

การสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงจากฟิโนลีนเอทไธน์นิลลินที่  
มีหมู่อิมีน หรือ ออกซิม

SYNTHESIS OF PHENYLENE ETHYNYLENE CONTAINING OXIME  
OR IMINE GROUP AS THE FLUORESCENT SENSOR



นางสาว กรกมล ต่อเอกบัณฑิต  
นางสาว รัตนาภรณ์ แก้วชิงดวง

ภาควิชาเคมี

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

การสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงจากฟีนิลีนเอทไธน์นิลลิน  
ที่มีหมู่อิมีน หรือ ออกซิม

SYNTHESIS OF PHENYLENE ETHYNYLENE CONTAINING OXIME  
OR IMINE GROUP AS THE FLUORESCENT SENSOR

นางสาว กรกมล ต่อเอกบัณฑิต เลขประจำตัว 5333051123

นางสาว รัตนาภรณ์ แก้วชิงดวง เลขประจำตัว 5333114023

เคมี

2556



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรื่อง การสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงจากฟิโนลินเอทโทนนีลลินที่มีหมู่มีน  
หรือ ออกซิมีน

โดย นางสาวกรกมล ต่อเอกบัณฑิต  
นางสาวรัตนภรณ์ แก้วชิงดวง

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. คณศ วงษ์ระวี)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยการการสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงจากฟิโนลินเอทไพน์นิลลินที่มีหมู่ อิมิน สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำตั้งแต่การเริ่มต้นค้นคว้าหาข้อมูล การทำการทดลอง ตลอดจนวิธีการ แก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ รัชตะสาคร และอาจารย์ ดร. กณศ วงษ์ระวี ที่ให้ความกรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติมาเป็นประธาน และคณะกรรมการการสอบโครงการวิจัย รวมถึงการให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงแก้ไขข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. มงคล สุขวัฒนาสินธุ์ อาจารย์ ผู้ซึ่งให้ความรู้ และคำแนะนำในการทำงานวิจัยในด้านของสารกลุ่มฟลูออเรสเซนต์ รวมไปถึงแนะนำแนวทางการปรับปรุงและพัฒนางานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ นิสิตบัณฑิตศึกษาใน MAPS group และนิสิตบัณฑิตศึกษาที่ทำวิจัยในห้องปฏิบัติการ 1406 ชั้น 14 อาคารมหามกุฏ ที่ช่วยให้ความรู้ คำแนะนำ และความช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน ในการทำงานวิจัยชิ้นนี้เป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความรู้ต่างๆ อันมีประโยชน์เป็นอย่างยิ่งต่อผู้ทำวิจัย รวมทั้งให้การสนับสนุนในด้านต่างๆ ในการทำงานวิจัยนี้ให้ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์ตัวตรวจวัดโลหะโดยการเรืองแสงจากฟิโนลินเอทไทน์นัลลินที่มีหมู่อิมีน หรือ ออกซิม	
ชื่อนิสิตในโครงการ	นางสาวกรกมล ต่อเอกบัณฑิต	เลขประจำตัว 5333051123
	นางสาวรัตนภรณ์ แก้วชิงดวง	เลขประจำตัว 5333114023
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์	
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556		

### บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบฟิโนลินเอทไทน์นัลลินที่มีหมู่อิมีน หรือ ออกซิม โดยเริ่มต้นจากซาลิไซลัลดีไฮด์ ในขั้นแรกใช้ซาลิไซลัลดีไฮด์ผ่านปฏิกิริยา ไอโอดีเนชั่น ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอบนซาลดีไฮด์ (สาร 1) หลังจากนั้นนำ สาร 1 มาทำปฏิกิริยา Sonogashira coupling กับฟิโนลอะเซทิลีน โดยมีพลาตินัมเป็นตัวเร่ง จะเกิดเป็น 2-ไฮดรอกซี-3,5-บิส(ฟิโนลเอทไทน์นัล)เบนซาลดีไฮด์ (สาร 2) นำไปทำปฏิกิริยากับเอมีนทั้ง 3 ชนิด โดยส่วนแรกไปทำปฏิกิริยาออกซิเมชัน กับ ไฮดรอกซีลามีน ไฮโดรคลอไรด์ จะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสารประกอบพอลิฟิโนลินเอทไทน์นัลลินที่มีหมู่ออกซิม (Oxime 1, 52 %) ส่วนถัดไปนำไปทำปฏิกิริยาอิมินฟอร์มเมชัน กับ 2-ไดเอทิลอะมิโน-เอทิลเอมีน และเอทิลีนไดเอมีน จะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นสารประกอบพอลิฟิโนลินเอทไทน์นัลลินที่มีหมู่อิมีน ( Imine 2 และ Imine 3 ) แล้วนำผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิด ไปศึกษาคุณสมบัติทางแสง พบว่า Oxime 1 และ Imine 3 เรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์สีม่วง และสีฟ้า ส่วน Imine 2 มีการเรืองแสงต่ำ โดยผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 มีค่าการดูดกลืนแสงที่ 285 นาโนเมตร และมีค่าการคายแสงในช่วง 328-379 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบเพื่อหาความจำเพาะเจาะจงกับไอออนโลหะ พบว่า Oxime 1 และ Imine 3 ไม่มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนโลหะ แต่ Imine 2 จะให้ค่าสัญญาณในการเรืองแสงเพิ่มมากขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อมีการตรวจจับกับ  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  และ  $Fe^{3+}$  โดยมีค่า  $I/I_0$  คือ 3.93, 3.74 และ 3.70 ตามลำดับ

Title                    Synthesis of phenylene ethynylene containing oxime or imine group as the fluorescent sensor

Student name        Miss Kornkamol Torekbundit                    ID 5333051123

                         Miss Rattanapond Keawchingdoug                    ID 5333114023

Advisor                Assistant Professor Dr. Sumrit Wacharasindhu

Department of Chemistry, Faculty of Science,

Chulalongkorn University, Academic Year 2013



### Abstract

This project focuses on synthesis of phenylene ethynylenes containing oxime or imine group. In the first step, salicy aldehyde is used as a starting material for iodination reaction to give 2-hydroxy-3,5-diiodobenzaldehyde (**1**) . After that, **1** is reacted with phenyl acetylene via Sonogashira coupling using palladium as a catalyst to give 2-hydroxy-3,5-bis (phenylethynyl) benzaldehyde (**2**). Then we convert compound **2** into three different fulorophores. First, oximation reaction of **2** gives a oxime **1** in 52% by the react between **2** and hydroxylamine hydrochloride. Secondly, imine formation of **2** with 2-diethylamino-ethylamine or ethylene generate imine **2** and imine **3** respectively. Moreover, photophysical properties of three products; oxime **1**, imine **2** and imine **3** are investigated. It is shown that oxime **1** and imine **3** are violet and blue under black light while imine **2** shows the weak fluorescence. All products have absorption maxima at 285 nm and emission maxima between 328-379 nm. Then oxime **1** and imine **3** display no selectivity with metal ion however imine **2** shows high efficiency with  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  enhancing emission ratio  $I/I_0$  at 3.93, 3.74 and 3.70 respectively.

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญรูปประกอบ	ช
สารบัญแผนภาพประกอบ	ญ
สารบัญตารางประกอบ	ฎ
สารบัญภาพถ่ายประกอบ	ฏ
คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์	ท
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	2
1.2.1 ปฏิกิริยา Sonogashira coupling	2
1.2.2 หลักการทำงานของตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสง	4
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.3.1 ตัวตรวจจับทางเคมีจากฟีนิลีนเอทไทน์นิลลีน	5
1.3.2 การสังเคราะห์ฟีนิลีนเอทไทน์นิลลีนที่มีหมู่มีน	8
1.3.3 ความจำเพาะเจาะจงในการตรวจจับสารตัวอย่าง	8
1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	12
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 เครื่องมือ, อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	13
2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	13
2.1.2 สารเคมี	13
2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์	15
2.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ	15
2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอดobenซาลดีไฮด์	

2.2.2 การสังเคราะห์สาร	17
2-ไฮดรอกซี-3,5-บิส(ฟีนิลเอโทนิล)เบนซาลดีไฮด์	
2.2.3 การสังเคราะห์สารออกซิม (Oxime) 1, อิมิน (Imine) 2 และ อิมิน (Imine) 3	18
2.3 ขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวตรวจวัดทางเคมี	21
2.3.1 การสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตา	21
2.3.2 การทดสอบด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), Varian Cary Eclipse spectrofluorometer	21
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์ 2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอดobenซาลดีไฮด์ (1)	23
3.2 การสังเคราะห์สาร 2-ไฮดรอกซี-3,5-บิส(ฟีนิลเอโทนิล)เบนซาลดีไฮด์ (2)	24
3.3 การสังเคราะห์ออกซิม (Oxime) 1, อิมิน (Imine) 2 และอิมิน (Imine) 3	26
3.3.1 การสังเคราะห์ออกซิม 1	26
3.3.2 การสังเคราะห์อิมิน 2	28
3.3.3 การสังเคราะห์อิมิน 3	30
3.4 คุณสมบัติทางกายภาพ	32
3.5 สมบัติเชิงแสงของสารออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3 เมื่อได้รับโลหะชนิดต่างๆ	34
3.5.1 การสังเกตเปลี่ยนแปลงของสารด้วยตา	34
3.5.2 การดูดกลืนแสงของสารออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3	36
3.5.3 ค่าการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อน	38
3.5.4 ค่าการคายแสงของสารเมื่อตามเวลา	41
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	
4.1 สรุปผลการทดลอง	46
บรรณานุกรม	47
ภาคผนวก	49
ประวัติผู้วิจัย	61



## สารบัญรูปภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงวงจรปฏิกิริยา Sonogashira Coupling	3
รูปที่ 1.2 โครงสร้างทั่วไปของฟีนิลีนเอทไธน์นิติน	3
รูปที่ 1.3 ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์	4
รูปที่ 1.4 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PPE-bipy ที่ความเข้มข้นต่างๆของ Hg <sup>2+</sup> และ แสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย	5
รูปที่ 1.5 ตัวตรวจวัดทางเคมีชนิด PPE-1 ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของ 1,2,3-triazole linker	6
รูปที่ 1.6 ตัวตรวจวัดทางเคมีชนิด PyPE-1, PyPE-2 และ PPE เพื่อใช้ตรวจวัด TNT	7
รูปที่ 1.7 โครงสร้างของ ฟลูออโรฟอร์ 1-3	7
รูปที่ 1.8 แสดงวิธีการสังเคราะห์ XF-imine และแสดงการเปลี่ยนสีของสารละลายเมื่อทำการเติม Cu(OTf) <sub>2</sub> ลงไป	8
รูปที่ 1.9 แสดงโครงสร้างของbenzimidazole ที่มีหมู่มีนเชื่อมต่ออยู่	9
รูปที่ 1.10 แสดงค่าสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ benzimidazole 1	9
รูปที่ 1.11 การกราฟแสดงค่าการเพิ่มขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ของ P-2 เมื่อมีการจับกับโลหะชนิดต่างๆ	10
รูปที่ 1.12 แสดง โครงสร้างของbenzimidazole ที่มีหมู่มีนเชื่อมต่ออยู่ และกราฟแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ benzimidazole 1 เมื่อมีการเติมโลหะชนิดต่างๆ และถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร	11
รูปที่ 1.13 แสดง โครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์	12
รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของสาร 1	24
รูปที่ 3.2 แสดง สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของสาร 2	26
รูปที่ 3.3 แสดง สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของสารออกซิมีน 1	28
รูปที่ 3.4 แสดง สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของสารอิมีน 2	30
รูปที่ 3.5 แสดง สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของสารอิมีน 3	32

	หน้า
รูปที่ 3.6 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารออกซิม 1	37
รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารอิมิน 2	37
รูปที่ 3.8 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารอิมิน 3	37
รูปที่ 3.9 แสดงสเปกตรากายแสงของสารออกซิม 1 ที่เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะ 18 ชนิด	38
รูปที่ 3.10 แสดงสเปกตรากายแสงของสารอิมิน 2 ที่เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะ 18 ชนิด	39
รูปที่ 3.11 แสดงสเปกตรากายแสงของสารอิมิน 3 ที่เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะ 18 ชนิด	40
รูปที่ 3.12 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง สารอิมิน 2 กับโครเมียม(III) ทุก 20 นาทีเป็นเวลาทั้งสิ้น 100 นาที	41
รูปที่ 3.13 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง สารอิมิน 2 กับอะลูมิเนียมไอออน ทุก 20 นาทีเป็นเวลาทั้งสิ้น 100 นาที	41
รูปที่ 3.14 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง สารอิมิน 2 กับเหล็ก(III) ทุก 20 นาทีเป็นเวลาทั้งสิ้น 100 นาที	42
รูปที่ 3.15 แสดงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างอิมิน 2 กับโลหะ	42
รูปที่ 3.16 แสดงกลไกการถ่ายโอนโปรตอนของสารอิมิน 2	43
รูปที่ 3.17 แสดงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างอิมิน 2 กับโลหะ	43
รูปที่ 3.18 แสดงกลไกการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชัน <i>cis</i> - และ <i>trans</i> - ของสารอิมิน 2	44
รูปที่ 3.19 แสดงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างอิมิน 2 กับโลหะ	45
รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างสารออกซิม 1 , อิมิน 2 และ อิมิน 3	46

## สารบัญแผนภาพประกอบ

	หน้า
แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1	15
แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2	17
แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์สารออกซิม 1	18
แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์สารอิมิน 2	19
แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์สารอิมิน 3	20
แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1	23
แผนภาพที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2	25
แผนภาพที่ 3.3 แสดงการสังเคราะห์สารออกซิม 1	27
แผนภาพที่ 3.4 แสดงการสังเคราะห์สารอิมิน 2	28
แผนภาพที่ 3.5 แสดงการสังเคราะห์สารอิมิน 3	31
แผนภาพที่ 3.6 แผนภาพพลังงานของสารอิมิน 2 เมื่อมีการถ่ายโอนโปรตอน	43
แผนภาพที่ 3.7 แผนภาพระดับพลังงานของการเปลี่ยน คอนฟอร์เมชัน <i>cis</i> - และ <i>trans</i> - ของสารอิมิน 2	45

## สารบัญตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 1.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของสาร 2, ออกซีเม 1 , อิมิน 2 , และ อิมิน 3	33

## สารบัญภาพถ่ายประกอบ

	หน้า
ภาพถ่ายที่ 3.1 แสดงการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสาร 2 เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิด	34
ภาพถ่ายที่ 3.2 แสดงการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสารออกซิมีน 1 เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิด	35
ภาพถ่ายที่ 3.3 แสดงการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสารอิมิน 2 เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิด	35
ภาพถ่ายที่ 3.4 แสดงการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสารอิมิน 3 เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิด	36

## คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์

$^1\text{H}$ NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
$^{13}\text{C}$ NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance
s	singlet
d	doublet
t	triplet
q	quartet
m	multiplet
$\text{M}^{n+}$	metal ion

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการใช้งานของโมเลกุลคอนจูเกต ที่มีโพลีคอนจูเกตจำนวนมาก เป็นตัวตรวจวัดทางเคมีอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการสังเคราะห์สารประกอบพอลิฟีนิลีนเอทไธน์นิลลินเพื่อเป็นตัวตรวจวัดทางเคมี ทั้งนี้เนื่องจาก ฟีนิลีนเอทไธน์นิลลิน เป็นสารที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้า คุณสมบัติทางแม่เหล็ก และคุณสมบัติทางแสงที่ดี ซึ่งในการสังเคราะห์ฟีนิลีนเอทไธน์นิลลินนั้นสามารถสังเคราะห์ได้ 2 วิธี คือ Alkyne metathesis และ Sonogashira coupling<sup>[1]</sup> ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธี Sonogashira coupling นั้น ได้รับความนิยมมากกว่า เพราะสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย และผลจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า โมเลกุลคอนจูเกตที่มีหมู่มีน สามารถให้สมบัติทางแสงที่เหมาะสม และสามารถนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดทางเคมีได้ รวมถึงมีความเฉพาะเจาะจงต่อโลหะหนักบางชนิด<sup>[2,3,4]</sup> ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจการที่จะพัฒนาฟีนิลีนเอทไธน์นิลลินในลักษณะดังกล่าว โดยทำการสังเคราะห์ฟีนิลีนเอทไธน์นิลลินที่มีหมู่มีน โดยเลือกใช้ไพรมารีเอมีนที่มีลักษณะโครงสร้างแตกต่างกัน เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ และคาดว่าสารประกอบที่มีหมู่มีนอยู่ในโครงสร้างจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวตรวจวัดทางเคมี รวมถึงมีความเฉพาะเจาะจงต่อโลหะหนักบางชนิด

การใช้ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสง เป็นที่นิยม และได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อทดแทนวิธีการตรวจวัดแบบเดิมๆ เนื่องจากตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงนั้น เป็นวิธีการที่มีความไวต่อการตรวจวัด ความไวสูงกว่าเทคนิคการวัดการดูดกลืนแสงถึงพันเท่า สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า มีความจำเพาะเจาะจงสูง รวมถึงวิธีการใช้งานที่ง่าย และไม่ต้องอาศัยผู้ที่มีความเชี่ยวชาญทางด้านวิทยาศาสตร์มากนัก อีกทั้งเป็นวิธีการที่มีขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำ จึงทำให้สามารถใช้ตรวจวัดสารที่มีปริมาณน้อยๆ ได้ และมีช่วงความเข้มข้นในการตรวจวัดที่กว้าง<sup>[5,6]</sup> ตัวตรวจวัดทาง

เคมีโดยการเรืองแสง จะประกอบขึ้นจากส่วนประกอบสำคัญ 2 ส่วนอันได้แก่ ส่วนที่ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ คือส่วนที่เกิดการเรืองแสง หรือดับแสง และ ส่วนตรวจวัด เป็นส่วนที่จับกับสารที่ต้องการตรวจวัด ซึ่งสารที่สามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์โดยส่วนใหญ่จะเป็นสารที่มีไพคอนจูเกตจำนวนมากๆ

## 1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

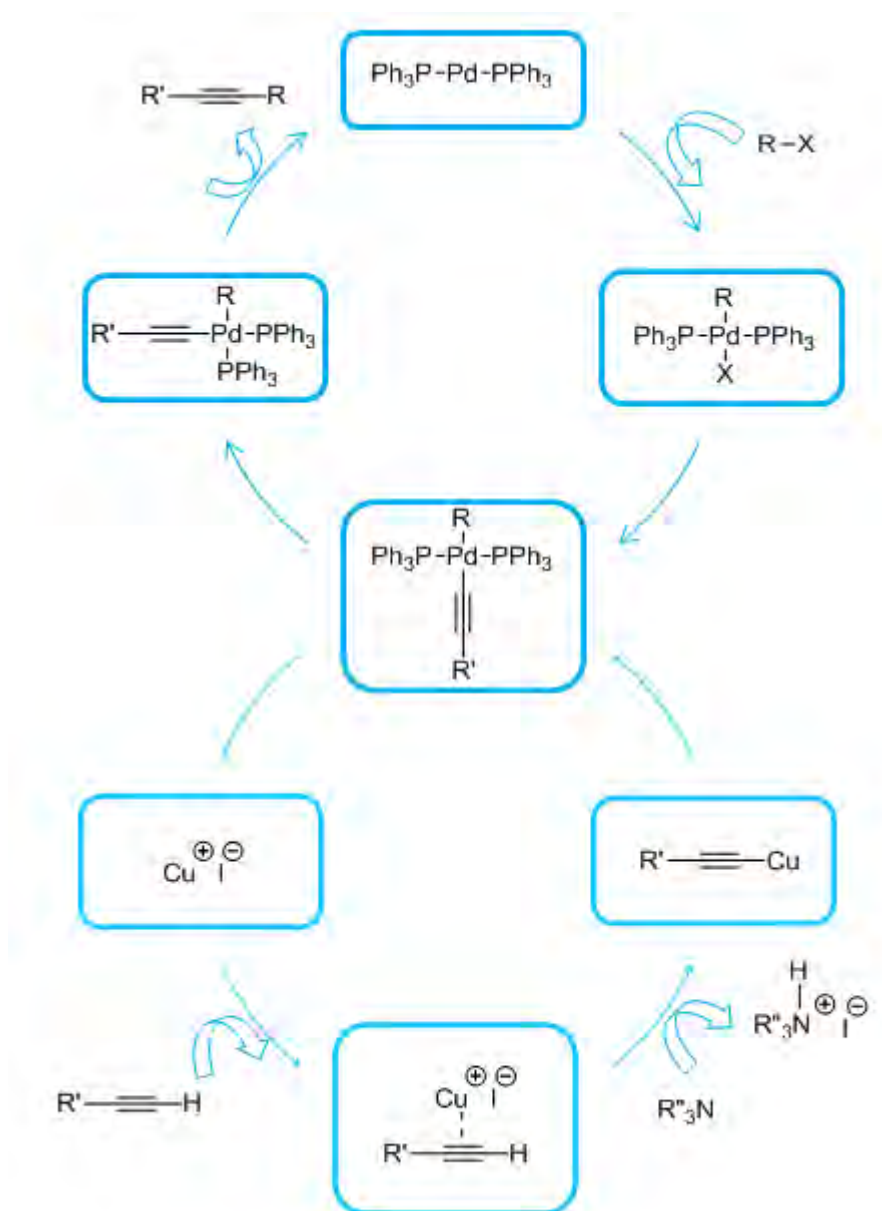
### 1.2.1 ปฏิกริยา Sonogashira coupling

ในการสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงเพื่อใช้ในการตรวจจับสารที่ต้องการวัดนั้น จะสังเคราะห์จากสารที่มีพันธะสาม โดยใช้ปฏิกริยา Sonogashira coupling<sup>[7]</sup> ซึ่งปฏิกริยานี้ใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ ที่มีพันธะคาร์บอน – คาร์บอน โดยมีพาลาเดียมเป็นตัวเร่งให้เกิดพันธะระหว่าง เทอร์มินอลแอลไคน์ และ แอริลเฮไลด์ โดยปฏิกริยานี้ แบ่งออกเป็น 2 วงจร คือ วงจรของพาลาเดียม และวงจรของคอปเปอร์

วงจรของพาลาเดียม จะเกิดจากการที่ตัวเร่งพาลาเดียม เข้าไปทำปฏิกริยาออกซิเดทีฟ แอดดิชัน(oxidative addition) กับแอริลเฮไลด์ (aryl halide) เกิดเป็นสารมัธยันต์ของพาลาเดียม โดยปฏิกริยาขั้นนี้คือขั้นกำหนดปฏิกริยา หลังจากนั้น สารนี้จะไปทำปฏิกริยาทรานเมเทลเลชัน (transmetalation) กับคอปเปอร์อะเซทไทลด์ (copper acetylide) เกิดเป็นสารคอปเปอร์เฮไลด์ ซึ่งจะเข้าสู่วงจรของคอปเปอร์ต่อไป และได้สารที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของพาลาเดียม หลังจากนั้นจะเกิด ซิส-ทราน ไอโซเมอไรเซชัน(trans-cis isomerization) คือการเปลี่ยนสารจาก ทราน ไปเป็น ซิส ที่ท้ายที่สุดจะเกิด ริดักทีฟอีลิมีเนชัน(reductive elimination) จะได้สารแอลไคน์ และตัวเร่งพาลาเดียมกลับคืนเข้าสู่วงจรแบบนี้ไปเรื่อยๆ

