



โครงการ

## การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การพัฒนาอนุพันธ์ของควิโนลีนเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดและแยกไอออนของโลหะออกจากน้ำเสีย
	Development of derivative of quinoline for detecting and removing metal ion from wastewater
ชื่อนิสิต	นาย ไชยวุฒิ สีชาติ
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2561

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)  
are the senior project authors' files submitted through the faculty.

การพัฒนาอนุพันธ์ของควิโนลีนเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัด

และแยกไอออนของโลหะออกจากน้ำเสีย

Development of derivatives of quinoline for detecting and removing metal ions from  
wastewater

โดย

นาย ไชยวุฒิ สีขาลี

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

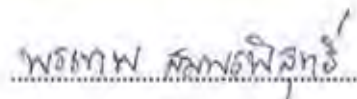
ปีการศึกษา 2561


โครงการ การพัฒนาอนุพันธุ์ของควิโนลีนเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดและแยกไอออนของโลหะออกจากน้ำเสีย

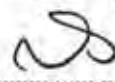
โดย นายไชยวุฒิ สีชาติ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


คณะกรรมการสอบโครงการ

 ..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. พรเทพ สมพรพิสุทธิ)

 ..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธุ์)

 ..... กรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. สونغ เอกสิทธิ์)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วัน ๕ เดือน มีนาคม พ.ศ. ๒๕๖๒





## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจาก ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ชี้แนะแนวทางแก้ไขและพัฒนา ตลอดจนเสียสละเวลาช่วยเหลือต่อ งานวิจัย ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. พรเทพ สมพรพิสุทธิ ประธานกรรมการสอบโครงการ และ ศาสตราจารย์ ดร. สอนง เอกสิทธิ กรรมการสอบโครงการ ที่ให้ความกรุณาให้คำแนะนำ และตรวจสอบแก้ไข รายงานวิจัยฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณนิสิตปริญญาโทและเอกใน MAPS group ที่ให้ความรู้ ชี้แนะวิธีทดลองต่างๆ ในงานวิจัย ตลอดจนสิ่งอำนวยความสะดวกต่างๆในการทำวิจัย

ขอขอบคุณครอบครัวและเพื่อนๆ สำหรับกำลังใจและการแลกเปลี่ยนองค์ความรู้ในการทำวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปี 2560 รวมทั้งภาควิชาเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสถานที่ เครื่องมือ และการสนับสนุนด้านต่างๆ ในการทำวิจัยในครั้งนี้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ง
Abstact	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญรูป	ฅ
บทที่ 1	1
1.1 มूलเหตุจูงใจ	1
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ	2
1.2.1 การเรืองแสงของสาร	2
1.2.2 ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ (Fluorescence sensor)	3
1.2.3 กลไกการเรืองแสงของอนุพันธ์ของควิโนลิน	4
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	14
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	14
บทที่ 2	24
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	24
2.2 สารเคมี	24
2.3 วิธีการสังเคราะห์	25
2.3.1 การสังเคราะห์ QP	25
2.3.2 การสังเคราะห์ QPC	26

2.3.3 การสังเคราะห์ Boc-glycine-Cl	27
2.3.4 การสังเคราะห์ QP-Boc-glycine	27
2.3.5 การสังเคราะห์ 8BQ	28
2.3.6 การสังเคราะห์ QQ	28
2.3.7 การสังเคราะห์ QQC	29
2.3.8 การสังเคราะห์ cell-QPC	30
2.3.9 การสังเคราะห์ cell-QQC	31
2.4 การวิเคราะห์โครงสร้าง	31
2.4.1 $^1\text{H}$ NMR spectroscopy	31
2.4.2 UV-Visible spectroscopy	31
2.4.3 Fluorescence Spectrophotometer	32
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	33
3.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อยืนยันโครงสร้าง	33
3.2 การศึกษาสมบัติการตอบสนองเชิงแสงของ QP ต่อไอออนโลหะ	37
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	42
เอกสารอ้างอิง	43
ประวัติผู้วิจัย	44



## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 รูปโครงสร้างของ (ก) 3QOD และ (ข) N-8-aminoquinolinyl Glycinamid	1
รูปที่ 1.2 แผนภาพอย่างง่ายของการเปลี่ยนระดับพลังงานของโมเลกุลในกระบวนการ	2
รูปที่ 1.3 ตัวอย่างโครงสร้างของสารเรืองแสง (fluorescent species)	4
รูปที่ 1.4 แสดงกลไกของเซ็นเซอร์ที่เกิดกระบวนการ PET	4
รูปที่ 1.5 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ PET ของอนุพันธ์ของควิโนลิน	5
รูปที่ 1.6 การคายแสงของหมู่ให้พลังงาน (donor molecule) และหมู่รับพลังงาน (acceptor molecule)	6
รูปที่ 1.7 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ FRET ของอนุพันธ์ของควิโนลิน	6
รูปที่ 1.8 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ ICT	7
รูปที่ 1.9 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ ICT ของ (ก) อนุพันธ์ของควิโนลินที่มีรีเซปเตอร์เป็นหมู่ ให้อิเล็กตรอนและ (ข) อนุพันธ์ของควิโนลินที่มีรีเซปเตอร์เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน	7
รูปที่ 1.10 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ตัวดูดซับโดยการนำเซลลูโลสทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไดเอมีน	8
รูปที่ 1.11 ปริมาณการดูดซับไอออนแต่ละชนิดของ cell-EDTA ที่ pH =7	9
รูปที่ 1.12 สมการการรีดิวซ์ Cr(VI) กลายเป็น Cr(III)	9
รูปที่ 1.13 เวลาในการรีดิวซ์ Cr(VI) กลายเป็น Cr(III) ที่ pH (a) 1.0, (b) 2.0 และ (c) 3.0	10
รูปที่ 1.14 (A) Langmuir และ (B) Freudlich isotherms สำหรับดูดซับ Cr (VI) โดยมีการเติม โพสโธนิลีนจำนวน(a) 5.0, (b) 10.0 และ (c) 20 % โดยมวล	10
รูปที่ 1.15 กระบวนการสังเคราะห์ QTEPA และการติด QTEPA ลงบนนาโนซิลิกา	11
รูปที่ 1.16 รูปแสดงความเข้มแสงที่ปล่อยออกมาจากไอออนของโลหะ 16 ชนิด	12
รูปที่ 1.17 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PVA / CMC	12

รูปที่ 1.18	รูปแสดงการบวมตัวของไฮโดรเจลที่เกิดจากอัตราส่วนต่างๆระหว่าง PVA กับ CMC	13
รูปที่ 1.19	กราฟแสดงการปริมาณการดูดซับ (ก) Ag(I) ของไฮโดรเจลที่อัตราส่วนต่างๆ และ (ข) โลหะชนิดต่างๆของ P2C1	13
รูปที่ 1.20	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMQP	14
รูปที่ 1.21	fluorescence spectra ของเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดโลหะหนัก	14
รูปที่ 3.1	กระบวนการสังเคราะห์ QP, QPC และ QP-Boc-glycine	33
รูปที่ 3.2	ผล $^1\text{H}$ NMR ของ QP, QPC และ QP-salt	34
รูปที่ 3.3	ผล $^1\text{H}$ ของ Boc-glycine-OH และ Boc-glycine-Cl	35
รูปที่ 3.4	กระบวนการสังเคราะห์ 8BQ และ QQ	36
รูปที่ 3.5	ผล $^1\text{H}$ NMR ของ 8BQ และ QQ	37
รูปที่ 3.6	แสดงผล UV-vis spectra และ สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ของ QP	37
รูปที่ 3.7	แสดงผล UV-vis spectra ของ QP กับโลหะชนิดต่างๆในน้ำ	38
รูปที่ 3.8	สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ QP (20 $\mu\text{M}$ ) ในตัวทำละลายน้ำกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ	39
รูปที่ 3.9	สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ QP (20 $\mu\text{M}$ ) ในตัวทำละลายน้ำกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ (100 $\mu\text{M}$ ) และบัฟเฟอร์ฟอสเฟต 20 mM (pH 7.1) กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 nm	40
รูปที่ 3.10	อัตราส่วนการขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ( $I/I_0$ ) ของ QP ที่มีต่อ $\text{Zn}^{2+}$ และ $\text{Cd}^{2+}$	40

## คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์

mL	milliliter
mmol	millimole
nm	nanometer
M	molar
$\mu$ M	micromolar
mg	milligram
g	gram
v/v	volume/volume
$^1\text{H}$ NMR	proton nuclear magnetic resonance
$^{13}\text{C}$ NMR	carbon nuclear magnetic resonance
$R_f$	retardation factor
eq.	equivalent
$K_a$	association constant
MHz	megahertz
hr	hour
IR	infrared
$\delta$	chemical shift
J	coupling constant
s	singlet
d	doublet

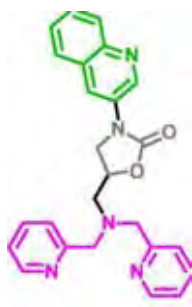
dd	doublet of doublet
t	triplet
T	temperature
RT	room temperature
TLC	thin layer chromatography
UV	ultraviolet
$\lambda$	wavelength
PET	photoinduced electron transfer
ESIPT	Excited state intramolecular proton transfer
QP	N-(pyridine-2-ylmethyl)quinoline-8-amine

## บทที่ 1

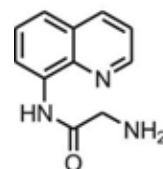
### บทนำ

#### 1.1 มลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันองค์การอนามัยโลกได้กำหนดสารเคมีที่ส่งผลกระทบต่อมนุษย์มากที่สุด 10 ชนิด ซึ่งมีโลหะหนักอยู่ในอันดับถึง 4 ชนิด ได้แก่ อาร์เซนิก แคดเมียม ตะกั่ว พรอท ซึ่งโลหะหนักที่พบในแหล่งน้ำธรรมชาติ หรืออาหารทะเลต่างๆ อาจเข้าสู่ร่างกายแล้วทำให้เกิดโรคอันตรายหลายชนิด เช่น ไอออนของอาร์เซนิก สามารถรบกวนการทำงานทางชีวเคมีของ ดีเอ็นเอ (DNA) และ อาร์เอ็นเอ (RNA) โดยไอออนของสารหนูสามารถจับหมู่ของฟอสเฟตในกรดนิวคลีอิก (nucleic acid) ได้อย่างแน่นหนา อาจทำให้มีการตัดโมเลกุล t-RNA เปลี่ยนรูปร่างของโครงสร้าง (conformation) จนหมดความสามารถในการพากรดอะมิโนไปเกาะรวมกันที่ไรโบโซม (ribosome) ซึ่งอาจก่อการกลายพันธุ์ (mutagen) และก่อมะเร็ง (carcinogen) โดยการตรวจวัดไอออนของโลหะทำได้หลายวิธี เช่น Atomic absorption spectroscopy (AAS) และ Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) เป็นต้น แต่เนื่องจากว่าวิธีเหล่านี้มีข้อเสียคือ เครื่องมือมีราคาที่สูง, ต้องมีการเตรียมตัวอย่างเป็นจำนวนมาก และ จำเป็นต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญในการดำเนินงาน โดยในงานวิจัยนี้จึงสนใจวิธีฟลูออเรสเซนซ์ เนื่องจากว่าง่ายต่อการใช้งาน, มีความจำเพาะสูง และมีราคาถูก และเนื่องจากว่าทางกลุ่มวิจัยได้มีความสนใจในอนุพันธ์ของควิโนลีนเพราะว่าสารในกลุ่มของควิโนลีนสามารถจับกับไอออนโลหะแล้วเกิดการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้ เช่น โครงสร้างดังรูปที่ 1.1 เป็นสารประเภทอนุพันธ์ของควิโนลีนที่มีความสามารถในการเรืองแสงฟลูออเรสเซนส์กับ  $Zn^{2+}$  ได้



