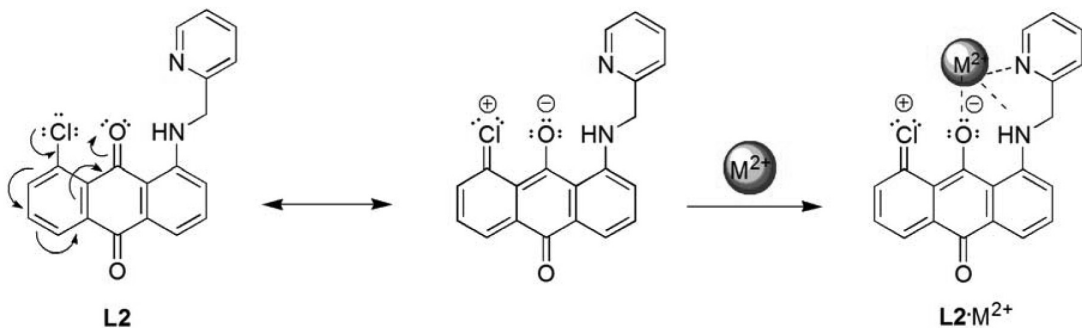


รูปที่ 7 วิธีของ Job แสดงอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง L1 : Ni²⁺ เป็น 1:1

ตารางที่ 1 ค่าคงที่การจับของโมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 และ L2

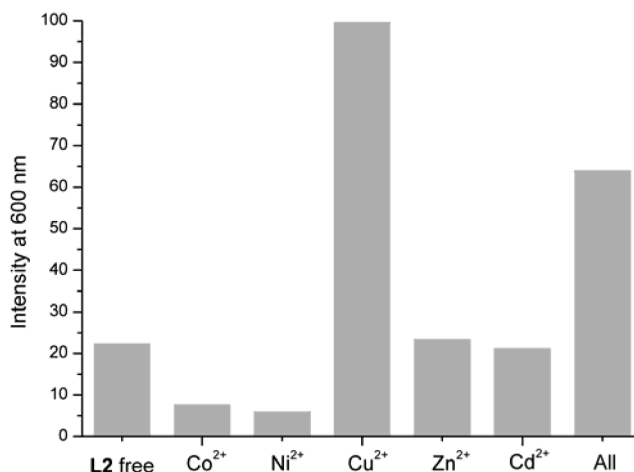
โมเลกุลเซ็นเซอร์	ค่าคงที่การจับ ($\log K_a$)		
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
L1	3.23	4.07	3.82
L2	2.10	4.39	4.03

จากตารางที่ 1 พบว่าโมเลกุลเซ็นเซอร์ทั้งสองมีความเลือกจำเพาะต่อไอออนชนิดต่างๆ เรียงลำดับตามค่า $\log K_a$ ได้ดังนี้ $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ โดยไอออน Ni^{2+} มีค่าคงที่การจับในช่วง 4.39-4.07 รองลงมาคือ Cu^{2+} 4.03-3.82 และ Co^{2+} 3.23-2.10 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาไอออนชนิดเดียวกันพบว่า โมเลกุล L2 ให้ค่า $\log K_a$ มากกว่า L1 เล็กน้อยเป็นผลมาจากอะตอมคลอรีนในตำแหน่ง C_1 ในโมเลกุล L2 ซึ่งสามารถสร้างพันธะไพเคิเดรชันแนซ ดังรูปที่ 8 ส่งผลให้เกิดประจุลบที่ออกซิเจน เพิ่มความหนาแน่นอิเล็กตรอนทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนบวกของโลหะได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 8 การเกิดเรโซแนนซ์จากการสร้างพันธะไพเคิเดรชันแนซของคลอรีนภายในโมเลกุล L2