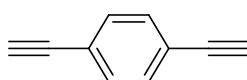
วงจรของคอปเปอร์ เริ่มจากคอปเปอร์อะเซทไทลด์ (copper acetylide) ทำปฏิกริยากับสารมัธยันต์ของพาลาเดียม แล้วเกิดเป็นสารคอปเปอร์เฮไลด์ หลังจากนั้นทำปฏิกริยากับเอมีนตติยภูมิ ก็จะได้สารคอปเปอร์อะเซทไทลด์ (copper acetylide) กลับมาเข้าสู่วงจรตามเดิม





รูปที่ 1.1 วงจรปฏิกิริยา Sonogashira Coupling

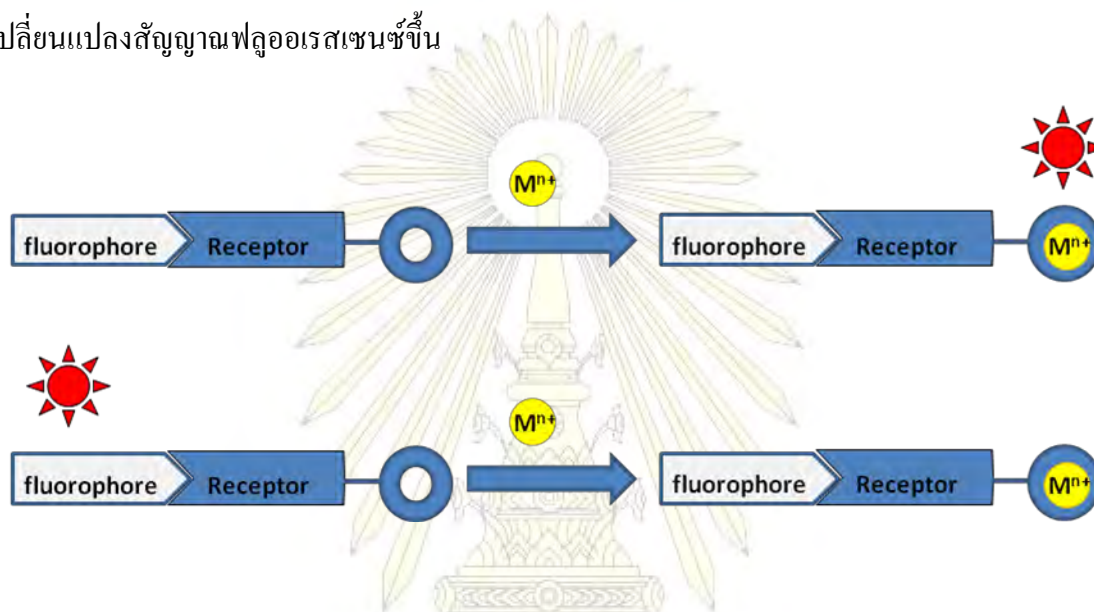
ในการทดลองนี้เราใช้ ฟีนิลินเอทไธน์นิลลีน และไพรมารีเอมีน เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ สารประกอบฟีนิลินเอทไธน์นิลลีนที่มีหมู่อิมีน เพื่อทำหน้าที่ตรวจจับกับสารที่ต้องการตรวจวัด



รูปที่ 1.2 โครงสร้างทั่วไปของฟีนิลินเอทไธน์นิลลีน

### 1.2.2 หลักการทำงานของตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสง

ตัวตรวจวัดชนิดนี้ใช้ในการตรวจจับสารที่ต้องการตรวจวัด โดยโมเลกุลที่จะทำหน้าที่เป็นตัวตรวจวัดได้นั้นต้องมี 2 ส่วนประกอบสำคัญ คือส่วนของฟลูออโรฟอร์หรือส่วนแสดงผล ซึ่งส่วนนี้จะต้องมีโฟคอนจูเกชัน และส่วนที่เป็นตัวตรวจจับซึ่งจะมีความเฉพาะเจาะจงกับสารที่ต้องการตรวจวัด ดังแสดงในรูปที่ 3 เมื่อโมเลกุลของตัวตรวจวัดเกิดอันตรกิริยากับสารที่สนใจก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ขึ้น



รูปที่ 1.3 ตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์

รูปแบบแสดง: สารตัวอย่างที่สามารถเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของฟลูออโรฟอร์

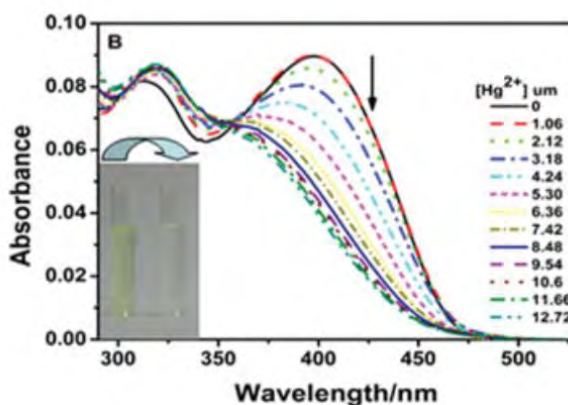
รูปล่างแสดง: สารตัวอย่างที่สามารถดับสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของฟลูออโรฟอร์

### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการสืบค้นหาข้อมูล พบว่ามีหลายงานวิจัยที่ทำการศึกษเกี่ยวกับฟิโนลินเอทไทน์นิลลิน และหมู่มีน เช่น การศึกษาคุณสมบัติในการตรวจจับ และความจำเพาะเจาะจงของหมู่มีน, การสังเคราะห์ตัวตรวจจับทางเคมีโดยใช้ฟิโนลินเอทไทน์นิลลินเป็นตัวให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ เป็นต้น โดยจะสรุปงานวิจัยเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

### 1.3.1 ตัวตรวจจับทางเคมีจากฟีนิลีนเอทไธน์นิลลิน

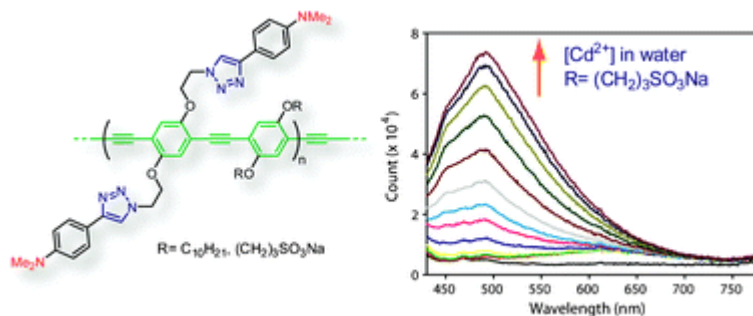
ในปี 2007 Cuihong Li และคณะ<sup>[8]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ Poly(*p*-phenylene ethynylene) ชนิดใหม่โดยเตรียมจากหมู่ 2,2-bipyridyl และไกลคอลล ยูนิท (PPE-bipy) จากนั้นนำ PPE-bipy โพลีเมอร์ที่เตรียมได้มาทดสอบความเฉพาะเจาะจงกับชนิดของโลหะ โดยนำมาทดสอบกับไอออนของโลหะหลายชนิด ได้แก่  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Hg}^{2+}$  ในสารละลาย THF/EtOH (1:1,v/v) ซึ่งจากผลการทดสอบพบว่า PPE-bipy พอลิเมอร์มีความเฉพาะเจาะจงกับ  $\text{Hg}^{2+}$  โดยมีลิมิตของการทดสอบอยู่ที่ 8.0 nM ในสารละลาย THF/EtOH (1:1,v/v) PPE-bipy จะแสดงความเฉพาะเจาะจงกับ  $\text{Hg}^{2+}$  โดยการเปลี่ยนสีของสารละลาย คือเปลี่ยนจากสารสีเหลืองเป็นไม่มีสี ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า



รูปที่ 1.4 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PPE-bipy ที่ความเข้มข้นต่างๆของ  $\text{Hg}^{2+}$  และ แสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย<sup>[8]</sup>

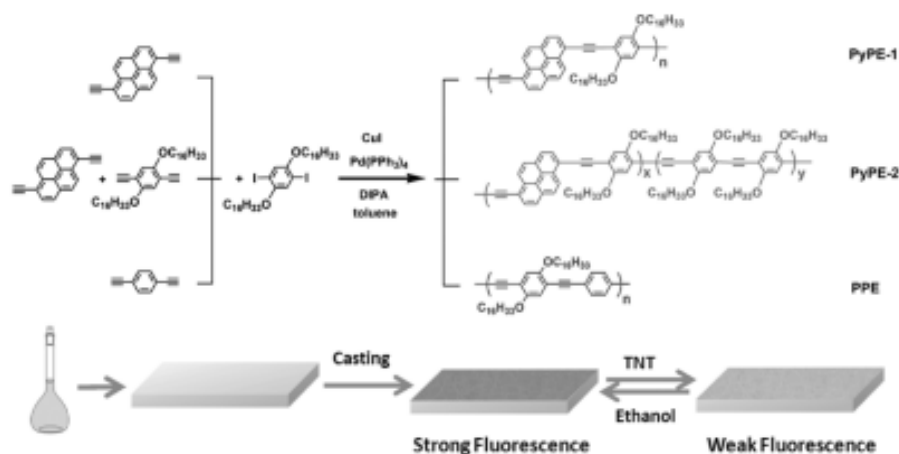
เช่นเดียวกันในปี 2011 Yousef Pourghaz และคณะ<sup>[9]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีชนิด PPE-1 โดยสารนี้ประกอบด้วยอนุพันธ์ของ 1,2,3-triazole linker จากนั้นศึกษาสมบัติการเกิดสารเชิงซ้อนกับซิงค์(II) และแคดเมียม(II) ใน THF,  $\text{H}^+$  และแคดเมียม(II) ในน้ำ โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรโฟโตเมทรี พบว่าตัวตรวจวัดทางเคมีเป็นแบบให้ค่าการเรืองแสงแบบ

สว่างขึ้น คือจะเกิดการเพิ่มขึ้นของสัญญาณการเรืองแสงเมื่อความเข้มข้นของซิงค์(II) และแคดเมียม(II) เพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของสัญญาณการเรืองแสงนี้เกิดผ่านกระบวนการย้อนกลับของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนชักนำโดยแสง (PET) หรือจากการเปลี่ยนแปลงประจุภายในโมเลกุล (ICT)



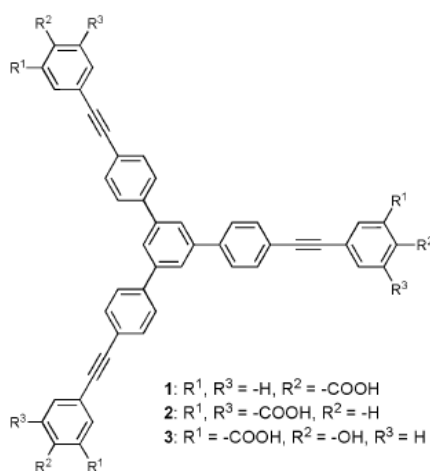
รูปที่ 1.5 ตัวตรวจวัดทางเคมีชนิด PPE-1 ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของ 1,2,3-triazole linker<sup>191</sup>

ในปีเดียวกัน Gang He และคณะ<sup>1101</sup> ทำการสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีชนิด PyPE-1, PyPE-2 และ PPE ด้วยปฏิกิริยา Sonogashira coupling โดย PyPE-1 เป็น Conjugated polymers และ PyPE-2 เป็น Conjugated copolymer ของสาร 1,6-diethynylpyrene กับ 1,4-Dihexadecyloxy-2,5-diiodobenzene และ PPE เป็น Conjugated polymers ของสาร Diphenylacetylene กับ 1,4-Dihexadecyloxy-2,5-diiodobenzene จากนั้นทำการศึกษาสมบัติการเกิดสารเชิงซ้อนกับสารประกอบประเภทไนโตรชนิดต่างๆ โดยให้ผลชัดเจนที่สุดกับ TNT จากการศึกษานี้ใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรโฟโตเมทรี พบว่าในตัวตรวจวัดทางเคมีแต่ละชนิดจะเกิดการลดลงของสัญญาณค่าการเรืองแสงเมื่อความเข้มข้นของ TNT เพิ่มขึ้น โดยการลดลงของสัญญาณค่าการเรืองแสงนี้เกิดผ่านกระบวนการย้อนกลับของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนชักนำโดยแสง (PET) จากการทดลองพบว่า PyPE-1 และ PyPE-2 มีค่า  $K_{sv}$  ใกล้เคียงกันและมีค่าสูงกว่า PPE มาก รวมทั้งเมื่อเปลี่ยนสารละลายจากน้ำบริสุทธิ์เป็นน้ำทะเลผลการทดลองที่ได้ไม่แตกต่างกัน หลังจากนั้นนำ PyPE-1 ที่เกิดสารเชิงซ้อนกับ TNT มาทดสอบการผันกลับพบว่าเมื่อนำแผ่นฟิล์มไปชะกับ เอทานอล/น้ำ PyPE-1 กลับมามีสภาพใกล้เคียงกับตอนเริ่มใช้งาน แม้จะผ่านการใช้งานซ้ำหลายครั้งก็ตาม



รูปที่ 1.6 ตัวตรวจวัดทางเคมีชนิด PyPE-1, PyPE-2 และ PPE เพื่อใช้ตรวจวัด TNT<sup>[10]</sup>

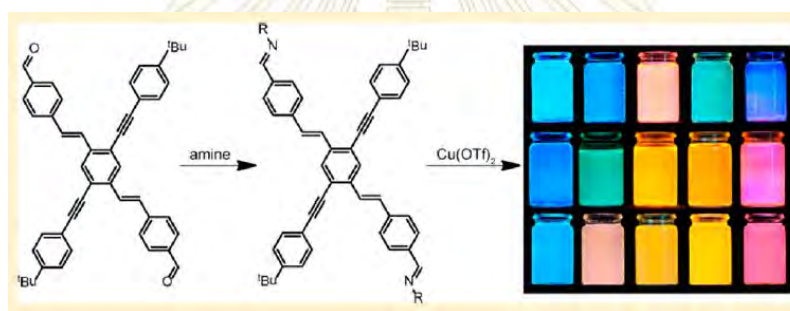
นอกจากนี้ Sakan Sirilaksarapong และคณะ<sup>[11]</sup> ได้สังเคราะห์ 1,3,5-ไตรฟีนิลเบนซีนฟลูออโรโรเฟอร์ 3 ชนิด ด้วยปฏิกิริยา Sonogashira coupling โดยมีกลุ่มตรวจจับจำเพาะเป็น หมู่ซาลิซิลิก เพื่อเป็นตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงในการตรวจจับคอปเปอร์(II)ไอออน พบว่าตัวตรวจวัดทางเคมีนี้มีคุณสมบัติ turn off คือเมื่อจับกับคอปเปอร์(II)ไอออนแล้ว จะให้สัญญาณการเรืองแสงลดลง ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วย static quenching mechanism นอกจากนี้ยังสามารถลดขีดจำกัดในการตรวจวัดได้ด้วยการเติม Triton X-100 จาก 6.49 ไปเป็น 0.19 ppb



รูปที่ 1.7 โครงสร้างของ ฟลูออโรโรเฟอร์ 1-3<sup>[11]</sup>

### 1.3.2 การสังเคราะห์ฟีนิลเอทไทนินลิ้นที่มีหมู่อิมิน

ในปี 2013 Schwaebel, T. และคณะ<sup>[12]</sup> ได้ทำงานวิจัยเพื่ออธิบายเกี่ยวกับการตรวจจับโลหะที่อยู่ในรูปไอออนบวกเช่น  $\text{Cu}^{2+}$  หรือ  $\text{Zn}^{2+}$  โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงชนิดนี้มีรูปร่างโมเลกุลแบบไม้กางเขน เรียกว่า XF-imine และสารชนิดนี้ใช้ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ที่ง่าย เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาขั้นเดียว ที่ชื่อว่า ปฏิกิริยาอิมินฟอร์มชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้จะทำการเปลี่ยนหมู่แอลดีไฮด์ที่อยู่ปลายสายของ XF เป็นสารประกอบอิมิน และเมื่อ XF-imine นี้มีการจับกับโลหะที่อยู่ในรูปไอออนบวกเช่น  $\text{Cu}^{2+}$  หรือ  $\text{Zn}^{2+}$  จะเป็นการรักษาเสถียรภาพระดับพลังงาน LUMO ของสารประกอบ ซึ่งส่งผลให้สารประกอบนี้มีค่าการคายแสงเลื่อนไปทางขวาให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลง และสารละลายมีการเปลี่ยนสีจากสีฟ้าไปเป็นสีเหลือง หรือสีส้ม

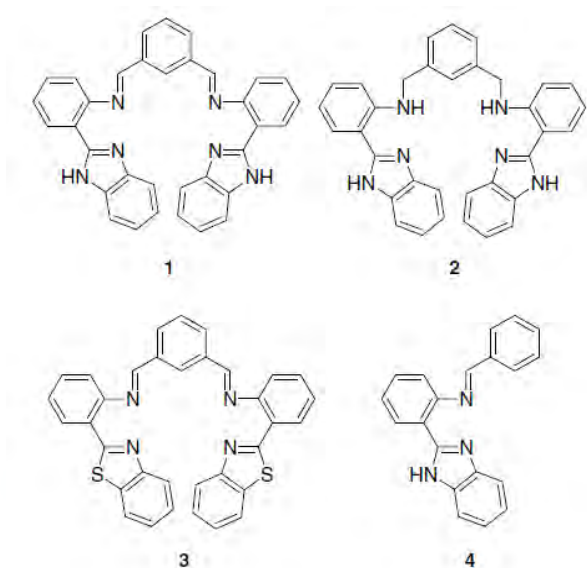


รูปที่ 1.8 แสดงวิธีการสังเคราะห์ XF-imine และแสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย เมื่อทำการเติม

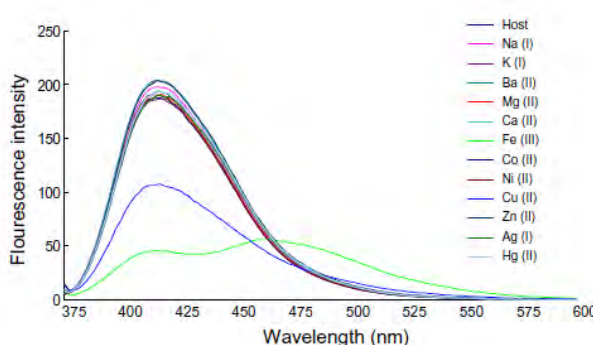
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$  ลงไป<sup>[12]</sup>

### 1.3.3 ความจำเพาะเจาะจงในการตรวจจับสารตัวอย่าง

ในปี 2008 Hee Jung Jung และคณะ<sup>[13]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีที่มี benzimidazole เป็นฟลูออโรฟอร์ โดยมีหมู่อิมินเชื่อมต่ออยู่ และทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับ เพื่อใช้ในการตรวจจับโลหะต่างๆ และผลจากการวิจัยพบว่า benzimidazole ที่มีหมู่อิมินเชื่อมต่อนั้น เมื่อเกิดการสร้างพันธะกับ  $\text{Fe}^{3+}$  แล้วจะทำให้ค่าการคายแสงมีการเลื่อนออกไป ซึ่งผลเช่นนี้ไม่ปรากฏในโลหะชนิดอื่น ดังนั้นสารนี้จึงมีความเฉพาะเจาะจงกับ  $\text{Fe}^{3+}$  เมื่ออยู่ในสภาวะที่ปราศจากสิ่งรบกวน



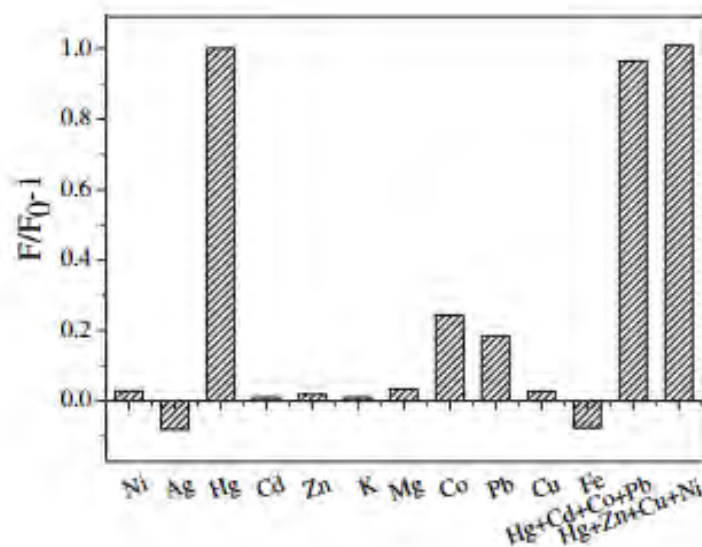
รูปที่ 1.9 แสดงโครงสร้างของbenzimidazole ที่มีหมู่มีนเชื่อมต่ออยู่<sup>[13]</sup>



รูปที่ 10 แสดงค่าสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ benzimidazole 1<sup>[13]</sup>

ในปี 2010 Jie Li และคณะ<sup>[14]</sup> ทำการสังเคราะห์ P-1 ด้วยกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันจาก 4,7-diethynyl-benzo[2,1,3]thiadiazole (M-1) และ 1,4-bis[3'-(*N,N*-diethylamino)-1'-oxapropyl]-2,5-diiodobenzene (M-2) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือพลาตินัมผ่านปฏิกิริยา Sonogashira coupling จากนั้นนำ P-1 กับเอทิลโบรไมด์มาทำปฏิกิริยากันได้เป็น P-2 โดย P-1 กับ P-2 ให้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นสีส้ม ซึ่งตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงทั้งสองแบบมีความเฉพาะเจาะจงกับไอออนของโลหะปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ซึ่งผลคือความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีไอออนของปรอทเพิ่มขึ้น โดย P-1 จะมีความเฉพาะเจาะจงกับปรอทมากกว่า P-2 เมื่อทดสอบในสารละลายที่

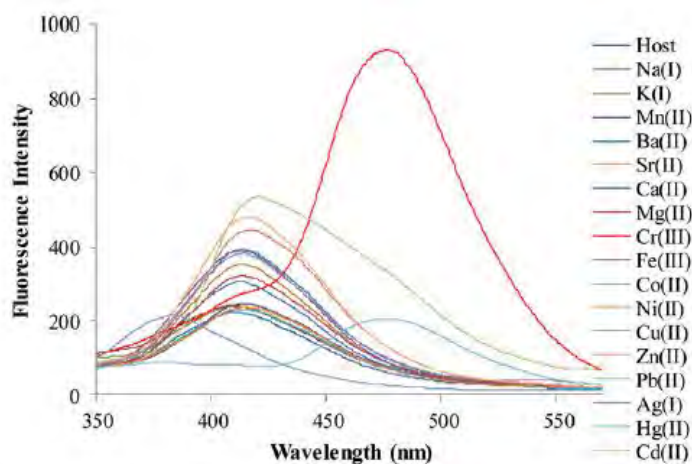
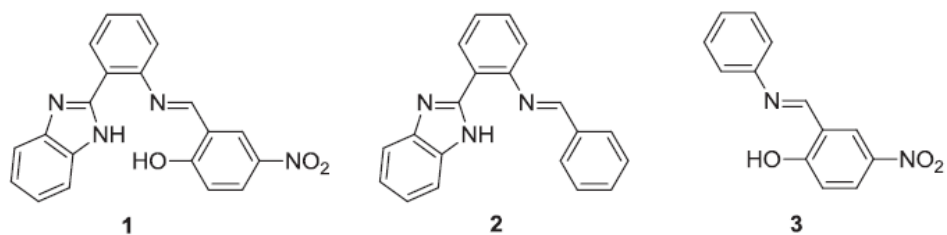
ประกอบด้วยไอออนของโลหะชนิดอื่น เช่น  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  และ  $Zn^{2+}$