(ก)



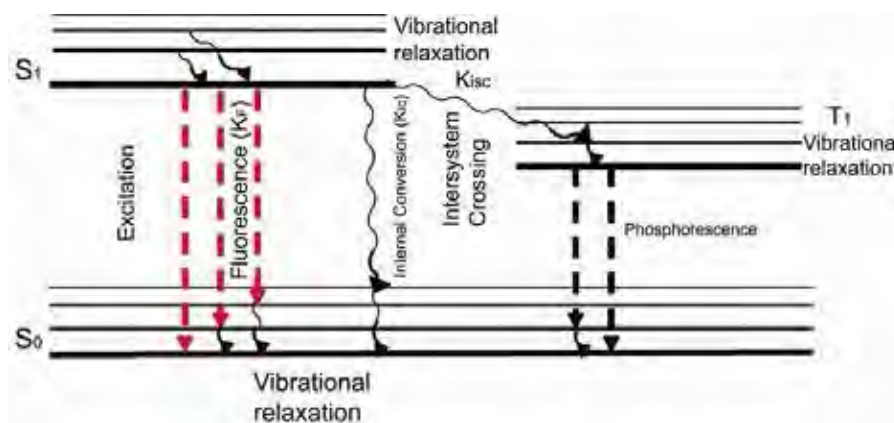
(ข)

รูปที่ 1.1 รูปโครงสร้างของ (ก) 3QOD และ (ข) N-8-aminoquinolinyl Glycinamid

## 1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ

### 1.2.1 การเรืองแสงของสาร

เมื่ออิเล็กตรอนในโมเลกุลที่ระดับพลังงานสถานะพื้น ( $S_0$ ) ได้รับพลังงานคลื่นแสงที่เหมาะสมในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลเป็นผลทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานเพิ่มขึ้นสู่สถานะเร้า ( $S_1$ ) และอยู่ในสถานะเร้านี้เป็นช่วงเวลาสั้นๆ ( $\sim 10^{-8}$  วินาที) ก่อนที่จะคายพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะพื้น (รูปที่ 1.2) โดยพลังงานที่คายออกมาหากอยู่ในรูปของพลังงานแสง เรียกกระบวนการนี้ว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ซึ่งโดยปกติความยาวคลื่นแสงที่โมเลกุลคายพลังงานออกมามีความยาวคลื่นแสงที่ดูดกลืนเข้าไป เนื่องจากโมเลกุลมีกระบวนการผ่อนคลายพลังงานแบบไม่ให้แสง (nonradiative decay) ผ่านการสั่นหรือหมุนของพันธะในโมเลกุลในสถานะกระตุ้นก่อนที่อิเล็กตรอนจะเปลี่ยนระดับพลังงานลงสู่สถานะพื้น นอกจากนี้โมเลกุลสารบางชนิดอาจมีการคายแสงผ่านกระบวนการ phosphorescence ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสปินของอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นที่ทำให้ระดับพลังงานของโมเลกุลเปลี่ยนจาก  $S_1$  ไปเป็น  $T_1$  ก่อนที่จะคายพลังงานแสง ซึ่งการคายแสงโดยกระบวนการ phosphorescence โดยปกติใช้เวลานานกว่าการคายแสงในกระบวนการ fluorescence มาก อย่างไรก็ตามการคายแสงจากทั้ง 2 กระบวนการ ทำให้สารบางชนิดแสดงสมบัติการเรืองแสงได้