จากการที่โมเลกุลเซ็นเซอร์ L2 มีความสามารถในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะได้ดีกว่าโมเลกุลเซ็นเซอร์ L1 ดังนั้นจึงเลือกนำมาศึกษาการรบกวนของไอออน พบว่าเมื่อผสมไอออนทุกชนิดเข้าด้วยกันที่ความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิด 10 เท่าของความเข้มข้นของโมเลกุล L2 แสดงดังกราฟแท่ง All ในรูปที่ 9 ไอออนดังกล่าวสามารถรบกวนการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์ L2 กับไอออน Cu^{2+} ได้บ้างทำให้ความเข้มของสัญญาณที่ความยาวคลื่น 600 nm มีค่าลดต่ำลงประมาณ 40% แต่ไม่สามารถยับยั้งการเกิด ICT ระหว่างโมเลกุล L2 กับ Cu^{2+} ได้



รูปที่ 9 ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 600 nm ของโมเลกุลเซ็นเซอร์ **L2** ขณะที่ไม่มีไอออนโลหะแทรนซิชัน (**L2 free**) และมีปริมาณไอออนโลหะแทรนซิชันแต่ละชนิดชนิดละ 10 เท่า (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) และมีไอออนโลหะแทรนซิชันผสมกันทุกชนิดชนิดละ 10 เท่า (**All**)

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

เมื่อนำโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาความเลือกจำเพาะต่อไอออนของโลหะแทรนซิชันด้วยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีโดยใช้ตาเปล่าและเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันพบว่าสารละลายของโมเลกุล **L1** และ **L2** มีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงสีไปในทิศทางเดียวกันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของไอออน นั่นคือเกิดการเปลี่ยนสีจากสารละลายสีส้มแดงไปเป็นสีน้ำตาล สีฟ้าและสีน้ำเงินเข้ม เมื่อมีไอออน Co^{2+} Ni^{2+} และ Cu^{2+} ตามลำดับ และเมื่อมีไอออน Cu^{2+} เข้มข้นสูงมากกว่า 1.0 เท่า สารละลายจะเปลี่ยนเป็นเหลือง เมื่อนำไปศึกษาด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันพบว่ากรณีที่เติมไอออน Cu^{2+} จะพบทั้งการลดลงของสัญญาณและการเลื่อนของสัญญาณอิมิสชันไปทางด้านความยาวคลื่นต่ำลง ซึ่งการเลื่อนของสัญญาณนี้เป็นผลเนื่องมาจากกลไกแบบ ICT ผลการคำนวณค่าคงที่การจับระหว่างโมเลกุลเซ็นเซอร์กับไอออนชนิดต่างๆ พบว่าโมเลกุล **L1** และ **L2** มีแนวโน้มในการจับไอออนชนิดต่างๆ ในแบบเดียวกันเรียงตามลำดับค่า $\log K_a$ ดังนี้ $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ นั่นคือเซ็นเซอร์ทั้งสองชนิดสามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออน Ni^{2+} ได้ดีที่สุด ให้ค่า $\log K_a$ (**L1**) = 4.07 และ $\log K_a$ (**L2**) = 4.39 ซึ่งโมเลกุล **L2** มีความสามารถในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนดังกล่าวได้ดีกว่าโมเลกุล **L1** เนื่องจากโมเลกุล **L2** สามารถเกิดเรโซแนนซ์จากการสร้างพันธะไพของคลอรีนภายในโมเลกุลได้ และเมื่อนำโมเลกุลเซ็นเซอร์ **L2** ไปศึกษาการรบกวนระหว่างไอออนพบว่าไอออนชนิดอื่นๆ ไม่สามารถยับยั้งการเกิด ICT ของโมเลกุล **L2** ขณะที่ไม่มีไอออน Cu^{2+} ได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัย มหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 ที่ให้เงินสนับสนุนในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณหน่วยวิจัยเคมีซูปร่า ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือสำหรับการศึกษากการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซ็นเซอร์