รูปที่ 1.11 การกราฟแสดงค่าการเพิ่มขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ของ P-2 เมื่อมีการจับกับโลหะชนิดต่างๆ<sup>[14]</sup>

ในปี 2012 Preeti Saluja และคณะ<sup>[15]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมีที่มี benzimidazole เป็นฟลูออโรฟออร์ โดยมีหมู่มีนเชื่อมต่ออยู่ และทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับ เพื่อใช้ในการตรวจจับโลหะต่างๆ และผลจากการวิจัยพบว่า benzimidazole ที่มีหมู่มีนเชื่อมต่ออยู่นั้น สามารถใช้ในการตรวจจับ  $Mg^{2+}$  และ  $Cr^{3+}$  ได้ กล่าวคือเมื่อมีการตรวจจับ  $Cr^{3+}$  ค่าสัญญาณจะลดลง ในค่าความยาวคลื่นหนึ่ง หลังจากนั้นจะให้ค่าสัญญาณเพิ่มขึ้น ในค่าความยาวคลื่นอื่นๆ และสามารถทดสอบการตรวจจับ  $Mg^{2+}$  โดยอาศัยเทคนิคการดูดกลืนแสง รวมทั้งตัวตรวจวัดทางเคมีชนิดนี้ยังสามารถนำไปใช้ในเซลล์จุนิทรีย์ และไม่ทำลายเซลล์



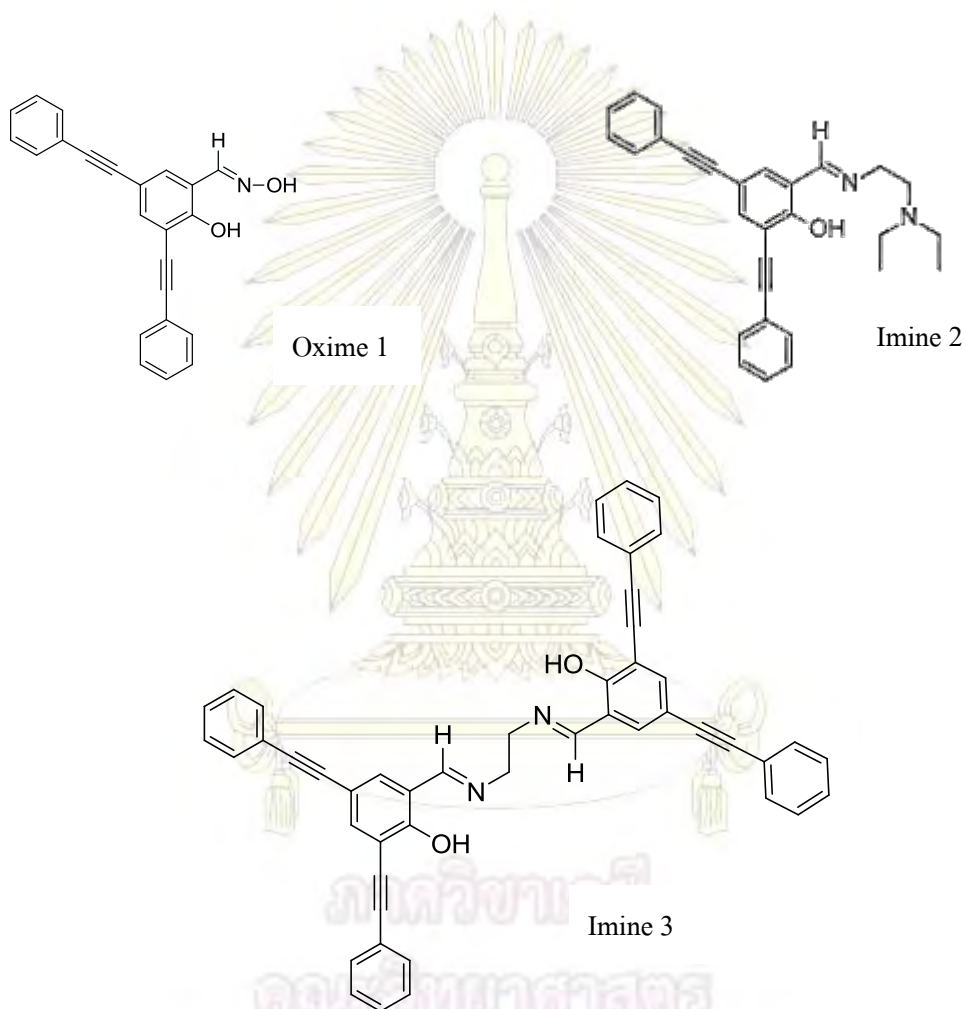


รูปที่ 1.12 แสดง โครงสร้างของbenzimidazole ที่มีหมู่มีนเชื่อมต่อยู่ (บน) และกราฟแสงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ benzimidazole 1 เมื่อมีการเติมโลหะชนิดต่างๆ และถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร (ล่าง)<sup>[14]</sup>

โดยสรุปจากงานวิจัยต่างๆที่ศึกษามา ทำให้ทราบว่า ฟินิลินเอทไทน์นิลลิน มีคุณสมบัติทางแสงที่ดี เหมาะแก่การใช้เป็นฟลูออโรฟอร์ และหมู่มีนเองก็มีคุณสมบัติในการจับกับไอออนโลหะได้ดี แต่ยังไม่เคยมีงานวิจัยใดที่ทำการสังเคราะห์สารประกอบฟินิลินเอทไทน์นิลลินที่มีหมู่มีนหรือ ออกซิมี ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกที่จะสังเคราะห์ประกอบชนิดนี้ และคาดว่างานวิจัยนี้จะสามารถดึงประสิทธิภาพของสารทั้ง 2 ชนิดนี้มาใช้ได้อย่างสูงสุด พร้อมทั้งพัฒนาให้สารประกอบนี้เป็นตัวตรวจวัดทางเคมีที่มีความเฉพาะเจาะจงกับสารที่ต้องการตรวจวัด

## วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

สังเคราะห์ตัวตรวจวัดทางเคมี โดยการเรืองแสง และฟลูออโรเมตริกซ์ โครงสร้างของตัวตรวจวัดที่สามารถนำไปใช้ได้ ศึกษาความสามารถ และความเฉพาะเจาะจง ของตัวตรวจวัดในการตรวจจับไอออนของโลหะ เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการตรวจหาไอออนของโลหะเบื้องต้น



รูปที่ 1.13 แสดง โครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 เครื่องมือ, อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

##### 2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer), Varian Mercury 400MHz
2. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (Rotary evaporator) รุ่น N-1000, Tokyo RikkakikaiCO., LTD
3. เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), Varian Cary Eclipse spectrofluorometer
4. เครื่องอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ (Ultraviolet-visible spectrophotometer), Varian Cary 50 UV-Vis spectrophotometer
5. เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer)
6. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Hotplate and Stirrer), JENWAY 1000
7. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง AB204-S, Mettler Toledo
8. แผ่น TLC Silica gel aluminum sheet, MERCK & Co., Inc.

##### 2.1.2 สารเคมี

###### 2.1.2.1 สารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยา

1. ซาลิกไซลลดีไฮด์, Sigma-Aldrich
2. ไอโอดีน, Univar
3. คอปเปอร์(I) ไอโอดด์ (CuI), Sigma-Aldrich
4. ไดคลอโรโรบิสไตรฟินิลฟอสฟินพัลลาเดียม(II) ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ), Fluka

5. ไตรฟีนิลฟอสฟีน ( $\text{PPh}_3$ ), Fluka
6. ฟีนิลอะเซทิลีน, Sigma-Aldrich
7. ไพรีดีน, Sigma-Aldrich
8. เอทานอล (EtOH)
9. ไฮดรอกไซด์อะมิโน ไฮโดรคลอไรด์ ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )
10. 2-ไดเอทิลอะมิโน-เอทิลเอมีน, 99% , Sigma-Aldrich
11. เอทิลีนไดเอมีน

### 2.1.2.2 ตัวทำละลาย

1. ไคคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Commercial Reagent grade
2. เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Commercial Reagent grade
3. ไตรเอทิลอะมิโน (TEA), 99.5%, Fluka
4. เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Merck
5. ไพรีดีน, Sigma-Aldrich
6. เอทิลอะซิเตต (EtOAc)
7. เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)
8. 1, 4 ไดออกเซน, Lab Scan

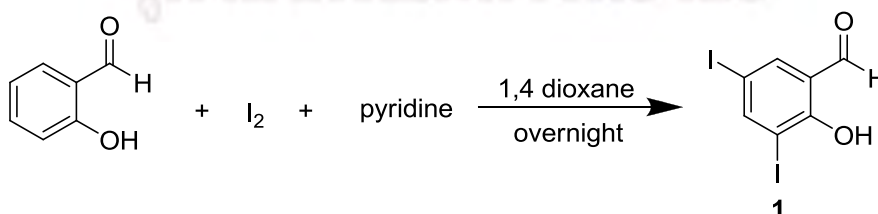
### 2.1.2.3 สารอื่นๆ

1. เฮกเซน ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), Commercial Reagent grade
2. ซิลิกาเจล 60 (0.063-0.200 mm), Merck
3. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Merck
4. คลอโรฟอร์ม-ดี, 99.8 atom%, Sigma-Aldrich
5. ไฮโดรเจนคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์
6. อะซีโตน ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), Merck
7. แอมโมเนียมคลอไรด์
8. น้ำปราศจากไอออน
9. โซเดียมไซโอซัลเฟต

10. ไดมethylซัลฟอกไซด์ (DMSO)
11. คอปเปอร์(II) อะซิเตต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
12. เมอร์คิวริคลอไรด์ ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
13. เลด(II) อะซิเตต ไตรไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
14. แคลเซียมอะซิเตต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
15. โคบอลต์(II) อะซิเตต เตตระไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
16. นิกเกิล(II) อะซิเตต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
17. โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
18. ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
19. ซิลเวอร์ไนเตรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
20. แบเรียมไนเตรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
21. แคลเซียม(II) ซัลเฟต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
22. อะลูมิเนียมไนเตรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
23. แมกนีเซียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
24. ไอออน(II) ซัลเฟต เฮปตะไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
25. โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไดไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
26. ไอออน(II) ไนเตรต โนนะไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
27. โครเมียม(III) ไนเตรต โนนะไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์
28. แมงกานีส(II) อะซิเตต เตตระไฮเดรต ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์

## 2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์

### 2.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ 2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอดobenซาลดีไฮด์



แผนภาพที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์สาร 1

วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ 2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอดobenซาลดีไฮด์ หรือสาร 1 ซึ่ง ไอโอดีน ( 25.40 กรัม, 0.10 โมล, อัตราส่วน 2.5 ) ใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติมพิริดีน 15 มิลลิลิตร และเติม 1,4-ไดออกเซน 15 มิลลิลิตรนำไปวางไว้ในอ่างน้ำแข็งใส่แท่งแม่เหล็ก แล้วนำไปกวนด้วยเครื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กประมาณ 15 นาที เมื่อครบกำหนดเวลาเติมซาลิไซลัลดีไฮด์ 4.37 มิลลิลิตร ( 5 กรัม, 0.04 โมล, อัตราส่วน 1 ) กวนปฏิกิริยาต่ออีกเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา สามารถตรวจสอบได้จากเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบบาง จะพบจุดของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ซึ่งจะได้สารมีลักษณะขุ่นสีม่วงอมดำนำมาสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน และนำปราศจากไอออนในกรวยแยก 3 ครั้งโดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ จากนั้นนำมาสกัดด้วยโซเดียมไซโอซัลเฟตเก็บชั้นสารอินทรีย์โดยสกัดจนกว่าชั้นน้ำจะใส จากนั้นปรับชั้นสารอินทรีย์ให้เป็นกลางด้วยไฮโดรเจนคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ต่อมานำสารมาตกผลึกโดยใช้ตัวทำละลายคือไดคลอโรมีเทน ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นผลึกของแข็งรูปเข็มสีเหลือง( 11.3675 กรัม, 76 เปอร์เซ็นต์)

#### ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของสาร 1

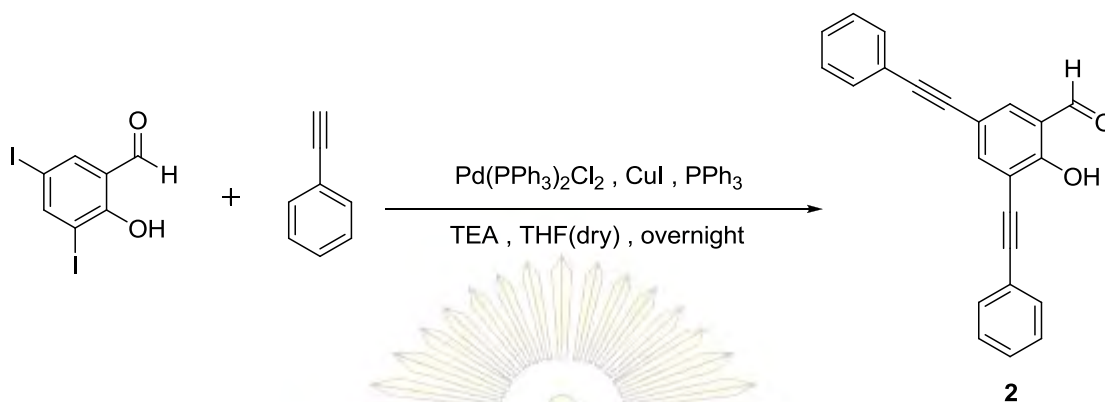
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.75 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 7.85 (s, 1H)

#### ข้อมูล $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของสาร 1

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  195.0, 160.3, 153.1, 142.3, 122.1, 87.6, 81.6

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.2.2 การสังเคราะห์สาร 2-ไฮดรอกซี-3,5-บิส(ฟีนิลเอไทมิน)เบนซาลดีไฮด์



แผนภาพที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2

วิธีการสังเคราะห์สาร 2-ไฮดรอกซี-3,5-บิส(ฟีนิลเอไทมิน)เบนซาลดีไฮด์หรือสาร 2 ซั่งสาร 1 ( 1.03 กรัม, 2.74 มิลลิโมล, อัตราส่วน 1.00 ) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติม คอปเปอร์(I) ไอโอไดด์ ( 0.05 กรัม, 0.27 มิลลิโมล, อัตราส่วน 0.10 ), ไดคลอโรบิส(ไตรฟีนิลฟอส ฟีนิล)แพลเลเดียม(II) ( 0.10 กรัม, 0.14 มิลลิโมล, อัตราส่วน 0.05 ) และไตรฟีนิลฟอสฟีน ( 0.07 กรัม, 0.27 มิลลิโมล, อัตราส่วน 0.10 ) เติมเตตระไฮโดรฟูแรน(THF) ที่มีการทำให้เป็นบรรยากาศ ไนโตรเจน 15 มิลลิลิตร เติมไตรเอทิลลามีน (TEA) 15 มิลลิลิตร และเติม ฟีนิลอะเซทิลีน ( 0.81 กรัม, 8.23 มิลลิโมล, อัตราส่วน 3.00 ) ทำให้ภายในขวดก้นกลมเป็นบรรยากาศไนโตรเจน แล้วกวน ด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเมื่อครบกำหนดเวลา สามารถ ตรวจสอบได้จากเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบบาง จะพบจุดของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ซึ่งจะได้สารมี ลักษณะขึ้นเหลืองอ่อน นำมาละลายด้วยไดคลอโรมีเทน และนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบ หมุนเพื่อระเหยไตรเอทิลลามีน (TEA) ออก หลังจากนั้นนำมาสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน และ แอมโมเนียมคลอไรด์ในกรวยแยก 3 ครั้งโดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ จากนั้น ทำให้แห้งด้วยโซเดียม ซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อ ระเหยตัวทำละลายออก ต่อมานำมาทำเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ โดยใช้วัฏภาคหนึ่งเป็น ซิลิกาเจล ก่อนที่จะผ่านตัวทำละลายที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ คือ เฮกเซน และเอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 6 ต่อ 1 ลงไป จากนั้นทดสอบหาสารสาร 2 จากเทคนิคโครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง เก็บใส่ขวดก้น กลมขนาด 100 มิลลิลิตร และนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายที่

เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ออก ต่อมานำสารมาตกผลึกในเอทิลอะซิเตต ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นผลึกของแข็ง สีเหลืองใส (0.38 กรัม, 43เปอร์เซ็นต์)

### ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของสาร 2

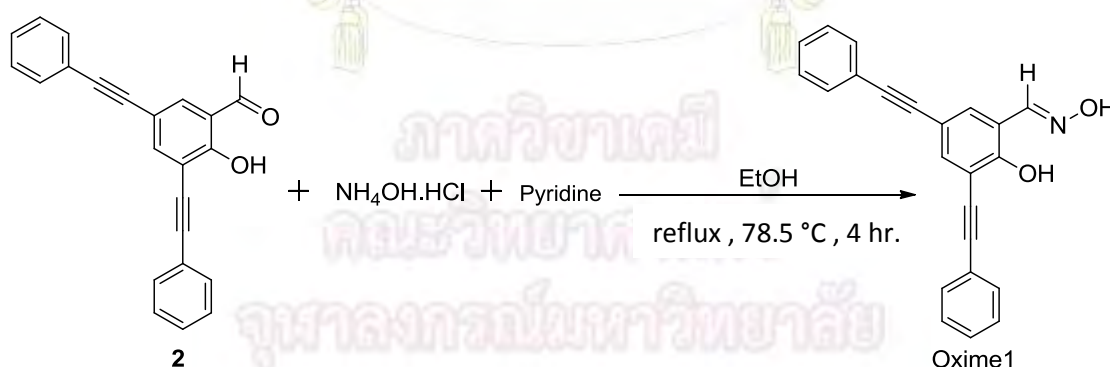
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.56 (s, 1H), 7.98 (dd,  $J = 8.9, 1.5$  Hz, 2H), 7.93 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.60 – 7.53 (m, 2H), 7.50 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.45 – 7.34 (m, 4H), 7.09 (s, 1H)

### ข้อมูล $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของสาร 2

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  187.7, 158.5, 153.8, 131.9, 131.4, 129.7, 129.5, 129.2, 128.7, 128.7, 125.5, 123.3, 121.0, 119.0, 100.7, 89.5, 88.7

## 2.2.3 การสังเคราะห์สารออกซิม 1 (Oxime 1), อิมีน 2 (Imine 2) และ อิมีน 3 (Imine 3)

### 2.2.3.1 การสังเคราะห์สารออกซิม 1



แผนภาพที่ 2.3 แสดงการสังเคราะห์สารออกซิม 1

วิธีการสังเคราะห์สารออกซิม 1 (Oxime 1) ซึ่สาร 2 ( 0.1 กรัม, 0.31 มิลลิโมล, อัตราส่วน 1), ไฮดรอกซิลามีน ไฮโดรคลอไรด์ ( 0.43 กรัม, 0.62 มิลลิโมล, อัตราส่วน 2 ) และไพริดีน ( 0.53

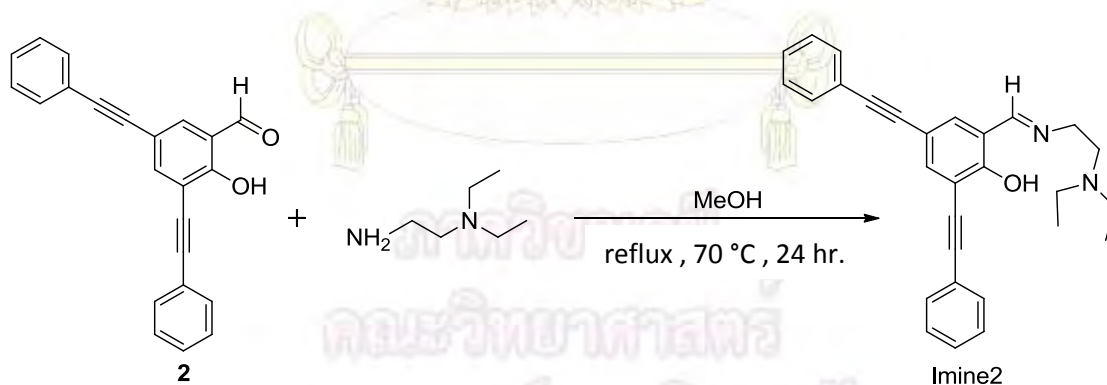


มิลลิลิตร, 0.47 มิลลิโมล, อัตราส่วน 1.5) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นใส่  
 แท่งแม่เหล็ก เดิมเอทานอล 5 มิลลิลิตร ทำให้ภายในขวดก้นกลมเป็นบรรยากาศไนโตรเจน แล้วกว  
 ด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 78.5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเมื่อครบกำหนดเวลา  
 สามารถตรวจสอบได้จากเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบบาง จะพบจุดของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ซึ่งจะ  
 ได้สารมีลักษณะสีขาวขุ่น นำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก  
 จากนั้นนำไปวางไว้ในอ่างน้ำแข็ง เติมน้ำปราศจากไอออนลงไป สารจะตกผลึกออกมา ล้างผลึกด้วย  
 น้ำปราศจากไอออน ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว ( 0.0540 กรัม, 52 เปอร์เซ็นต์)

### ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) ของผลิตภัณฑ์ออกซิม 1 (Oxime 1)

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$  11.72 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 7.99 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.88 (s, 1H),  
 7.72 (s, 1H), 7.58 (d, 2H), 7.56 – 7.48 (m, 3H), 7.43 (m,  $J = 5.1$  Hz, 4H)

### 2.2.3.2 การสังเคราะห์สารอิมิน 2



แผนภาพที่ 2.4 แสดงการสังเคราะห์สารอิมิน 2

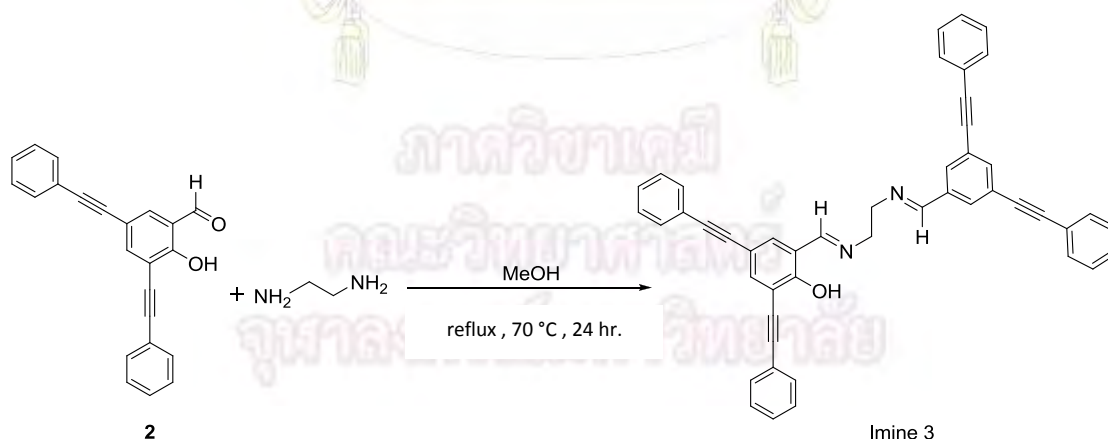
วิธีการสังเคราะห์สารอิมิน 2 (Imine 2) ซังสาร 2 ( 0.1376 กรัม, 0.43 มิลลิโมล, อัตราส่วน  
 1) ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร ละลายด้วยเมทานอล 5 มิลลิลิตร และเติม 2-ไดเอทิลอะมิ  
 โน-เอทิลเอมีน ( 0.18 มิลลิลิตร, 1.28 มิลลิโมล, อัตราส่วน 3 ) กับเมทานอล 5 มิลลิลิตร ลงในขวด