รูปที่ 1.2 แผนภาพอย่างง่ายของการเปลี่ยนระดับพลังงานของโมเลกุลในกระบวนการ

การแทรกแซงกระบวนการคายพลังงานแสงของโมเลกุลสาร สามารถทำให้ความเข้มของแสงที่คายออกมาเปลี่ยนแปลงได้ เช่น ก) การถ่ายเทพลังงานแบบ Forster resonance energy transfer (FRET) ระหว่างโมเลกุล จะทำให้ความเข้มแสงของสารที่เป็นตัวให้พลังงาน (energy donor) ลดลงในขณะที่ความเข้มแสงของสารที่เป็นตัวรับพลังงาน (energy acceptor) เพิ่มขึ้น ข) การเคลื่อนที่ย้ายตำแหน่งของอิเล็กตรอนในกระบวนการ

photoinduced electron transfer (PET) หรือ internal charge transfer (ICT) ทำให้ความเข้มของแสงลดลง เนื่องจากพลังงานบางส่วนถูกใช้ไปในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ค) การเคลื่อนที่ย้ายตำแหน่งของโปรตอนใน กระบวนการ excited state induced proton transfer (ESIPT) ทำให้ความเข้มของแสงลดลงเนื่องจาก พลังงานบางส่วนถูกใช้ไปในการเคลื่อนที่ของโปรตอน ง) การเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันของโมเลกุลในสภาวะกระตุ้น ทำให้ความเข้มของแสงลดลงเนื่องจากโมเลกุลต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้นในการกลับสู่สภาวะพื้นทำให้มีการสูญเสีย พลังงานด้วยกลไกอื่นที่ไม่ให้แสงออกมา

### 1.2.2 ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ (Fluorescence sensor)

ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ หน่วยให้สัญญาณ (signal transducer) หรือ ฟลูออโร โฟร์ (fluorophore) และหน่วยตรวจจับ (receptor unit) หรือหน่วยรับรู้ (recognition unit) ซึ่งเป็นหน่วย ตรวจจับที่มีความจำเพาะต่อสารที่น่าสนใจ (analyte) โดยจะเกิดอันตรกิริยากับบริเวณหน่วยรับส่งผลให้เกิดการ เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการเรืองสารของหน่วยให้สัญญาณซึ่งสามารถเป็นไปในลักษณะการเพิ่มหรือลดความเข้มชั้น ของสัญญาณ (turn-on fluorescence และ turn-off fluorescence) หรือเกิดการเปลี่ยนความยาวคลื่นของ สัญญาณการเรืองแสง (ratiometric fluorescence)

Fluorescence species หรือ fluorophores คือ สารอินทรีย์ที่สามารถให้การเรืองแสงได้ ซึ่งส่วนใหญ่ มักได้แก่ สารประกอบอะโรมาติก (aromatic rings) สารประกอบคาร์บอนอะลิไซคลิก (alicyclic carbonyl compounds) และ unsubstituted aromatic hydrocarbons โดยทั่วไปสารประกอบเรืองแสง (fluorophores) ที่ดีควรประกอบด้วยคอนจูเกตของพันธะคู่ที่ยาวหรือมีวงอะโรมาติกมาก ตัวอย่างสารประกอบเรืองแสง แสดงดังรูป ที่ 1.3 คือ ควิโนลีน (quinoline) และ 8-Aminoquinoline



Quinoline

8-aminoquinoline

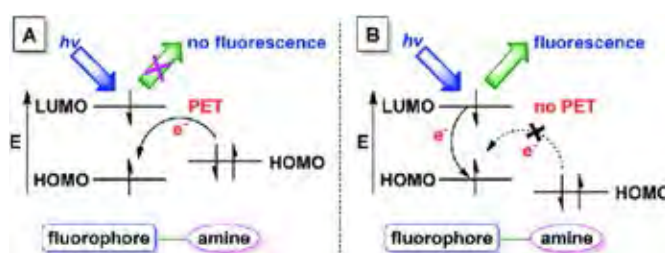
รูปที่ 1.3 ตัวอย่างโครงสร้างของสารเรืองแสง (fluorescent species)