เอกสารอ้างอิง

1. Malone, L. J. and Dolter, T. 2013. Basic Chemistry. 9th Ed. John Wiley & Sons, Inc. p. 126.
2. Tan, J. and Yan, X. P. 2008. 2,1,3-Benzoxadiazole-based Selective Chromogenic Chemosensor for Rapid Naked-eye Detection of Hg²⁺ and Cu²⁺. *Talanta*. 76: 9-14.
3. Mahapatra, A. K., Hazra, G., Das, N. K. and Goswami, S. 2011. A Highly Selective Triphenylamine-based Indolylmethane Derivatives as Colorimetric and Turn-off Fluorimetric Sensor Toward Cu²⁺ Detection by Deprotonation of Secondary Amines. *Sensors and Actuator B: Chemical*. 156: 456-462.
4. Helal, A., Or Rashid, M. H., Choi, C. H. and Kim, H. S. 2011. Chromogenic and Fluorogenic Sensing of Cu²⁺ Based on Coumarin. *Tetrahedron*. 67: 2794-2802.
5. Liu, MX., Wei, TB., Lin, Q. and Zhang, YM. 2011. A Novel 5-Mercapto Triazole Schiff Base as a Selective Chromogenic Chemosensor for Cu²⁺. *Spectrochimica Acta Part A*. 79: 1837-1842.
6. Aksuner, N., Henden, E., Yilmaz, I. and Cukurovali, A. 2009. A Highly Sensitive and Selective Fluorescent Sensor for the Determination of Copper(II) Based on a Schiff Base. *Dyes and Pigments*. 83: 211-217.
7. Liu, J. and Lu, Y. 2007. A DNzyme Catalytic Beacon Sensor for Paramagnetic Cu²⁺ Ions in Aqueous Solution with High Sensitivity and Selectivity. *Journal of the American Chemical Society*. 129: 9838-9839.
8. Jung, H. S., Kwon, P. S., Lee, J. W., Kim, J. I., Hong, C. S., Kim, J. W., Yan, S., Lee, J. Y., Lee, J. H., Joo, T. and Kim, J. S. J. 2009. Coumarin-Derived Cu²⁺-Selective Fluorescence Sensor: Synthesis, Mechanisms, and Applications in Living Cells. *Journal of the American Chemical Society*. 131: 2008-2012.
9. Shokrollahi, A., Abbaspour, A., Ghaedi, M., Naghashian, H. A., Kianfar, A. H. and Ranjbar, M. 2011. Construction of a New Cu²⁺ Coated Wire ion Selective Electrode Based on 2-((2-(2-(2-(2-Hydroxy-5-Methoxybenzylidene Amino)Phenyl)Disufanyl)Phenylimino)Methyl)-4-Methoxyphenol Schiff Base. *Talanta*. 84: 34-41.

10. Kaur, N. and Kumar, S. 2008. A Differential Receptor for Selective and Quantitative Multi-ion Analysis for Co^{2+} and $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$. *Tetrahedron Letters*. 49: 5067-5069.
11. Ranyuk, E., Uglov, A., Meyer, M., Lemeune, A. B., Denat, F., Averin, A., Beletskaya, I. and Guilard, R. 2011. Rational Design of Aminoanthraquinones for Colorimetric Detection of Heavy Metal Ions in Aqueous Solution. *Dalton Transactions*. 40: 10491-10502.
12. Kaur, P., Sareen, D. and Singh, K. 2011. Selective Colorimetric Sensing of Cu^{2+} Using Triazolyl Monoazo Derivative. *Talanta*. 83: 1695-1700.
13. Valeur, B. 2002. Molecular Fluorescence Principles and Applications. Wiley-Vch. p. 56, 299, 342.
14. Goswami, S., Sen, D. and Das, N. K. 2010. A New Highly Selective, Ratiometric and Colorimetric Fluorescence Sensor for Cu^{2+} with a Remarkable Red Shift in Absorption and Emission Spectra Based on Internal Charge Transfer. *Organic Letters*. 12: 856-859.

ได้รับบทความวันที่ 12 มกราคม 2558

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 16 กุมภาพันธ์ 2558