ก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมสาร 2 ที่ละลายแล้วลงไป ใส่แท่งแม่เหล็กแล้วกวนด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาสามารถตรวจสอบได้จากเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบบาง จะพบจุดของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ซึ่งจะได้สารมีลักษณะขุ่นเหลือง นำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก หลังจากนั้นนำมาสกัดด้วยเอทิลอะซิเตต และน้ำปราศจากไอออน ในกรวยแยก 3 ครั้งโดยเก็บชั้นสารอินทรีย์ จากนั้นทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต กรองโซเดียมซัลเฟตออกแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืดสีเหลืองเข้ม ( 0.1586 กรัม, 87 เปอร์เซ็นต์ )

### ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของผลิตภัณฑ์อิมีน 2

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.81 (s, 1H), 7.96 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H), 7.79 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.69 (s, 1H), 7.46 (dd,  $J = 7.2, 1.7$  Hz, 2H), 7.38 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.29 (m,  $J = 5.6$  Hz, 4H), 6.92 (s, 1H), 3.79 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.81 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.59 (q,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.02 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H)

### 2.2.3.3 การสังเคราะห์สารอิมีน 3



แผนภาพที่ 2.5 แสดงการสังเคราะห์สารอิมีน 3

วิธีการสังเคราะห์สารอิมีน 3 (Imine 3) ซังสาร 2 ( 0.1544 กรัม, 0.48 มิลลิโมล, อัตราส่วน 4 ) ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร ละลายด้วยเมทานอล 5 มิลลิลิตร และเติม เอทิลีนไดเอมีน(

0.008 มิลลิลิตร, 0.12 มิลลิโมล, อัตราส่วน 1 ) กับเมทานอล 5 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมสาร 2 ที่ละลายแล้วลงไป ใส่แท่งแม่เหล็กแล้วกวนด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา สามารถตรวจสอบได้จากเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบบาง ซึ่งจะพบจุดของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจะได้สารมีลักษณะนำไปเข้าเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็ง สีขาว ( 0.2892 กรัม, quantitative yield)

## 2.3 ขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวตรวจวัดทางเคมี

### 2.3.1 การสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตา

นำสารผลิตภัณฑ์ ออกซิมีน 1 ,อิมิน 2 และ อิมิน 3 มาทดสอบการเรืองแสงอย่างคร่าวๆ กับไอออนโลหะหนักที่เตรียมไว้ทั้ง 18 ชนิด โดยเริ่มจากนำสารผลิตภัณฑ์ความเข้มข้น 500 ไมโครโมลาร์ ปริมาณ 200 ไมโครลิตร มาหยดลงในถาดหลุมจำนวน 19 หลุม โดยมีตัวควบคุม 1 หลุม อีก 18 หลุมจึงหยดด้วยไอออนของโลหะหนักความเข้มข้น 1000 ไมโครโมลาร์ ปริมาณ 1000 ไมโครลิตร จำนวน 18 ชนิด ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 2000 ไมโครลิตร ด้วยสารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide) จากนั้นสังเกตการเปลี่ยนแปลงโดยนำไปส่องภายใต้หลอดแบล็กไลท์ภายในห้องมืด

### 2.3.2 การทดสอบด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), Varian Cary Eclipse spectrofluorometer

นำสารผลิตภัณฑ์ออกซิมีน 1 ,อิมิน 2 และ อิมิน 3 มาหาค่าความยาวคลื่นสูงสุดในการดูดกลืนแสง ด้วยอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ (Ultraviolet-visible spectrophotometer), Varian Cary 50 UV-Vis spectrophotometer หลังจากนั้นนำค่าความยาวคลื่นสูงสุดในการดูดกลืนแสงที่หามาได้ กำหนดให้เป็นระดับชั้นพลังงานกระตุ้น (excitation state) เพื่อใช้หาความสามารถในการเป็นตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงของสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด โดยทดสอบกับไอออนโลหะหนักที่เตรียมไว้ทั้ง 18 ชนิด โดยเริ่มจากนำสารผลิตภัณฑ์ความเข้มข้น 500 ไมโครโมลาร์ ปริมาณ 100 ไมโครลิตร ไอออนของโลหะหนักความเข้มข้น 1000 ไมโครโมลาร์ ปริมาณ 500 ไมโครลิตร

ใส่ในเซลล์ ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 1000 ไมโครลิตร ด้วยสารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide) แล้วทำการตรวจวัดด้วย เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), Varian Cary Eclipse spectrofluoromete



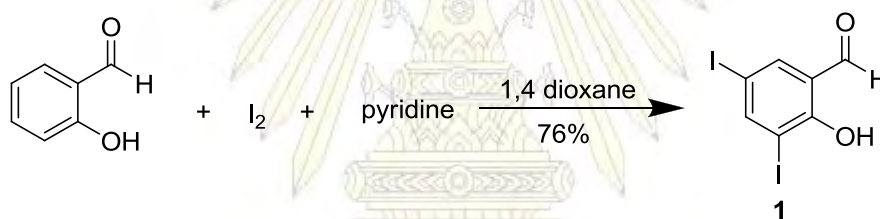
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

### วิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 3.1 การสังเคราะห์ 2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอดобенซาลดีไฮด์ (1)

ขั้นตอนนี้เป็น การสังเคราะห์ 2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอดобенซาลดีไฮด์ (2-hydroxy-3,5-diiodobenzaldehyde) หรือสาร **1** เริ่มจากการสังเคราะห์โดยใช้สารซาลิไซลัลดีไฮด์เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยากับไอโอดีนและไพริดีน ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.1 ผลึกภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะผลึกเป็นรูปแจ๊งสีเหลือง มีผลได้ 76 เปอร์เซ็นต์



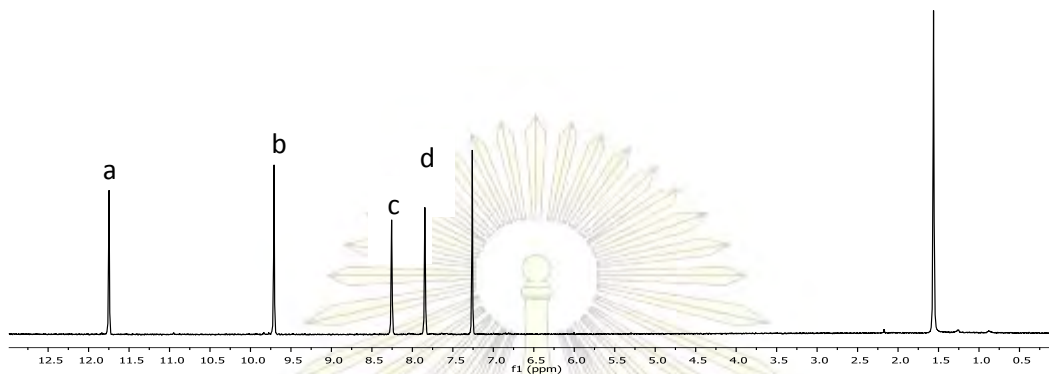
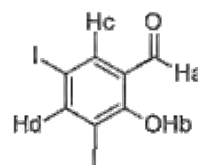
แผนภาพที่ 3.1 แสดงการสังเคราะห์สาร **1**

จากการวิเคราะห์ด้วย <sup>1</sup>H-NMR ดังแสดงในรูปที่ 3.1 พบว่าสเปกตรัมที่ได้ยืนยันว่าสาร **1** ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็น 2-ไฮดรอกซี-3,5-ไดไอโอดобенซาลดีไฮด์ โดยปรากฏสัญญาณที่ δ 7.85 (s) ppm แสดงโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง d และมี δ 8.26 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกที่ตำแหน่ง c และ δ 9.71 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่ง b และสัญญาณบริเวณ δ 11.75 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตรอนตำแหน่ง a สัญญาณนี้จะมี δ สูง เนื่องจากเป็นโปรตอนของหมู่แอลดีไฮด์ มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง จึงมีอิเล็กตรอนหนาแน่น

$^1\text{H-NMR}$ 

PROTON\_01

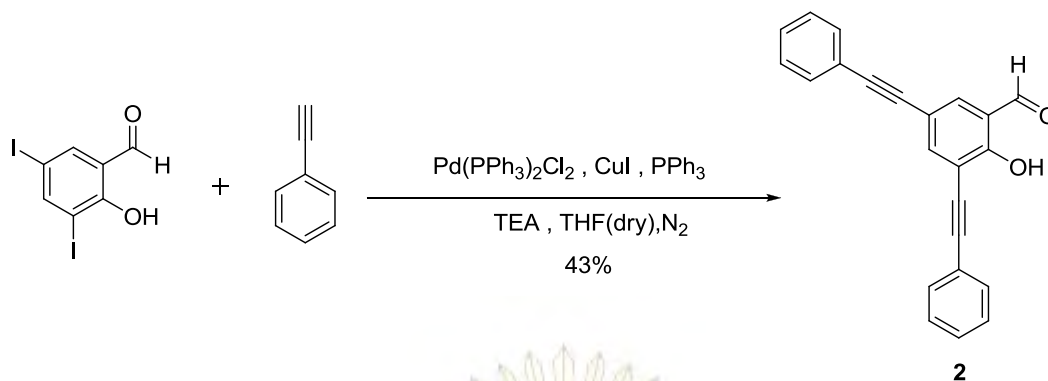
Aum-1-1

รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสาร 1

## 3.2 การสังเคราะห์สาร 2-ไฮดรอกซี-3,5-บิส(ฟีนิลเอไทนิล)เบนซาลดีไฮด์ (2)

หลังจากที่สังเคราะห์สาร 1 แล้วในขั้นตอนแรก โดยสารนี้จะนำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สาร 2 หรือ 2-ไฮดรอกซี-3,5-บิส(ฟีนิลเอไทนิล)เบนซาลดีไฮด์ (2-hydroxy-3,5-bis(phenylethynyl)benzaldehyde) ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2 โดยนำสาร 1 นั้นมาทำปฏิกิริยากับฟีนิลลีนเอทไทนิลีน จากปฏิกิริยาโซโนกาชิระ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่คือ ไดคลอโรบิส(ไตรฟีนิลฟอสฟีน)แพลลาเดียม(II) และคอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์ ในสภาวะเบสโดยใช้ไตรเอทิลลามีน ในเตตระไฮโดรฟิวแรน ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเนื่องจากต้องกำจัดออกซิเจนในปฏิกิริยาออก

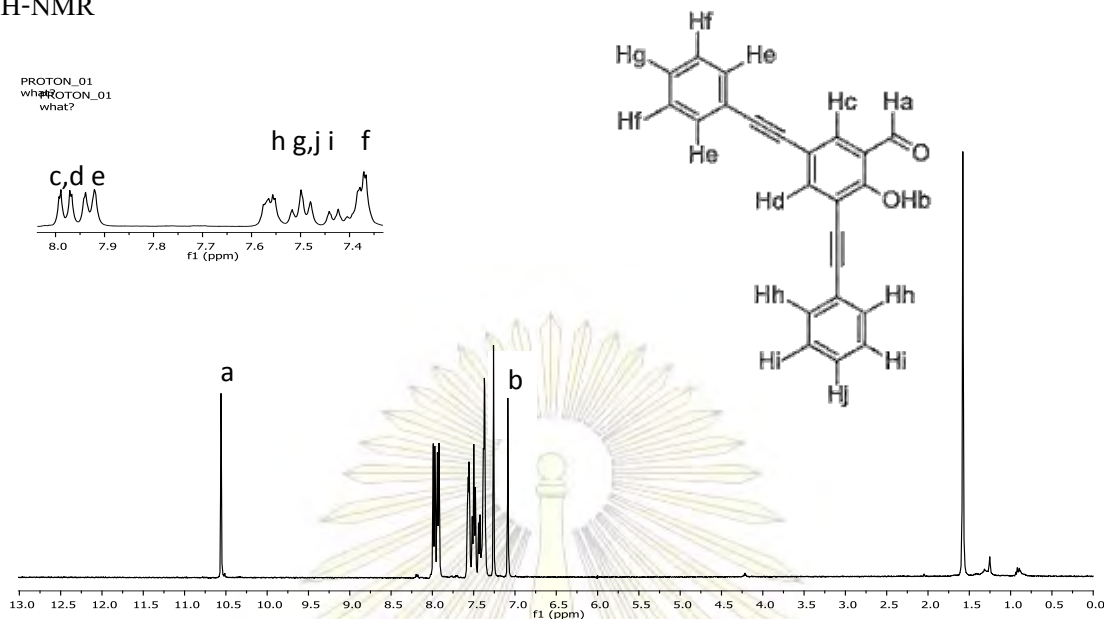
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



แผนภาพที่ 3.2 แสดงการสังเคราะห์สาร 2

จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีและนำไปตกผลึกแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกรูปเหลี่ยมของแข็งสีเหลืองใส มีผลได้ 43 เปอร์เซ็นต์ โดยสามารถวิเคราะห์โครงสร้างของสาร 2 ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี ดังนี้

สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสาร 2 ดังรูปที่ 3.2 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณบริเวณ  $\delta$  ที่บริเวณ 7.09 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่ง b บริเวณ  $\delta$  7.45 – 7.34 (m) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง f และ i และ  $\delta$  7.50 (t) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง g และ j ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่งเดียวกัน บริเวณ  $\delta$  7.60 – 7.53 (m) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง h และ  $\delta$  7.93 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง e และที่  $\delta$  7.98 (dd) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง c,d และที่  $\delta$  10.56 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตรอนตำแหน่ง a สัญญาณนี้จะมี  $\delta$  สูง เนื่องจากเป็นโปรตอนของหมู่แอลดีไฮด์มีค่าอิเลกโตรเนกาติวิตีสูงจึงมีอิเลกตรอนหนาแน่น ซึ่งจะคล้ายกับสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งเดียวกันในสารตั้งต้น แต่ค่า  $\delta$  ของโปรตอนของหมู่แอลดีไฮด์ในสาร 2 จะมีค่าต่ำกว่า  $\delta$  ของโปรตอนตำแหน่งเดียวกันในสารตั้งต้นเป็นผลมาจากหมู่แอลไคน์ทั้งสองหมู่ที่มาแทนที่ไอโอดีน นอกจากนี้มวลโมเลกุลได้ถูกยืนยันด้วยแมสสเปกโตรเมตรี ซึ่งได้เท่ากับ 321.44 ซึ่งใกล้เคียงกับ Exact Mass 322.099 ดังแสดงใน รูปที่ 3.2

$^1\text{H-NMR}$ 

รูปที่ 3.2 แสดง สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสาร 2

ในลำดับถัดไปจะนำสาร 2 ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในการสังเคราะห์ออกซิม 1 (Oxime 1), อิมิน 1 (Imine 1) และอิมิน 3 (Imine 3)

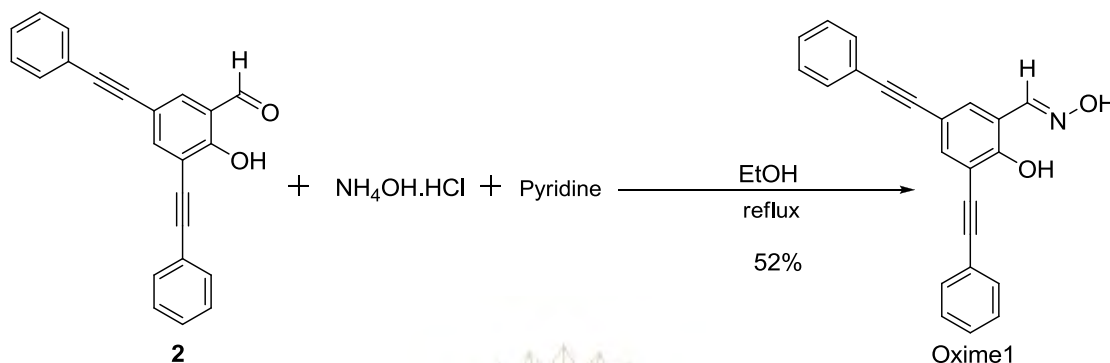
### 3.3 การสังเคราะห์ออกซิม (Oxime) 1, อิมิน (Imine) 2 และอิมิน (Imine) 3

#### 3.3.1 การสังเคราะห์ออกซิม 1

ผู้วิจัยสังเคราะห์ออกซิม 1 โดยนำสาร 2 มาทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซีลามีนไฮโดรคลอไรด์ และพีริดีน ในเอทานอล ผ่านปฏิกิริยาออกซิเมชัน ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

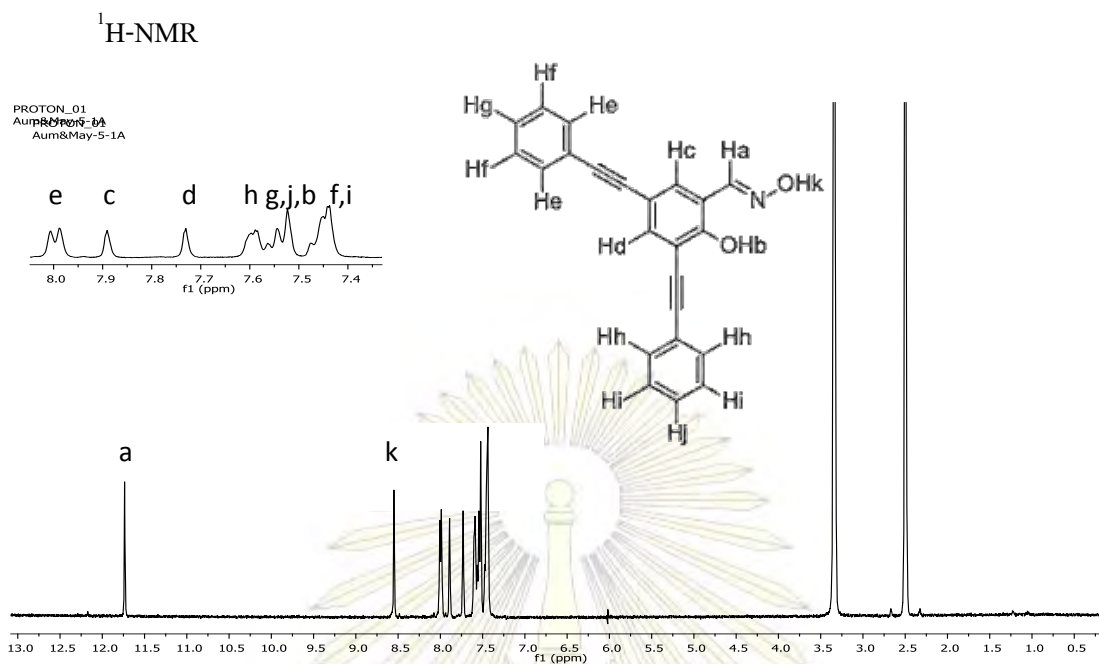




**แผนภาพที่ 3.3** แสดงการสังเคราะห์สารออกซิม 1

จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้สารผลิตภัณฑ์ของแข็งสีขาว มีร้อยละผลได้เท่ากับ 52 เปอร์เซ็นต์ โดยสามารถวิเคราะห์โครงสร้างของสารออกซิม 1 ได้ด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR สเปกโทรสโกปี ดังนี้

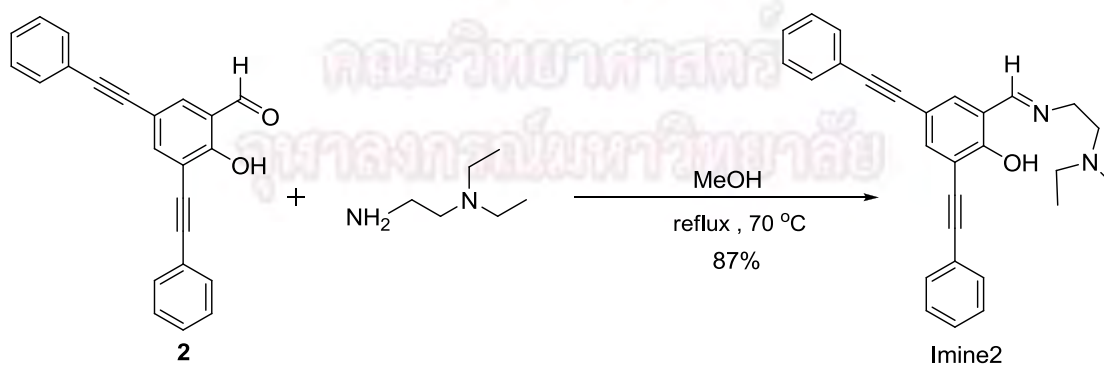
สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR ของสาร**2** ดังรูปที่ 3.2 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณบริเวณ δ ที่บริเวณ 7.43 (m) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง f และ i และ δ 7.56 – 7.48 (m) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง g และ j มีสัญญาณของโปรตอนบนหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่ง b อยู่บริเวณเดียวกันแต่อาจถูกบดบังด้วยสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง g และ j และ δ 7.58 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง h ที่ δ 7.72 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง d และ δ 7.88 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง c และ δ 7.99 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง e ที่ δ 8.54 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนตำแหน่ง k และที่ δ 11.72 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง a สัญญาณนี้จะมี δ สูงที่สุดของสาร นอกจากนี้มวลโมเลกุลได้ถูกยืนยันด้วยแมสสเปกโตรเมตรี ซึ่งได้เท่ากับ 336.286 ซึ่งสอดคล้องกับ Exact Mass 377.110 ดังแสดงใน ภาคผนวกรูปที่ ก-5



รูปที่ 3.3 แสดง สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR ของสารออกซิม 1

### 3.3.2 การสังเคราะห์อิมิน 2

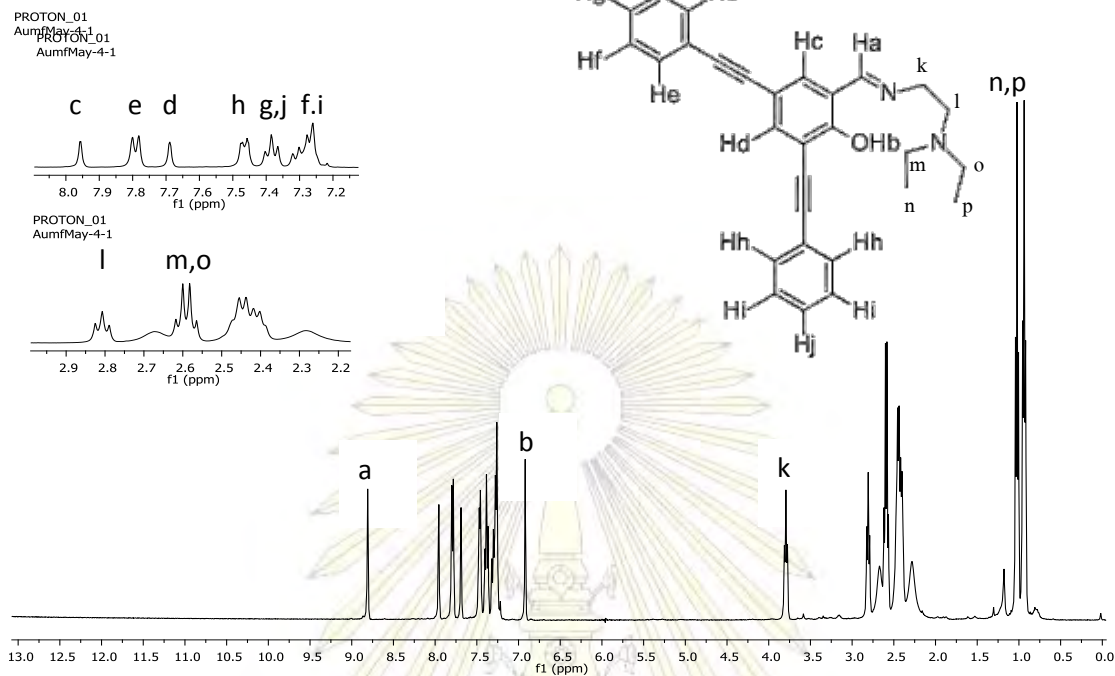
ผู้วิจัยสังเคราะห์อิมิน 2 โดยนำสาร 2 ที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนที่ 3.2 มาทำปฏิกิริยากับ 2-ไดเอทิลอะมิโน-เอทิลเอมिन ในเมทานอล จะได้สารมีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลือง นำไประเหยตัวทำละลายออก ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวชนิดสีเหลืองเข้ม มีร้อยละผลได้ เท่ากับ 87 เปอร์เซ็นต์



แผนภาพที่ 3.4 แสดงการสังเคราะห์สารอิมิน 2

สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสารอินทรีย์ 2 ดังรูปที่ 3.3.2 แสดงให้เห็นว่า  $\delta$  ที่บริเวณ 1.02 (t) เป็นสัญญาณของโปรตอนบนหมู่เมทิลตำแหน่ง n และ p บริเวณ  $\delta$  2.59 (q) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนหมู่เมทิล m และ o ที่  $\delta$  2.81 (t) ppm มีสัญญาณของโปรตอนบนหมู่เมทิลตำแหน่ง l และที่  $\delta$  3.79 (t) ppm มีสัญญาณของโปรตอนบนหมู่เมทิล ตำแหน่ง k  $\delta$  ที่แสดงตำแหน่งของโปรตอนบนวงอะโรมาติกและบนหมู่ฟังก์ชันอื่นของสารมีดังนี้  $\delta$  ที่ 6.92 (s) ppm แสดงตำแหน่งโปรตอนบนหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่ง b ที่  $\delta$  7.29 (m) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง f และ i  $\delta$  7.38 (t) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง g และ j ที่  $\delta$  7.46 (dd) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง h  $\delta$  7.69 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง d ที่  $\delta$  7.79 (d) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนตำแหน่ง e  $\delta$  7.96 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนตำแหน่ง c และที่  $\delta$  8.81 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง a สัญญาณนี้จะมีค่า  $\delta$  ที่สุดของสารนอกจากนี้มวลโมเลกุลได้ถูกยืนยันด้วยแมสสเปกโตรเมตรี ซึ่งได้เท่ากับ 420.547 ซึ่งสอดคล้องกับ Exact Mass 420.220 ดังแสดงใน ภาพผนวกรูปที่ ก-9

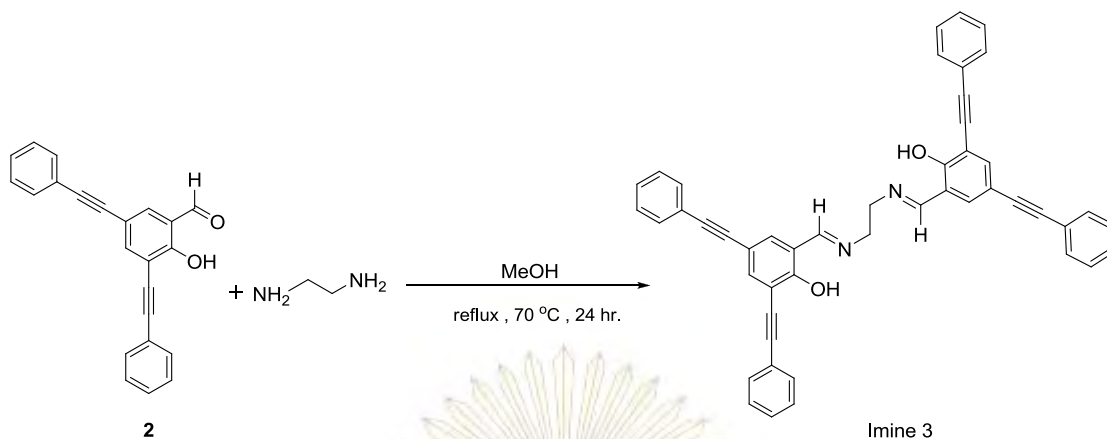
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$^1\text{H-NMR}$ 

รูปที่ 3.4 แสดง สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสารอิมิน 2

### 3.3.3 การสังเคราะห์อิมิน 3

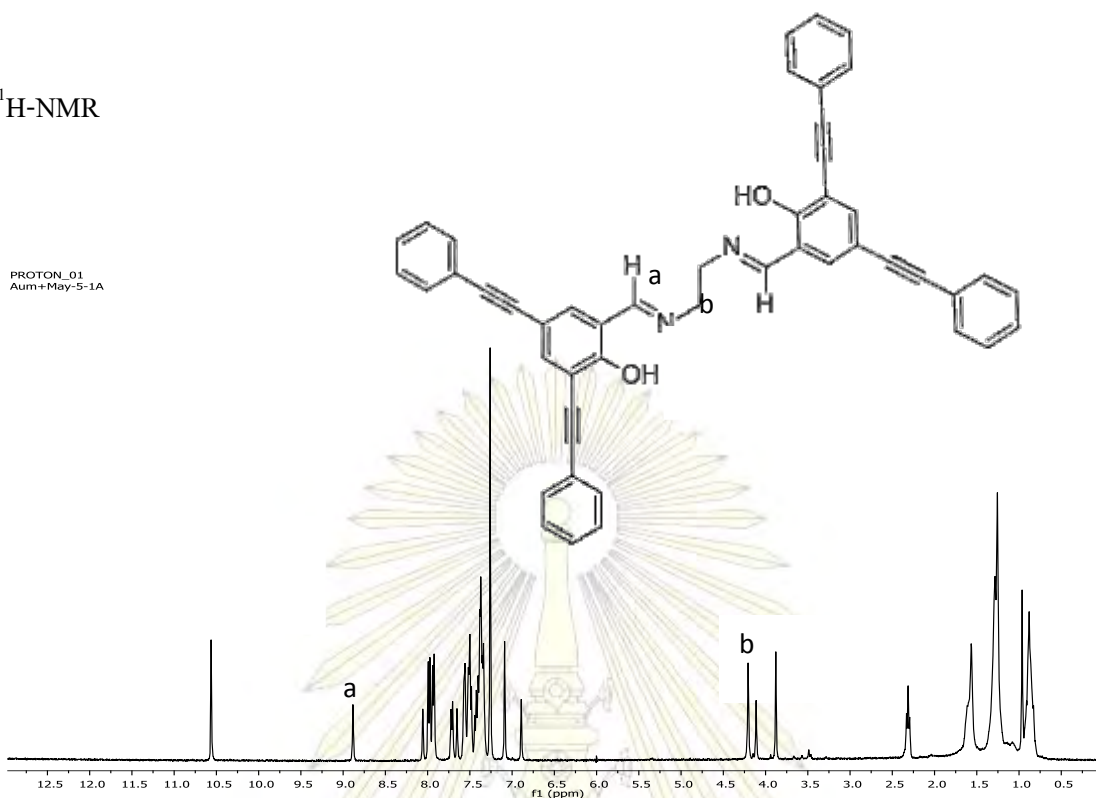
ผู้วิจัยสังเคราะห์อิมิน 3 โดยใช้สาร 2 ทำปฏิกิริยากับ 2-ไดเอทิลอะมิโน-เอทิลเอมีน ในเมทานอล จะได้สารมีลักษณะสีขาวขุ่น ระเหยตัวทำละลายออก ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งมีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อน



### แผนภาพที่ 3.5 แสดงการสังเคราะห์สารอิมิน 3

สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสารอิมิน 3 ดังรูปที่ 3.5 แสดงให้เห็นว่ายังคงมีสัญญาณสัญญาณที่เป็นโปรตอนของสารตั้งต้น ทั้งสาร 2 และ 2-ไดเอทิลอะมิโน-เอทิลเอมีนปรากฏอยู่ แต่  $\delta$  ที่เป็นสัญญาณเอกลักษณ์ของสารอิมิน 3 ที่บริเวณ  $\delta$  4.21 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนบนหมู่เมทิลตำแหน่ง b และที่  $\delta$  8.88 (s) ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่ง a ซึ่งขณะนี้ผู้วิจัยยังอยู่ในขั้นตอนกระบวนการการทำสารให้บริสุทธิ์

จะเห็นได้ว่าสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ สารอิมิน 3 ยังมีสัญญาณสัญญาณของสารตั้งต้นทั้งสาร 2 อยู่และ 2-ไดเอทิลอะมิโน-เอทิลเอมีน และด้วยข้อจำกัดในกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีนั้นทำให้สารสลายตัว ทำให้มีร้อยละผลได้เกินจริง (360%) จึงไม่สามารถหาร้อยละผลที่ถูกต้องของสารผลิตภัณฑ์ได้ แต่อย่างไรก็ตามผลจากแมสสเปกโตรเมตรี ยืนยันโครงสร้างของสารโดยพบว่ามีมวลโมเลกุลของสารส่วนใหญ่คือ 668.919 ซึ่งสอดคล้องกับ Exact Mass คือ 668.25 ดังแสดงใน ภาคผนวกรูปที่ ก-11

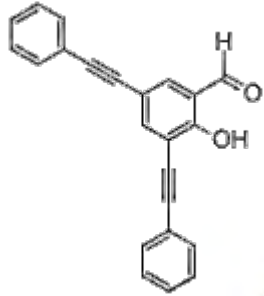



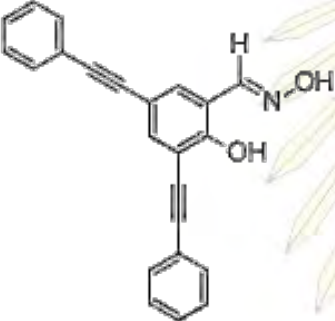



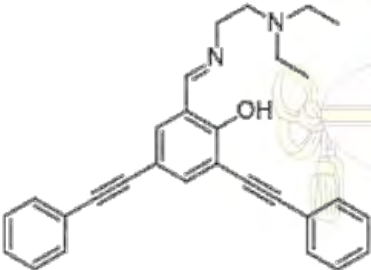
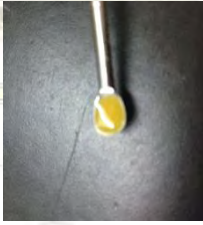


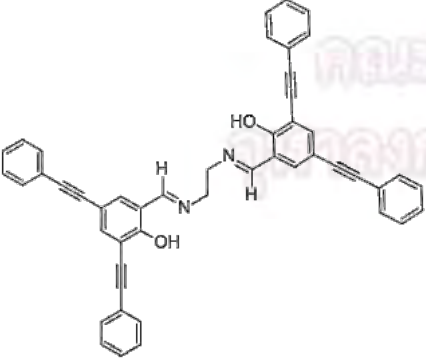


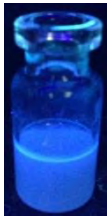
$^1\text{H-NMR}$ 

รูปที่ 3.5 แสดง สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสารอิมิน 3

### 3.4 คุณสมบัติทางกายภาพ

เมื่อสังเคราะห์สารทั้ง 3 ชนิดแล้ว ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาคูสมบัติทางกายภาพของสารดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยสาร 2 มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองใส เมื่อนำมาละลายใน สารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ได้สารละลายใสไม่มีสี และเรืองแสงสีน้ำเงินอมเขียว ที่เข้มภายใต้แสง UV จากหลอดแบลคไลท์ สารออกซิม 1 เมื่อนำมาละลายใน สารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ให้สารละลายใสไม่มีสีและเรืองแสงสีม่วงภายใต้แสง UV จากหลอดแบลคไลท์ สารอิมิน 2 เมื่อนำมาละลายใน สารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ให้สารละลายสีเหลืองอ่อนไม่เรืองแสง สารอิมิน 3 เมื่อนำมาละลายใน สารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ให้สารละลายสีขาวขุ่น และเรืองแสงสีฟ้า

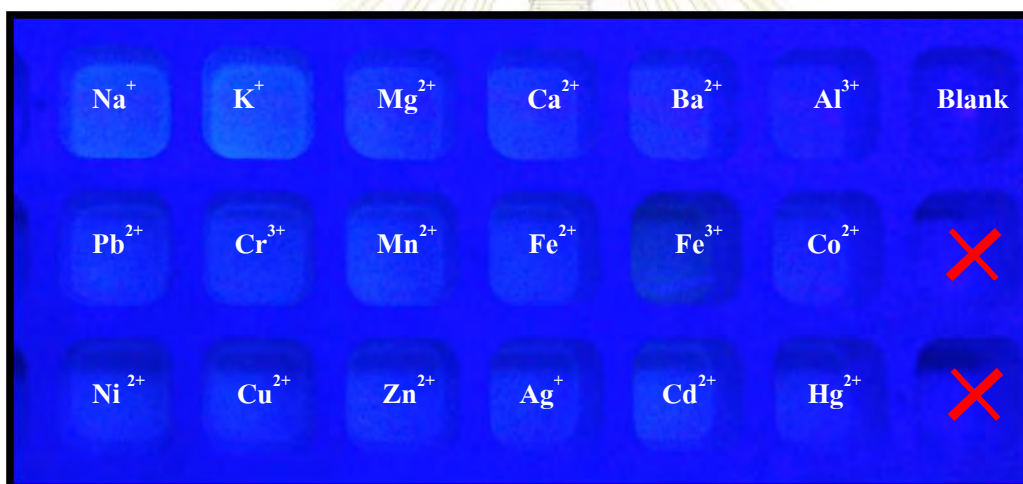
ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของสาร 2, ออกซิม 1, อิมิน 2, และ อิมิน 3

โครงสร้างของสาร	ลักษณะทางกายภาพ	สีของสารละลาย ใน visible light	สีของสารละลาย ใน black light
			
			
			
			

### 3.5 สมบัติเชิงแสงของสารออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3 เมื่อได้รับโลหะชนิดต่างๆ

#### 3.5.1 การสังเกตเปลี่ยนแปลงของสารด้วยตา

ผู้วิจัยนำสาร 2 และสารผลิตภัณฑ์ทั้งสามชนิดมาสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตา โดยเริ่มจากนำสาร 2 ความเข้มข้น 500 ไมโครโมลาร์ ปริมาณ 200 ไมโครลิตร มาหยดลงในภาดหลุมจำนวน 19 หลุม โดยมีตัวควบคุม 1 หลุม อีก 18 หลุมจึงหยดด้วยไอออนของโลหะหนักความเข้มข้น 1000 ไมโครโมลาร์ ปริมาณ 1000 ลิตร จำนวน 18 ชนิด ปรับปริมาตรสุดท้ายให้เป็น 2000 ไมโครลิตร ด้วยสารละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์ หรือมีสารผลิตภัณฑ์กับโลหะชนิดต่างๆ ในอัตราส่วน 1:10 ด้วย จากนั้นสังเกตการเปลี่ยนแปลงโดยนำไปส่องภายใต้หลอดแบล็กไลท์ภายในห้องมืด ได้ผลการทดลองเป็นดังภาพถ่าย 3.1-3.4

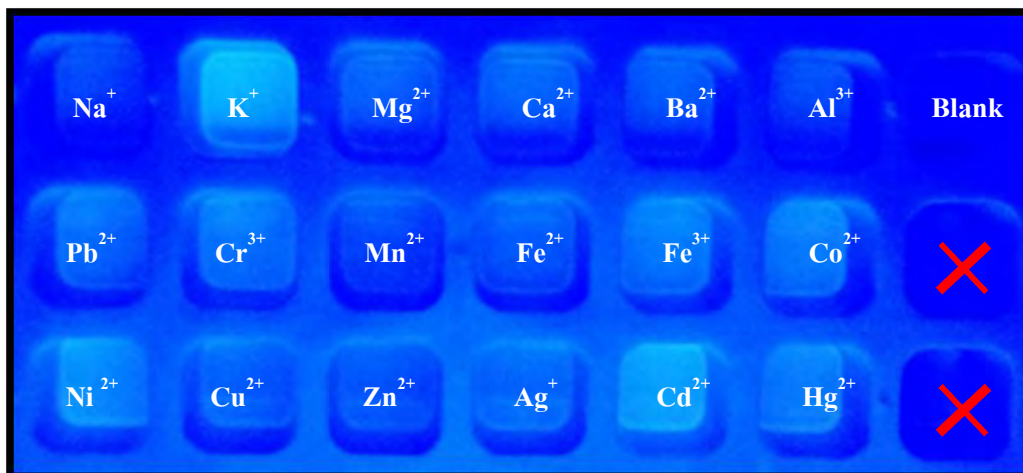


ภาพถ่ายที่ 3.1 แสดงการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสาร 2 [10  $\mu\text{M}$ ] เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิด [100  $\mu\text{M}$ ]

จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยของสาร 2 เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิดด้วยตาเปล่าพบว่าไม่เห็นความแตกต่างเมื่อเทียบกับตัวควบคุม

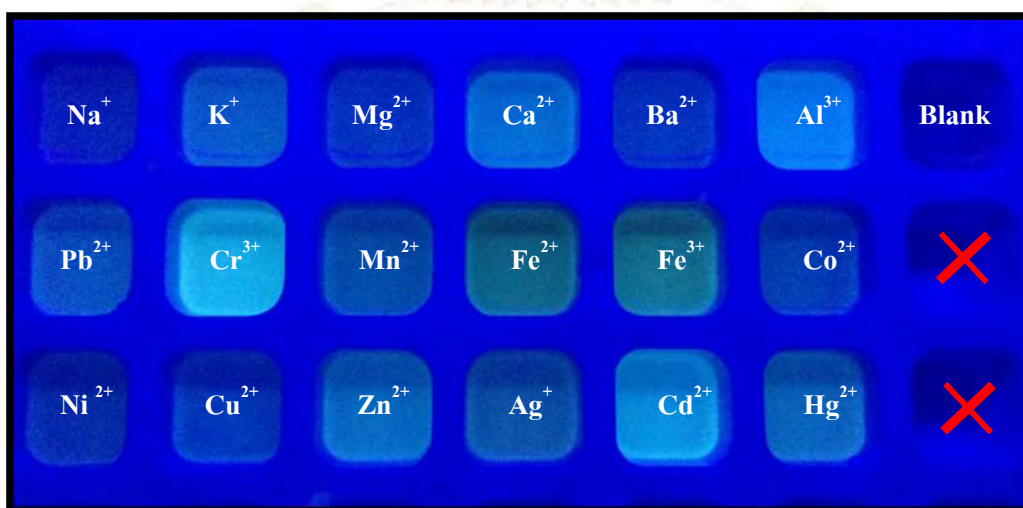
ทำการทดลองแบบเดียวกันกับสารออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3 ได้ผลการทดลองเป็นดังภาพถ่าย 3.2, 3.3 และ 3.5 ตามลำดับ





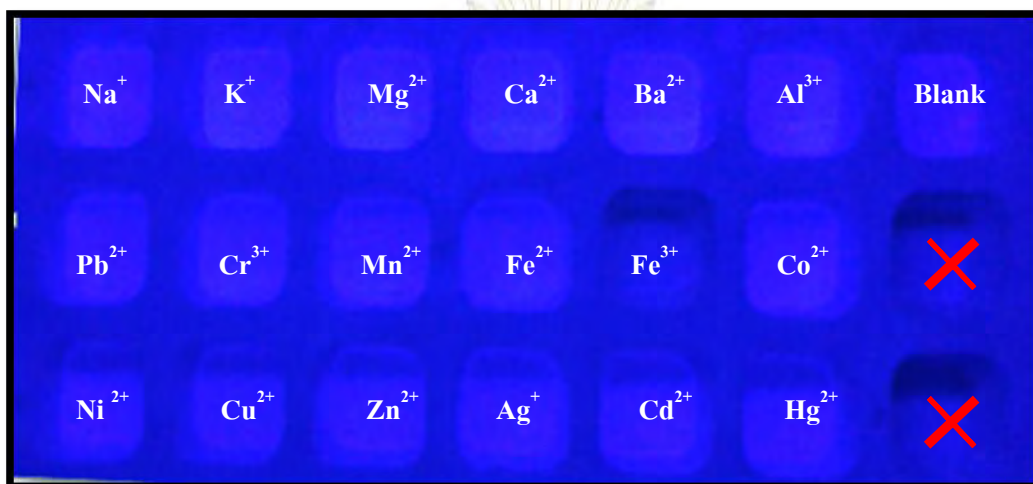
ภาพถ่ายที่ 3.2 แสดง การสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสารออกซิมี 1 [ $10 \mu\text{M}$ ] เมื่อเติม ไอออนของโลหะ 18 ชนิด [ $100 \mu\text{M}$ ]

จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสารออกซิมี 1 เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิด ด้วยตาเปล่า พบว่ามีเพียงกลุ่มที่มีโพแทสเซียม, นิกเกิล(II) และแคดเมียม(II) เท่านั้นที่เห็นความแตกต่างอย่างชัดเจน โดยมีการเรืองแสงที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวควบคุม



ภาพถ่ายที่ 3.3 แสดง การสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสารอิมิน 2 [ $10 \mu\text{M}$ ] เมื่อเติม ไอออนของโลหะ 18 ชนิด [ $100 \mu\text{M}$ ]

จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยของสารอิมิน 2 เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิดด้วยตาเปล่า พบว่าสารที่เห็นการเปลี่ยนแปลงชัดเจนที่สุดคือสารอิมิน 2 โดยจากภาพถ่ายจะเห็นได้ชัดว่า ในหลุมที่มีสารอิมิน 2 กับโครเมียม(III), สารอิมิน 2 กับ อลูมิเนียมไอออนและสารอิมิน 2 กับ แคลเซียม(II) มีการเรืองแสงเพิ่มขึ้น โดยที่สามารถสังเกตเห็น ได้ชัดเจนที่สุด

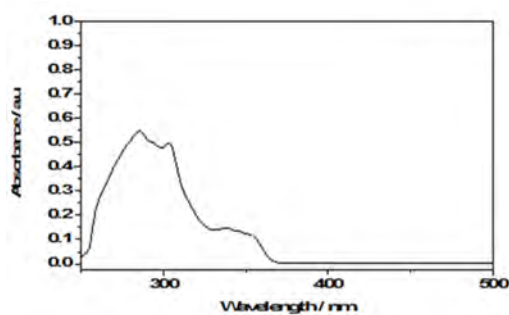


ภาพถ่ายที่ 3.3 แสดง การสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าของสารอิมิน 3 [10  $\mu$ M] เมื่อเติมไอออนของโลหะ 18 ชนิด [100  $\mu$ M]

จากการเปลี่ยนแปลงด้วยของสารอิมิน 3 เมื่อเพิ่มไอออนของโลหะ 18 ชนิดด้วยตาเปล่า พบว่าสารที่เห็นการเปลี่ยนแปลงชัดเจนที่สุดพบว่ามีเพียงหลุมที่มี เหล็ก(III) เท่านั้นที่เห็นความแตกต่างเมื่อเทียบกับตัวควบคุม โดยสามารถดับสัญญาณเรืองแสงลงได้

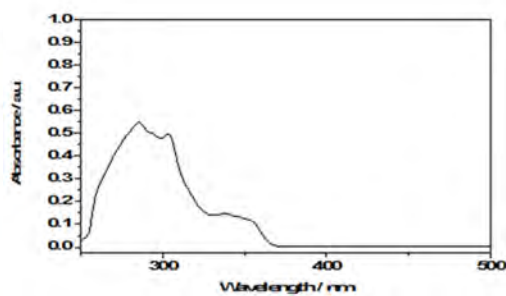
### 3.5.2 การดูกลืนแสงของสารออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3

หลังจากที่ทดลองการสังเกตด้วยตาเปล่าแล้ว ขั้นตอนต่อไปผู้ทำวิจัยจึงทำการหาสมบัติเชิงแสงของสารผลิตภัณฑ์สามชนิด คือ ออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3 โดยสเปกตรากการดูดกลืนแสงแสดงดังในรูป 3.6, 3.7 และ 3.8 ตามลำดับ



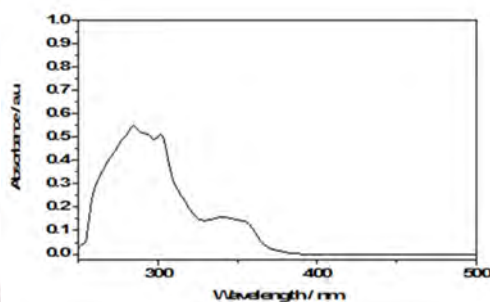
รูปที่ 3.6 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารออกซิม 1

สารออกซิม 1 มีสัญญาณการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 285 นาโนเมตร



รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารอิมิน 2

สารอิมิน 2 มีสัญญาณการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 285 นาโนเมตร



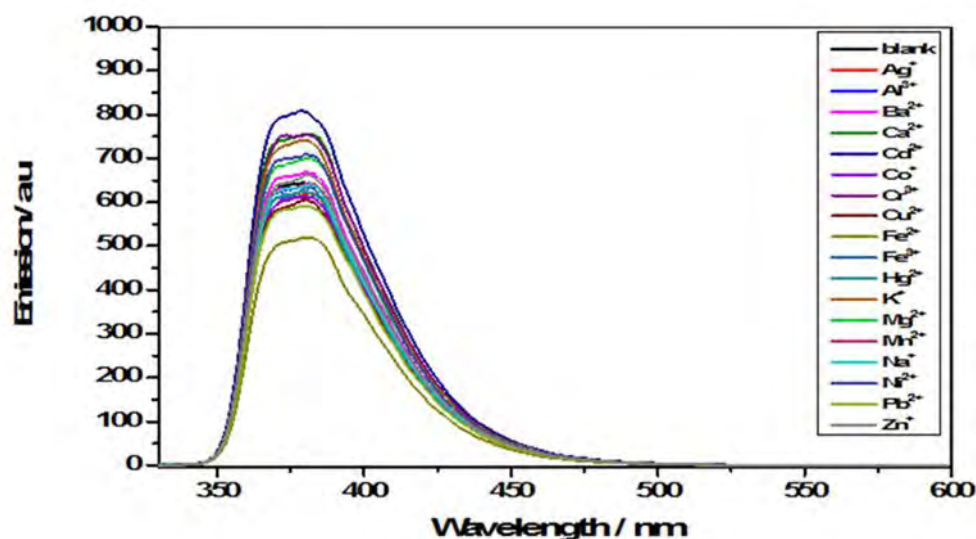
รูปที่ 3.8 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารอิมิน 3

สารอิมิน 3 มีสัญญาณการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 285 นาโนเมตร

ทำการวัดค่าการคายแสงของสารผลิตภัณฑ์สามชนิด คือ ออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3 โดยสเปกตรากายแสงแสดงดังในรูป 3.9 , 3.10 และ 3.11 ตามลำดับ

### 3.5.3 ค่าการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อน

หลังจากที่ผู้วิจัยทำการสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงของสารทั้งสี่ชนิดด้วยตาเปล่าแล้วจึงนำสารออกซิม 1, อิมิน 2 และอิมิน 3 มาศึกษาผลการเลือกจำเพาะกับไอออนของโลหะ 18 ชนิดโดยวัดในอัตราส่วนความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์คือ 10 ไมโครโมลาร์ต่อความเข้มข้นของไอออนของโลหะ 100 ไมโครโมลาร์ และวัดการให้สัญญาณเมื่อสารทั้งสามชนิดเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะด้วยสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ ได้ผลการทดลองดังรูป 3.12, 3.13 และ 3.14 ตามลำดับ โดยใช้แสงกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 285, 285 และ 285 นาโนเมตรตามลำดับ โดยค่าที่เลือกใช้มาจากค่าความยาวคลื่นที่สารชนิดนั้นดูดกลืนแสงสูงที่สุด

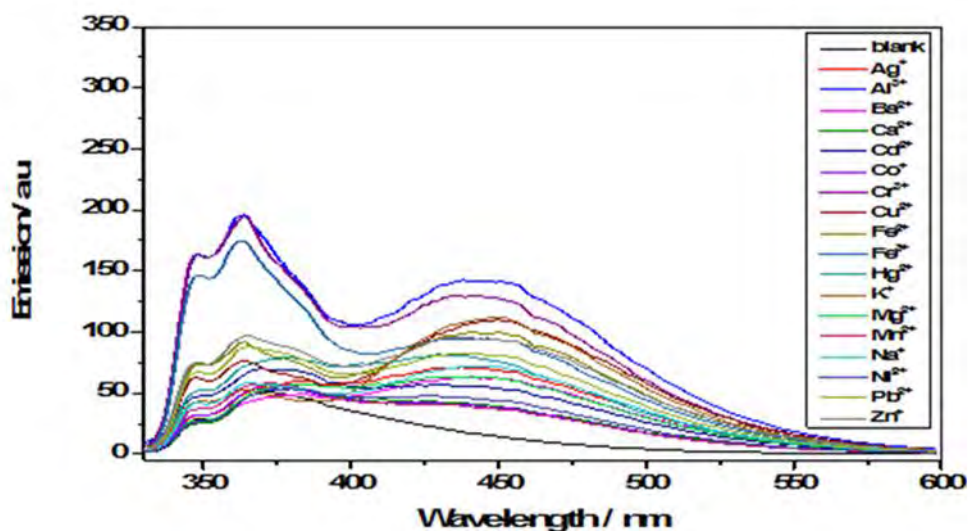


รูปที่ 3.9 แสดงสเปกตรากการคายแสงของสารออกซิม 1 ที่เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะ 18 ชนิด

โดยสารออกซิม 1 [10  $\mu\text{M}$ ] ไอออนของโลหะ 18 ชนิด [100  $\mu\text{M}$ ]

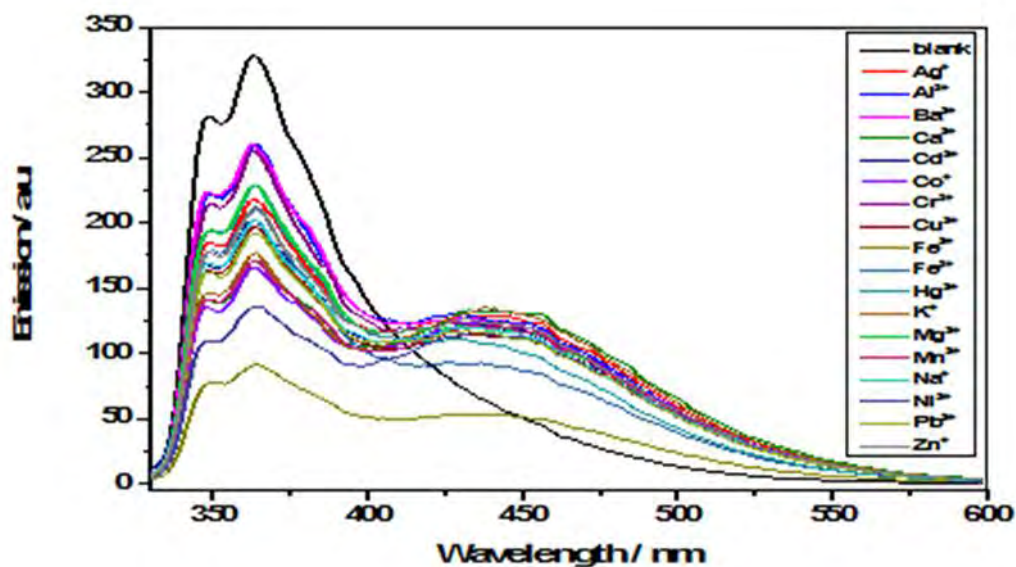
จากสเปกตรัมการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนของสารออกซิม 1 กับโลหะ 18 ชนิดพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ให้สัญญาณเปลี่ยนแปลงไปจากสารออกซิม 1 โดยมีทั้งสัญญาณที่เพิ่มขึ้นและลดลง แต่มีการเปลี่ยนแปลงที่มีนัยยะ โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่ให้สัญญาณเพิ่มขึ้นสูงที่สุดคือ สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารออกซิม 1 กับแคดเมียม(II) โดยที่ความยาวคลื่น 379 นาโนเมตร มีค่า  $I/I_0$  เท่ากับ 1.26 และสารประกอบเชิงซ้อนที่ให้สัญญาณต่ำลงมากที่สุดคือ

สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารออกซิม 1 กับเหล็ก(II) โดยโดยมีค่า  $I_0/I$  เท่ากับ 1.20 สอดคล้องกับผลที่ได้จากตาเปล่าในภาพถ่ายที่ 3.2



รูปที่ 3.10 แสดงสเปกตรารายแสงของสารอิมิน 2 ที่เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะ 18 ชนิด โดยสารอิมิน 2 [ $10 \mu\text{M}$ ] ไอออนของโลหะ 18 ชนิด [ $100 \mu\text{M}$ ]

จากสเปกตรัมการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนของสารอิมิน 2 กับโลหะ 18 ชนิด พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนให้สัญญาณเพิ่มเมื่อเปรียบเทียบกับสารอิมิน 2 โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่ให้สัญญาณเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนคือ โดยที่ความยาวคลื่น 373 นาโนเมตร สัญญาณของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 2 กับโครเมียมมีค่า  $I/I_0$  เท่ากับ 3.93 สัญญาณของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 2 อะลูมิเนียม มีค่า  $I/I_0$  เท่ากับ 3.74 และสัญญาณของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 2 กับเหล็ก(III) มีค่า  $I/I_0$  เท่ากับ 3.70 สอดคล้องกับผลที่ได้จากตาเปล่าในภาพถ่ายที่ 3.3



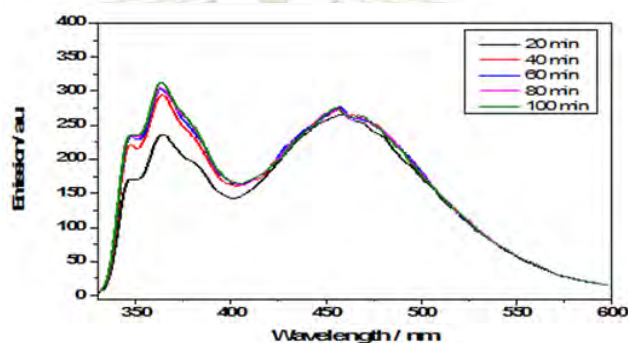
รูปที่ 3.11 แสดงสเปกตรากายแสงของสารอิมิน 3 ที่เกิดสารเชิงซ้อนของโลหะ 18 ชนิด โดยสารอิมิน 3 [10  $\mu\text{M}$ ] ไอออนของโลหะ 18 ชนิด [100  $\mu\text{M}$ ]

จากสเปกตรัมการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนของสารอิมิน 3 กับโลหะ 18 ชนิด พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ให้สัญญาณเปลี่ยนแปลงไปจากสารอิมิน 3 ทั้งหมดให้สัญญาณลดลง โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่ให้สัญญาณลดลงต่ำที่สุดที่ความยาวคลื่น 328 นาโนเมตร คือ สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 3 กับนิกเกิล(II) โดยโดยมีค่า  $I_0/I$  เท่ากับ 3.62 สอดคล้องกับผลที่ได้จากตาเปล่าในภาพถ่ายที่ 3.4

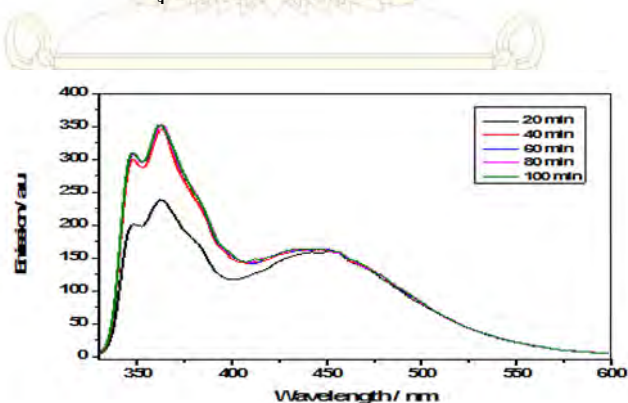
จากการวิเคราะห์ด้วยสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ พบว่าสารอิมิน 2 ให้สัญญาณการคายแสงเมื่อเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทั้ง 18 ชนิด ความเข้มสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวควบคุม ผู้วิจัยจึงนำสารอิมิน 2 ไปวิเคราะห์ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนต่อไป

### 3.5.4 ค่าการคายแสงของสารเมื่อตามเวลา

เนื่องจากตัวตรวจวัดทางเคมีโดยการเรืองแสงที่ดีควรมีความเสถียรเมื่อเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะเมื่อเวลาผ่านไป เพื่อวิเคราะห์ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อเวลาผ่านไป ผู้วิจัยจึงวัดสัญญาณการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 2 กับโครเมียม(III) อะลูมิเนียมไอออน และเหล็ก(III) โดยใช้อัตราส่วนความเข้มข้น 50 ไมโครโมลาร์ ต่อ 500 ไมโครโมลาร์ โดยวัดสัญญาณการคายแสงของสารดังกล่าวทุก 20 นาทีเป็นเวลาทั้งสิ้น 100 นาที ดังแสดงในรูปที่ 3.12 3.13 และ 3.14

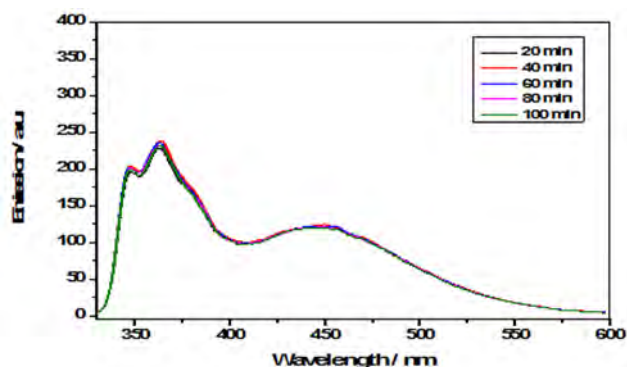


รูปที่ 3.12 แสดงสเปกตรากการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 2 กับโครเมียม(III) ทุก 20 นาทีเป็นเวลาทั้งสิ้น 100 นาที



รูปที่ 3.13 แสดงสเปกตรากการคายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 2 กับอะลูมิเนียม ไอออน ทุก 20 นาทีเป็นเวลาทั้งสิ้น 100 นาที

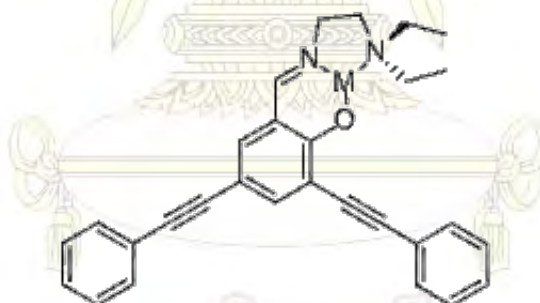
โดยสารอิมิน 2 กับโครเมียม(III) และสารอิมิน 2 กับอะลูมิเนียมไอออน จะมีค่าความเข้มของสัญญาณคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 40 นาที



รูปที่ 3.14 แสดงสเปกตรากายแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอิมิน 2 กับ เหล็ก(III) ทุก 20 นาทีเป็นเวลาทั้งสิ้น 100 นาที

โดยสารอิมิน 2 กับ เหล็ก(III) จะมีการคายแสงคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 20 นาที

ผู้วิจัยคาดว่า โมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างอิมิน 2 กับ ไอออนของ โลหะ มีโครงสร้างดัง  
รูปที่ 3.15

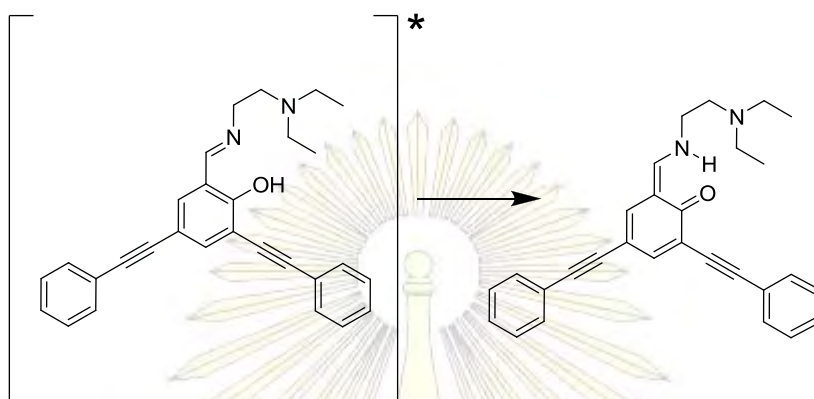


รูปที่ 3.15 แสดงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างอิมิน 2 กับโลหะ

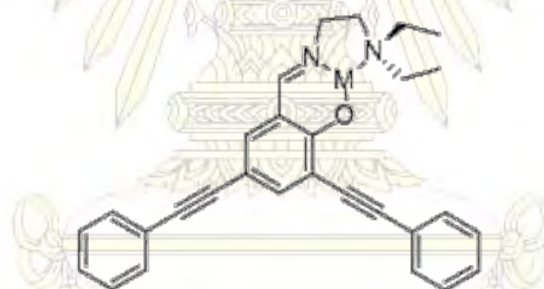
ผู้วิจัยคาดว่าปรากฏการณ์การคายแสงของสารเชิงซ้อนสามารถอธิบายได้ด้วย 2 ปรากฏการณ์คือ การเกิด Photo-induce proton transfer โดยสารเกิดการถ่ายโอนโปรตอนจาก อะตอมออกซิเจนที่ตำแหน่งไฮดรอกซิลมายังอะตอมไนโตรเจนตำแหน่งอิมิน ทำให้สารสูญเสีย ระบบคอนจูเกต สารจึงให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่มีความเข้มต่ำ ซึ่งการเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะ จะทำให้ระบบคอนจูเกตของสารประกอบเชิงซ้อนมีลักษณะเหมือนในสภาวะพื้น โดยกลไกของการ



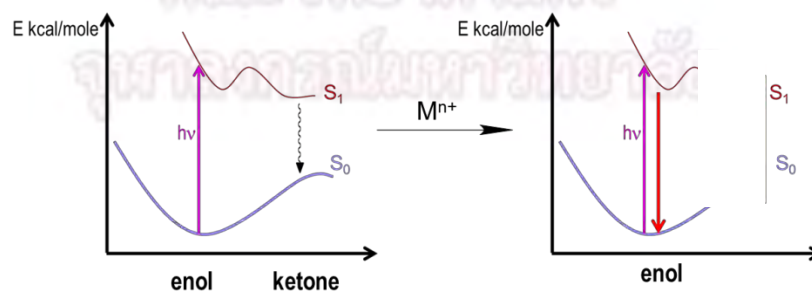
เกิด Photo-Induce Proton Transfer แสดงดังรูปที่ 3.16 และ เมื่อมีโลหะมาเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ดังรูป 3.17 จะไม่เหลือโปรตอนสำหรับการถ่ายโอน สัญญาณการเรืองแสงจึงกลับคืนมา



รูปที่ 3.16 แสดงกลไกการถ่ายโอน โปรตอนของสารอิมิน 2

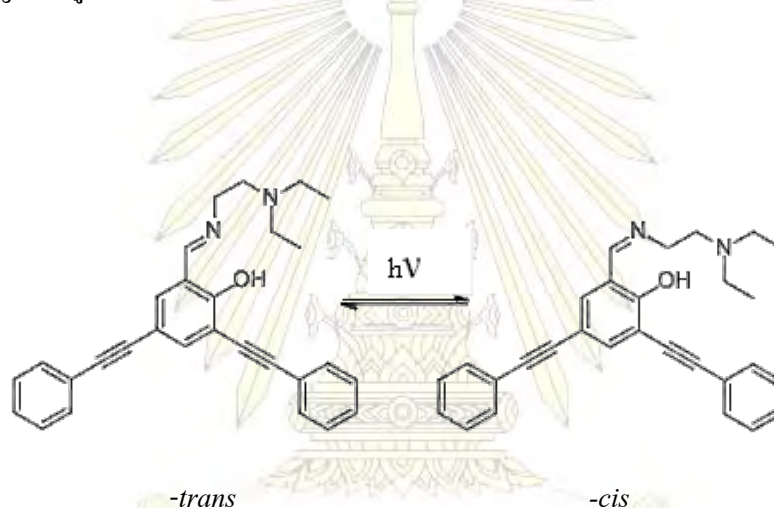


รูปที่ 3.17 แสดงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างอิมิน 2 กับโลหะ

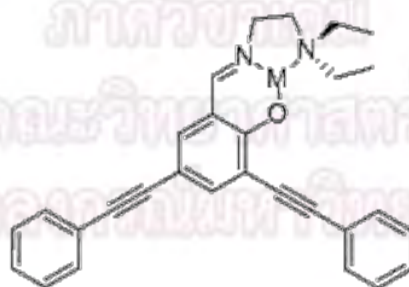


แผนภาพ 3.6 แผนภาพพลังงานของสารอิมิน 2 เมื่อมีการถ่ายโอน โปรตอน

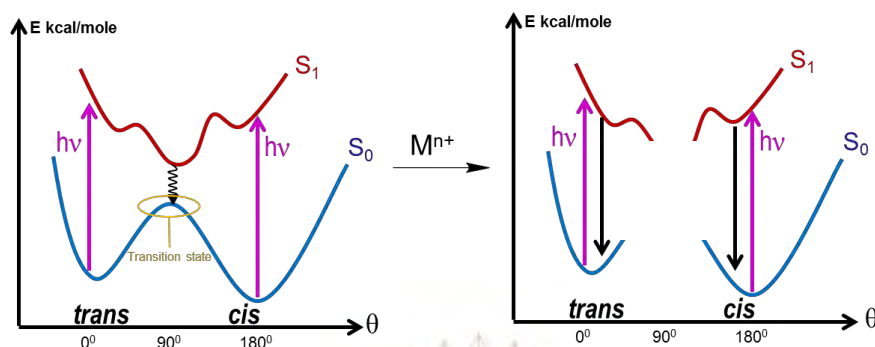
หรือปรากฏการณ์ที่ 2 ที่สามารถทำให้สารอิมิน **2** ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่มีความเข้มต่ำคือ การเกิด Imine isomerization โดยเกิดจากการที่สารอิมิน **2** เกิดการกระตุ้นโมเลกุลไปยังสภาวะกระตุ้น ( $S_1$ ) โมเลกุลจะคายพลังงานตกกลับลงมาที่สภาวะทรานซิชันก่อนที่จะคายพลังงานเพื่อกลับไปยังสถานะพื้น ( $S_0$ ) ของคอนฟอร์เมชัน *cis*- และ *trans*- ต่อไปทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ของสารมีความเข้มต่ำ ดังรูป 3.18 แต่เมื่อสารอยู่ในโครงสร้างที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะ สารจะมีโครงสร้างเพียงคอนฟอร์เมชันเดียวดังรูป 3.19 ทำให้โมเลกุลเมื่อถูกกระตุ้น ( $S_1$ ) ไปยังสภาวะกระตุ้นและตกกลับลงมาคายพลังงานมายังสถานะพื้น ( $S_0$ ) โดยไม่ผ่านสภาวะทรานซิชัน สารจึงให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ กลไกการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันของสารอิมิน **2** เป็นดังรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 แสดงกลไกการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชัน *cis*- และ *trans*- ของสารอิมิน **2**



รูปที่ 3.19 แสดงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนระหว่างอิมิน **2** กับโลหะ



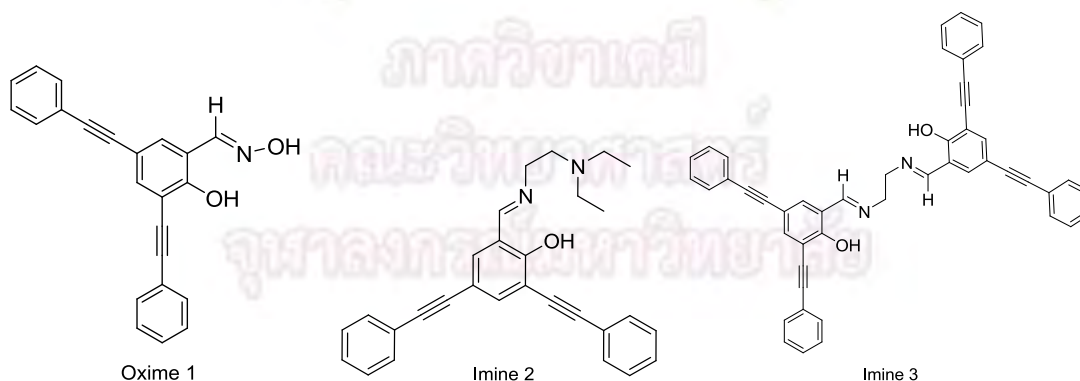
แผนภาพที่ 3.7 แสดงระดับพลังงานของการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชัน *cis*- และ *trans*- ของสารอิมิน 2



## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ได้สังเคราะห์สาร 3 ชนิดคือ สารออกซิม 1, สารอิมิน 2 และสารอิมิน 3 เพื่อนำมาศึกษาคุณสมบัติทางแสง สารผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว, ของเหลวสีเหลืองเข้ม และของแข็งสีเหลืองอ่อนตามลำดับ โดยสารออกซิม 1 และสารอิมิน 2 มีร้อยละผลได้คือ 52 และ 87 เปอร์เซ็นต์ พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  และวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่าสารออกซิม 1 มีค่าการดูดกลืนแสงและการคายแสงสูงที่สุดที่ความยาวคลื่น 285 และ 379 นาโนเมตร ส่วนสารอิมิน 2 มีค่าการดูดกลืนแสงและการคายแสงสูงที่สุดที่ความยาวคลื่น 285 และ 373 นาโนเมตร และสารอิมิน 3 มีค่าการดูดกลืนแสงและการคายแสงสูงที่สุดที่ความยาวคลื่น 285 และ 328 นาโนเมตร ซึ่งสารอิมิน 3 ยังอยู่ในขั้นตอนทำให้บริสุทธิ์ต่อไป จากนั้นได้นำสารทั้ง 3 ชนิดมาศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณการคายแสงเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะจำนวน 18 ชนิด พบว่าสารอิมิน 2 มีความเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณการคายแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 373 นาโนเมตร โดยให้ค่า  $I/I_0$  สูงที่สุดคือ 3.93 ซึ่งเป็นสัญญาณความเข้มที่เกิดจากสารประกอบอิมิน 2 กับ โครเมียม(III)



รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างสารออกซิม 1, อิมิน 2 และ อิมิน 3

## เอกสารอ้างอิง

1. Uwe, H.F., "Poly(phenyleneethylene)s", *Macromol*, **2009**, 772–805.
2. Zhang, X.; Ren, X.; Xu, Q.; Loh, K.P.; Chen, Z., "One- and Two-Photon Turn-On Fluorescent Probe for Cysteine and Homocysteine with Large Emission Shift", *Org. Lett.*, **2009**, 1257-1260.
3. Jo, J.; Lee, D., "Turn-On Fluorescence Detection of Cyanide in Water: Activation of Latent Fluorophores Through Remote Hydrogen Bonds That Mimic Peptide  $\beta$ -Turn Motif", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 16283–16291.
4. Khumsri, A., "Cyanide Fluorescent Sensor From Diphenylacetylene Derivative" M.Sc. Thesis, Chulalongkorn University, 2011.
5. Skoog, D.A., "Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectroscopy", *Principles of Instrumental Analysis*, **1985**, 225-244.
6. Lakowicz, J.R., "Introduction to Fluorescence.", *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **2006**, 1-25.
7. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N., "A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines.", *Tetrahedron Letters*. **1975**, 4467–4470.
8. Li, C.; Zhou, C.; Zheng, H.; Yin, X.; Zuo, Z.; Liu, H.; Li, Y., "Synthesis of a Novel Poly(*para*-phenylene ethynylene) for Highly Selective and Sensitive Sensing Mercury(II) Ions.", *Polymer Chemistry*. **2007**, 1998-2007.
9. Pourghaz, Y.; Dongare, P.; Thompson, D.W.; Zhao, Y., "Click functionalized poly(*p*-phenylene ethynylene)s as highly selective and sensitive fluorescence turn-on chemosensors for  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ". *Chem. Commun.* **2011**, 11014-11016.
10. He, G.; Yan, N.; Yang, J.; Wang, H.; Ding, L.; Yin, S.; Fang, Y., "Pyrene-Containing Conjugated Polymer-Based Fluorescent Films for Highly Sensitive and Selective Sensing of TNT in Aqueous Medium.", *Macromolecules*. **2011**, 4759-4766.
11. Sirilaksanapong, S.; Sukwattanasinitt, M.; Rashatasakhon, P., "1,3,5-Triphenylbenzene fluorophore as a selective  $Cu^{2+}$  sensor in aqueous media.", *Chemical Communication*, **2012**, 293-295

12. Schwaebel, T.; Schäfer, V.; Wenz, J.; Coombs, B.A.; Tolosa, J.; Bunz, U.H.F., "Imine Formation as a Simple Reaction to Construct Copper-Reactive Cruciform Fluorophores.", *J. Org. Chem.* **2013**, 960-965
13. Jung, H.J.; Singh, N.; Jang, D.O., "Highly Fe<sup>3+</sup> selective ratiometric fluorescent probe based on imine-linked benzimidazole.", *Tetrahedron Letters.* **2008**, 2960–2964
14. Li, J.; Meng, J.; Huang, X.; Cheng, Y.; Zhu, C., "A highly selective fluorescent sensor for Hg<sup>2+</sup> based on the water-soluble poly(*p*-phenyleneethynylene).", *Polymer.* **2010**, 3425-3430
15. Saluja, P.; Sharma, H.; Kaur, N.; Singh, N.; Jang, D.O., "Benzimidazole-based imine-linked chemosensor: chromogenic sensor for Mg<sup>2+</sup> and fluorescent sensor for Cr<sup>3+</sup>.", *Tetrahedron.* **2012**, 2289-2293

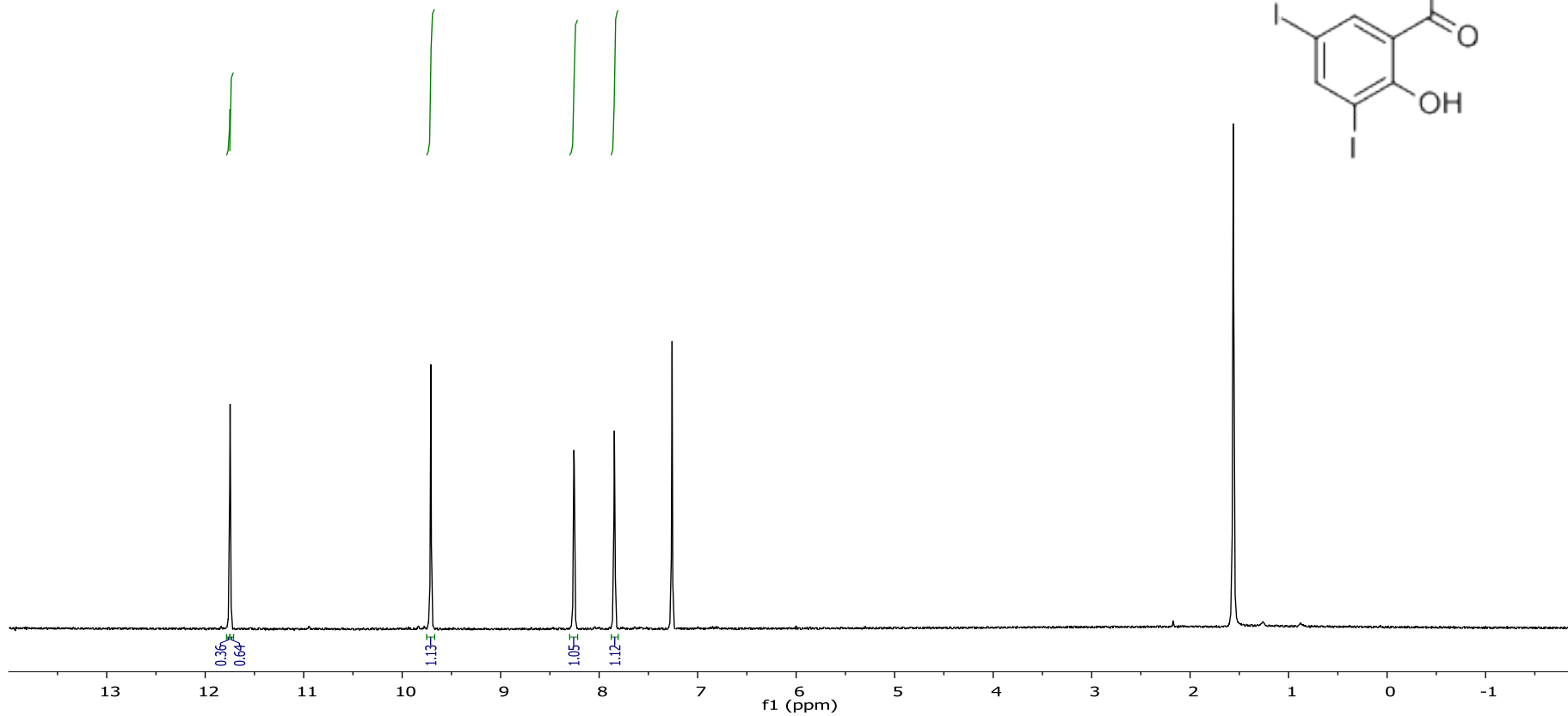




# ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

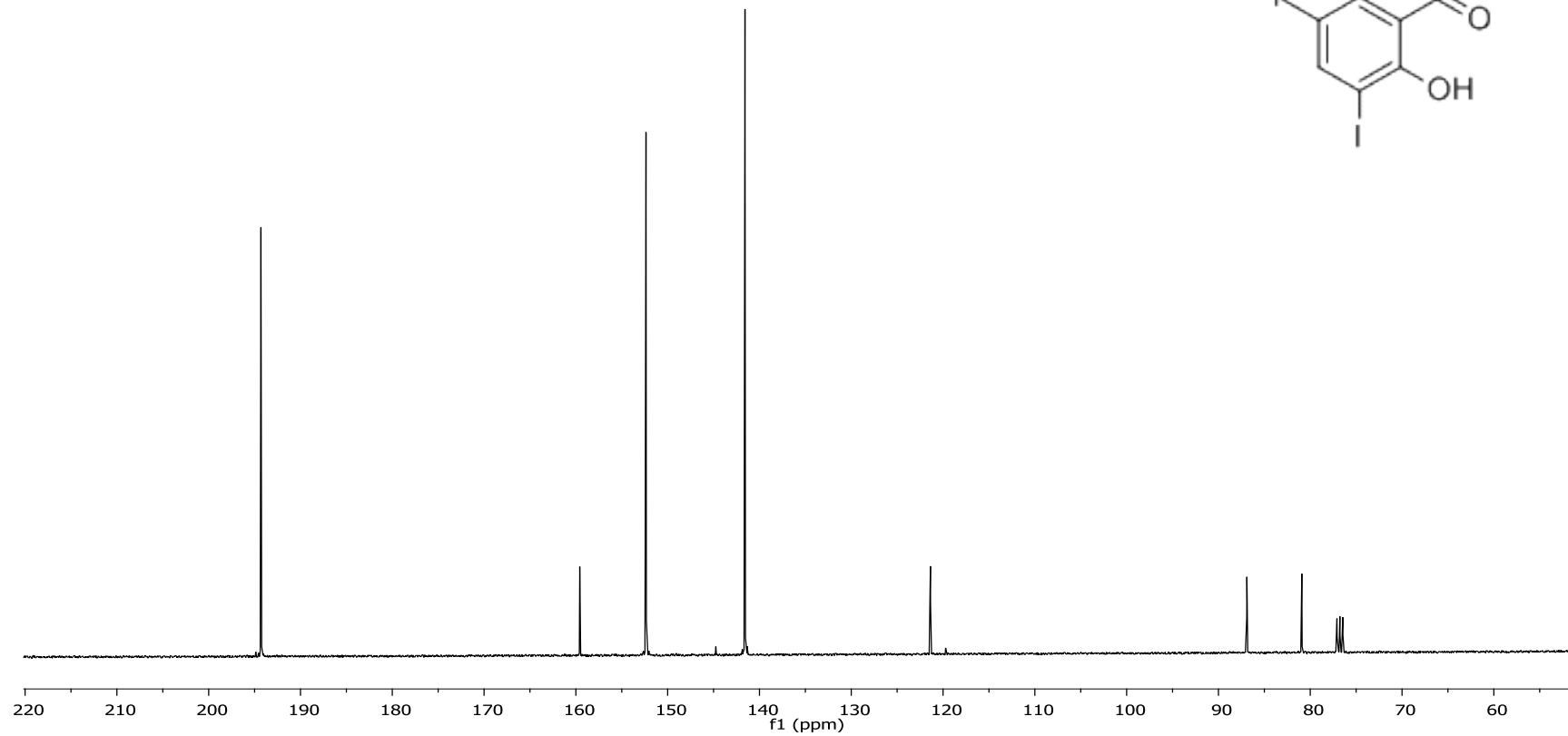
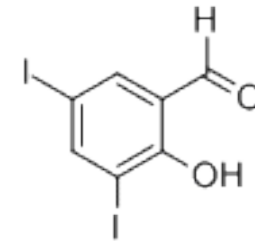
PROTON\_01  
Aum-I-1



รูปที่ ก-1 แสดง <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของสาร 1 ที่สังเคราะห์ได้

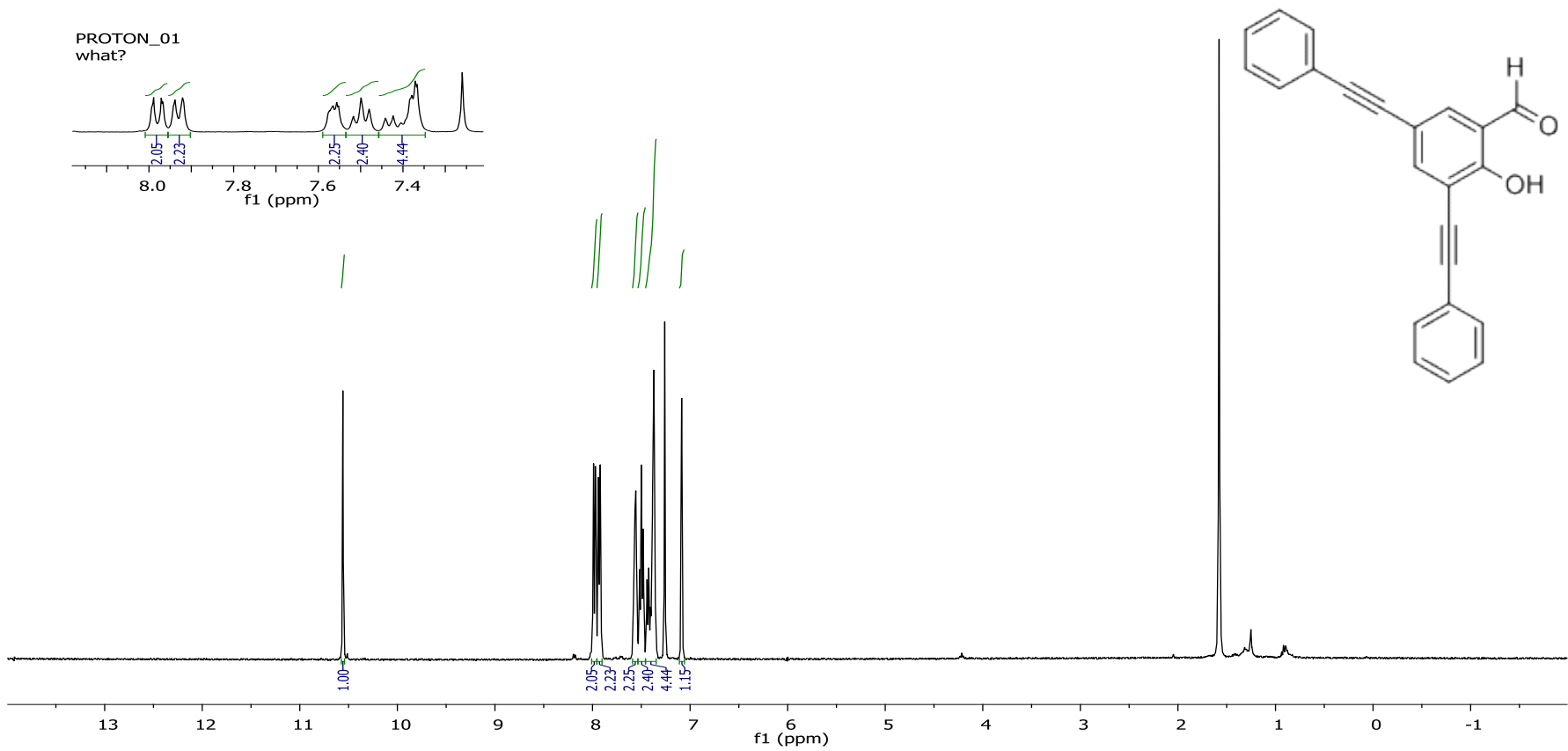


Feb18-2014-ntv002  
Aum May-1-1A  
chula\_carbon256



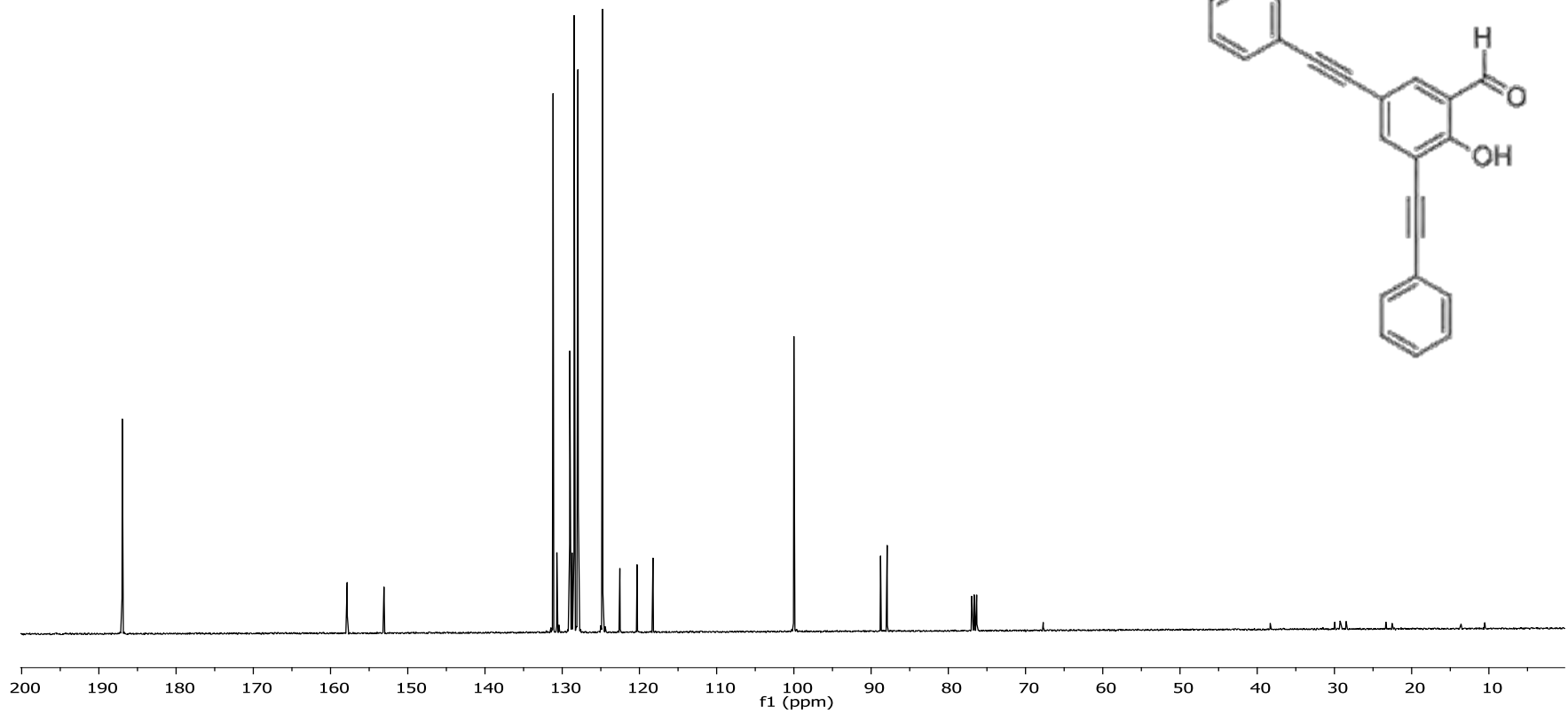
รูปที่ ก-2 แสดง  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกตรัมของสาร 1 ที่สังเคราะห์ได้

PROTON\_01  
what?



รูปที่ ก-3 แสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสาร 2 ที่สังเคราะห์ได้

Feb18-2014-ntv001  
What is this????  
chula\_carbon512



รูปที่ ก-4 แสดง  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกตรัมของสาร 2 ที่สังเคราะห์ได้

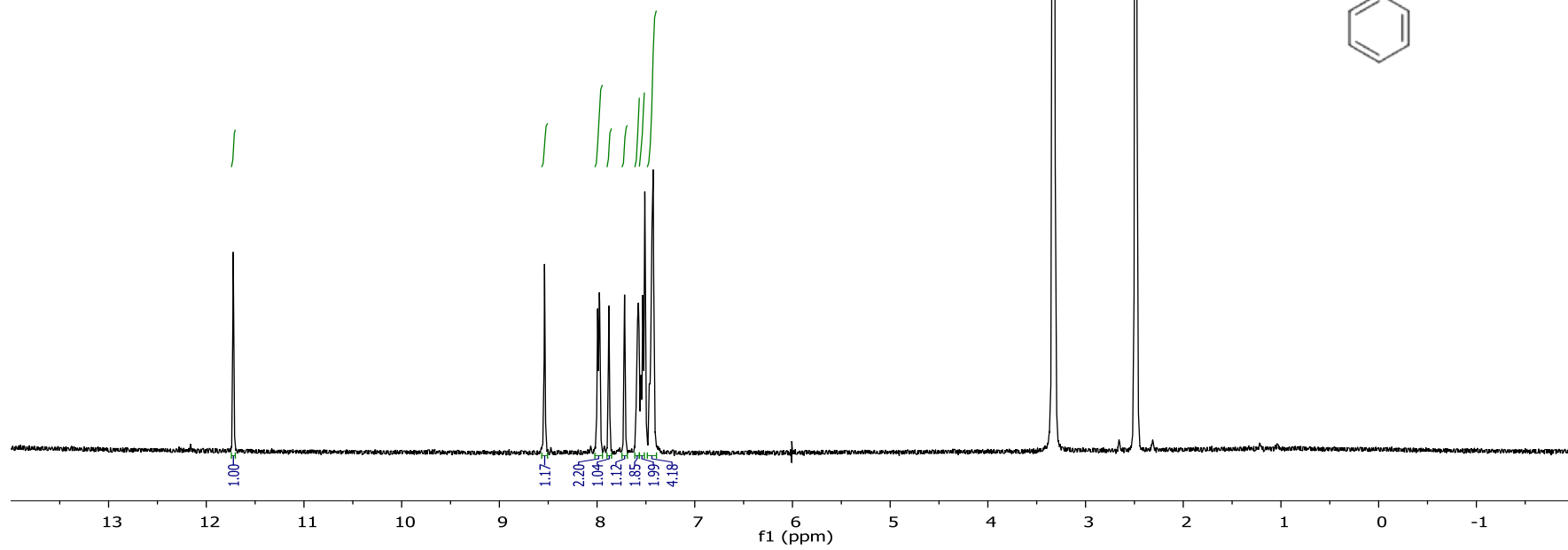
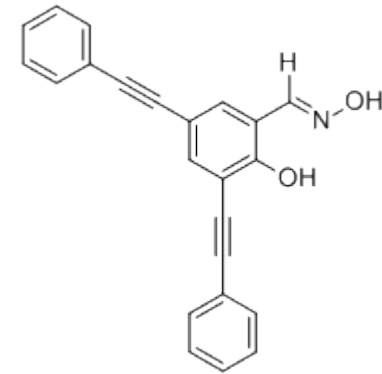
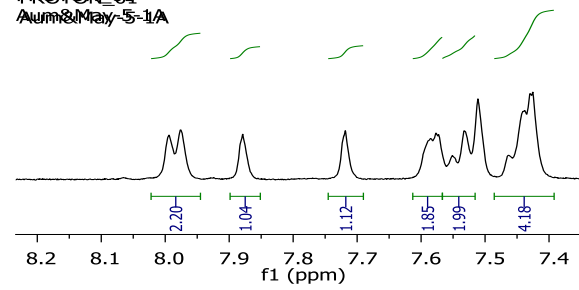
SW-PA-1

2013-09-09-SW-PA-1-2 14 (0.725)

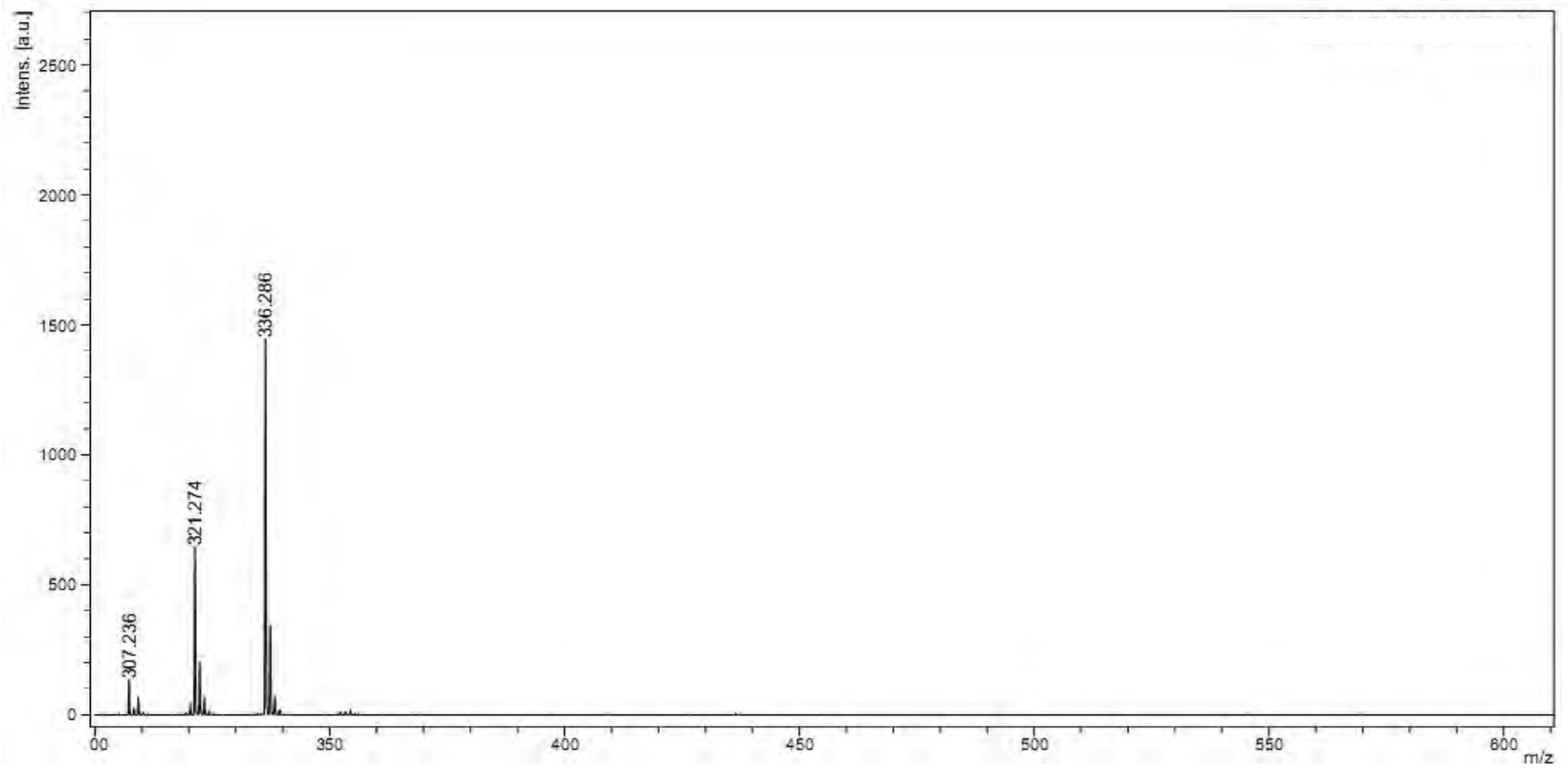


รูปที่ ก-5 แสดงแมสสเปกตรัมของสาร 2

PROTON\_01  
Aum8May-5-1A

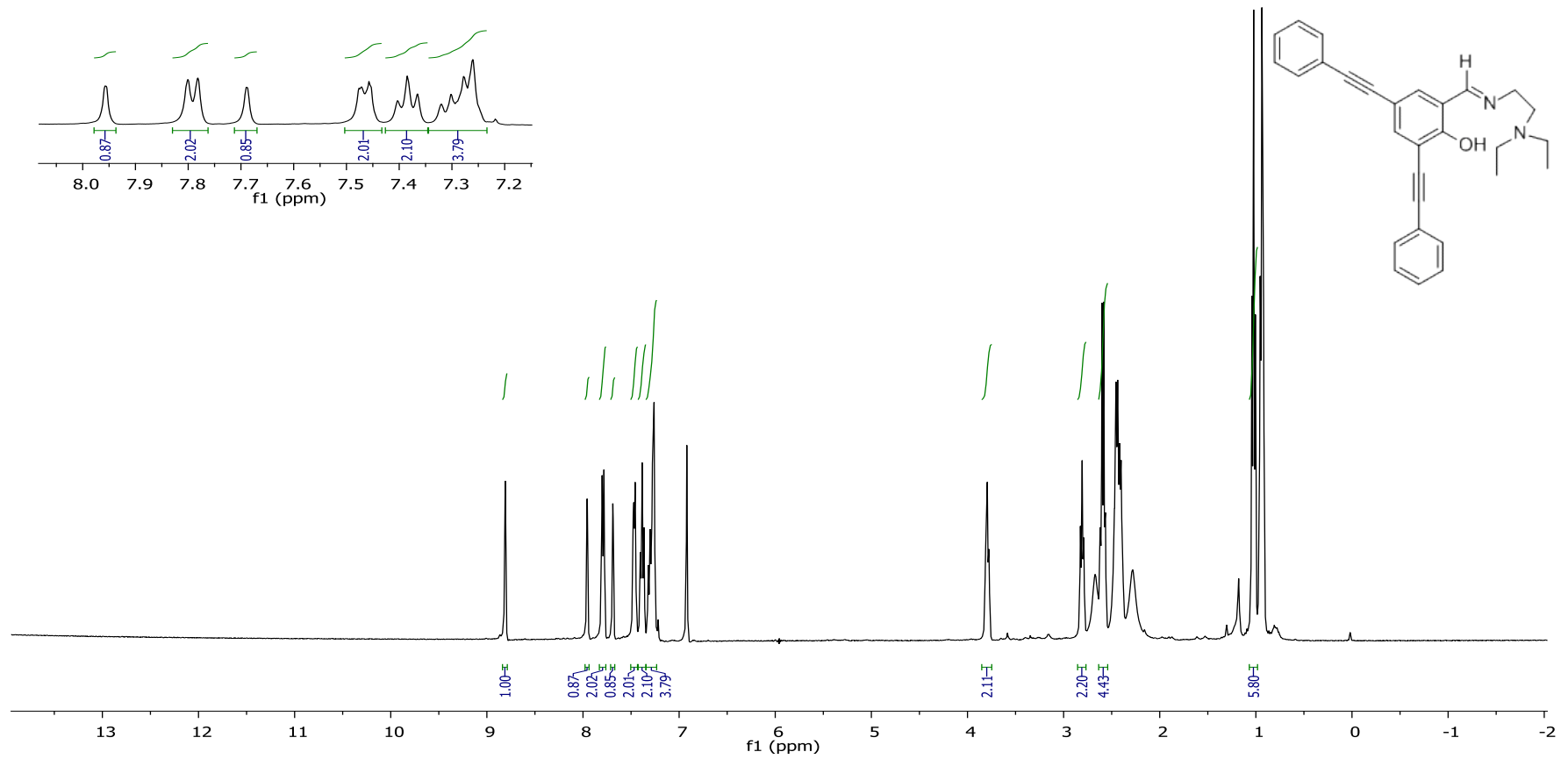


รูปที่ 6- แสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารออกซิม 1 ที่สังเคราะห์ได้



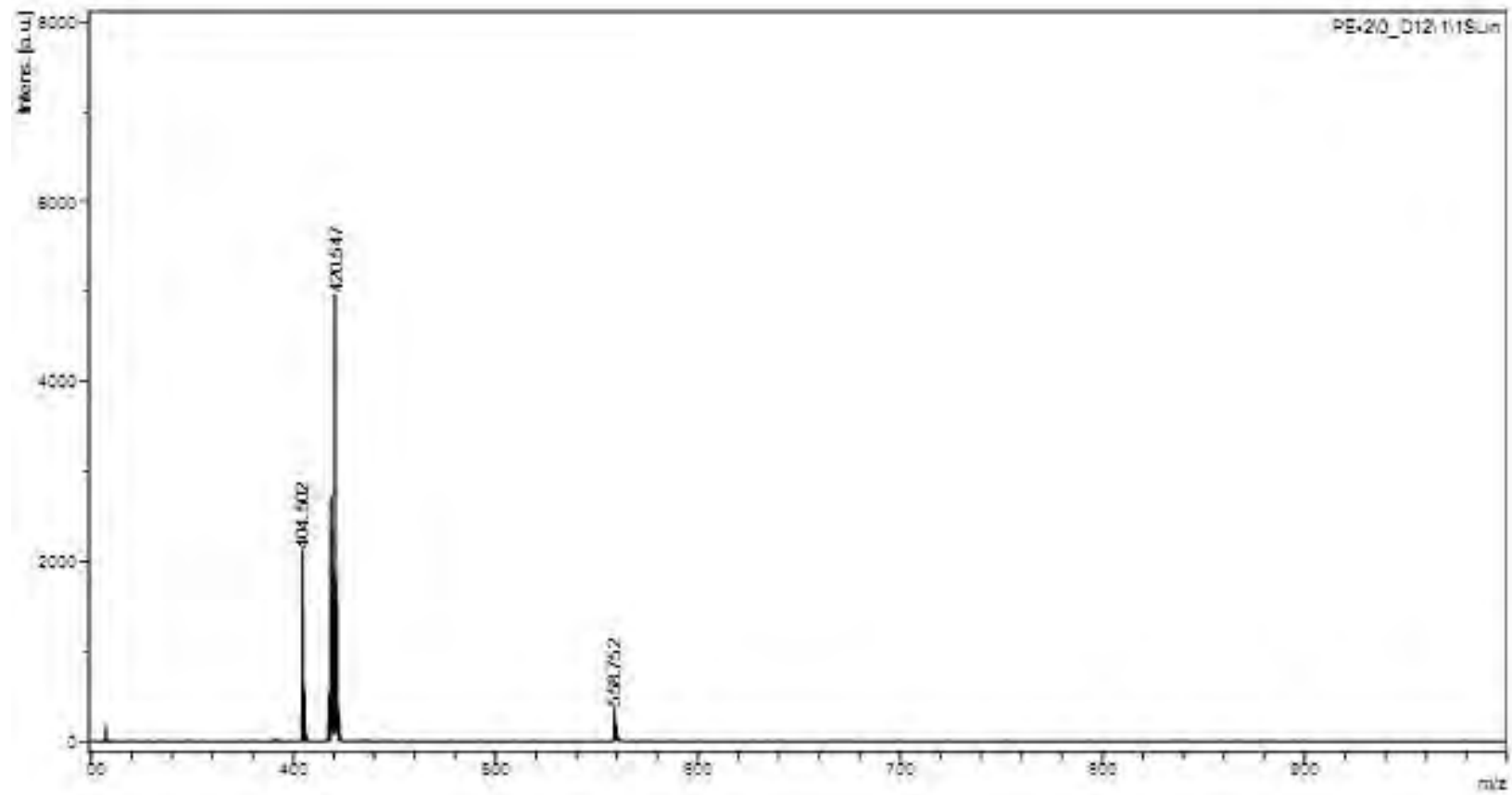
รูปที่ ก-7 แสดงแมสสเปกตรัมของสารออกซิม 1

PR01ON\_01  
Aug 14, 2014  
14:14:11



รูปที่ ๘-๘ แสดง <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของสารอิมิน 2

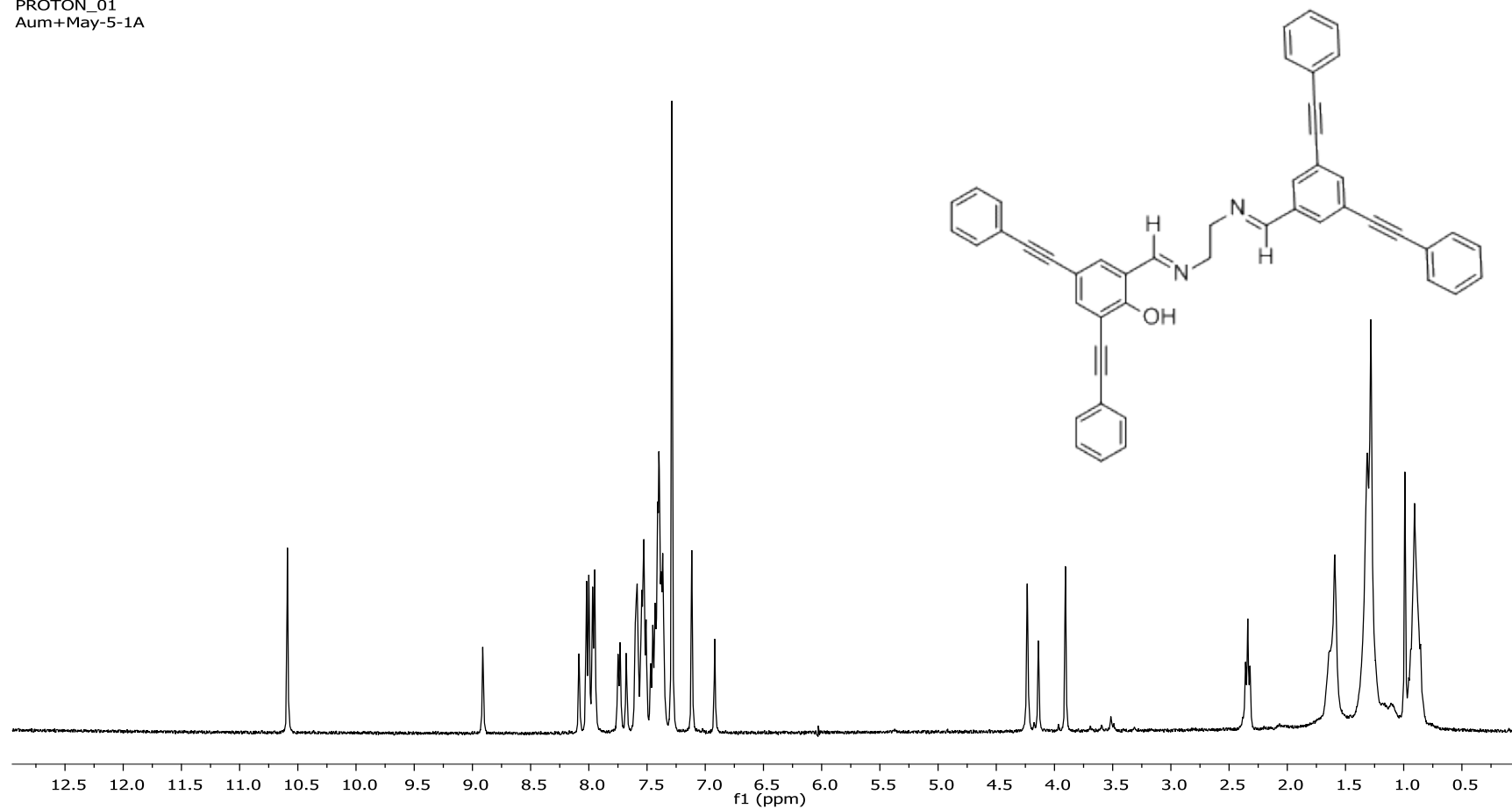
Comment 2



รูปที่ ก-9 แสดงแมสสเปกตรัมของสารอิมิน 2

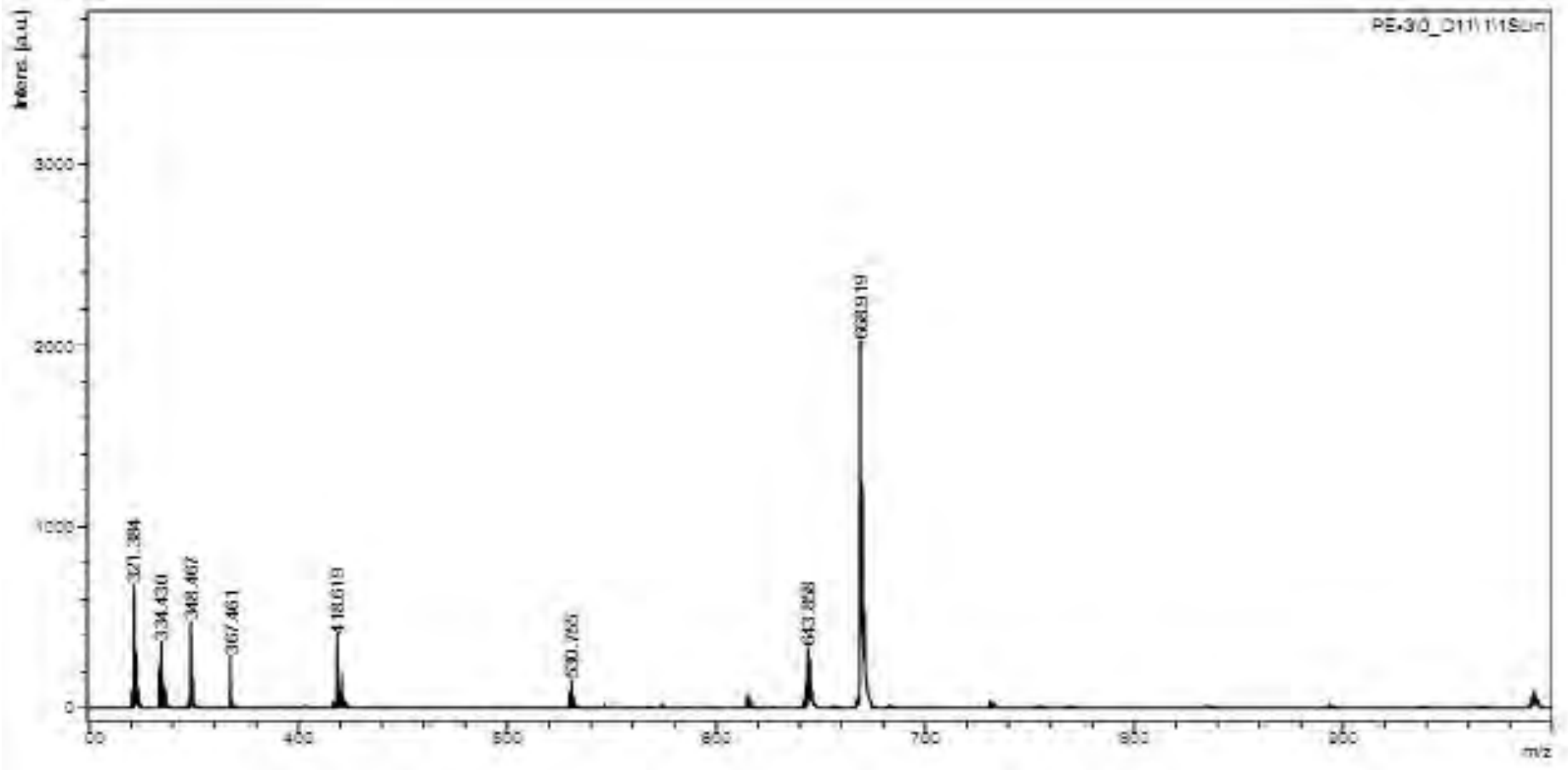


PROTON\_01  
Aum+May-5-1A



รูปที่ ก-10 แสดง <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของสารอิมิน 3

Comment 2



รูปที่ ก-11 แสดงแมสสเปกตรัมของสารอิมิน 3

### ประวัติผู้วิจัย

นางสาวกรกมล ต่อเอกบัณฑิต รหัสประจำตัวนิสิต 533 30511 23 เกิดเมื่อวันที่ 6 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2533 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย สาย สามัญ แผนกวิทย์-คณิต จากโรงเรียนสตรีวิทยา จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2552 เข้า ศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี คือ บ้านเลขที่ 771/6-8 ซอยประชาชื่น22 แขวงวงศ์สว่าง เขตบางซื่อ กรุงเทพมหานคร 10800

นางสาวรัตนภรณ์ แก้วชิงดวง รหัสประจำตัวนิสิต 533 31140 23 เกิดเมื่อวันที่ 18 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2534 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย สาย สามัญ แผนกวิทย์-คณิต จากโรงเรียนศึกษานารี จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2552 เข้า ศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี คือ บ้านเลขที่ 64/63 หมู่บ้านสวนสายสอง ถนนนครปฐม แขวงบางไผ่ เขตบางแค กรุงเทพมหานคร 10160