### 1.2.3 กลไกการเรืองแสงของอนุพันธ์ของควิโนลิน

อนุพันธ์ของควิโนลินมีกลไกการเรืองแสงอยู่ 3 กลไก

#### 1.2.3.1 photoinduced electron transfer (PET)

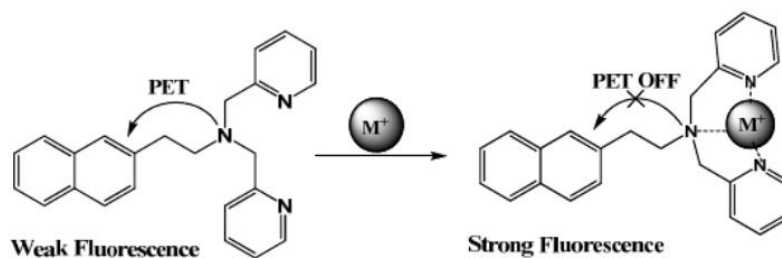
เมื่อฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore : F) ของโมเลกุลดูดกลืนแสงที่ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้นและมีการสั่นภายใน โมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (excited state) จึงทำให้ที่อิเล็กตรอนชั้น HOMO ของฟลูออโรฟอร์มีพลังงานต่ำกว่าอิเล็กตรอนของตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor : D) ส่งผลให้อิเล็กตรอนจาก D ให้อิเล็กตรอนมาที่ชั้น HOMO ของ F ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนจากชั้น LUMO ตกกลับลงมา ไม่ได้จึงทำให้การคายแสงลดลงเกิดเป็น PET ON (fluorescence off) ตรงข้ามกับ PET OFF การคายแสงจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นไปที่ระดับชั้นพลังงานสูงขึ้นไปอิเล็กตรอนที่ชั้น HOMO ของ D มีระดับพลังงานต่ำกว่าของ F จึงไม่สามารถให้อิเล็กตรอนจากชั้น HOMO ของ D ไปที่ HOMO ของ F ได้ หรือเมื่อ D เกิดการจับกับสารที่สนใจ (analyte) ทำให้ D เสถียรขึ้นพลังงานต่ำลง ส่งผลให้อิเล็กตรอนของ F ที่ชั้น LUMO ให้อิเล็กตรอนลงมาที่ HOMO จึงเกิดการคายแสงเพิ่มขึ้น (fluorescence on) ดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 แสดงกลไกของเซ็นเซอร์ที่เกิดกระบวนการ PET

โดยตัวอย่างอนุพันธ์ของควิโนลินดังรูปที่ 1.5 มีฟลูออโรฟอร์เป็นวงอะโรมาติกและมีหมู่ให้อิเล็กตรอนเป็นหมู่เอมีน ก่อนที่อนุพันธ์ของควิโนลินจะจับไอออนของโลหะ หมู่เอมีนจะสามารถให้อิเล็กตรอนจากชั้น HOMO ไปที่ชั้น HOMO ของวงอะโรมาติกได้ทำให้เกิดปรากฏการณ์ PET แต่เมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะแล้วชั้น HOMO ของหมู่เอมีนลดต่ำลงทำให้ไม่เกิดการเกิด PET ได้ จึงเกิดการคายแสงเพิ่มขึ้น (fluorescence on)

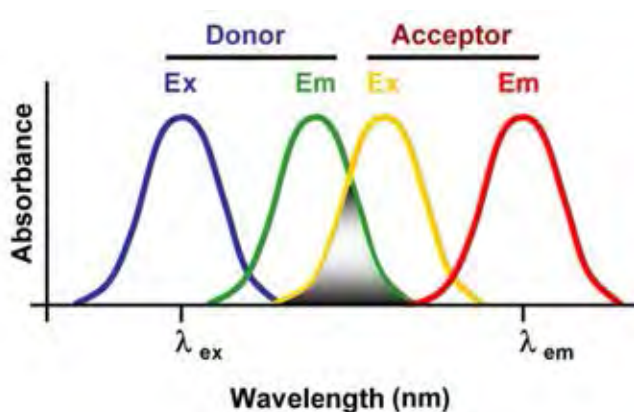




รูปที่ 1.5 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ PET ของอนุพันธ์ของควิโนลิน

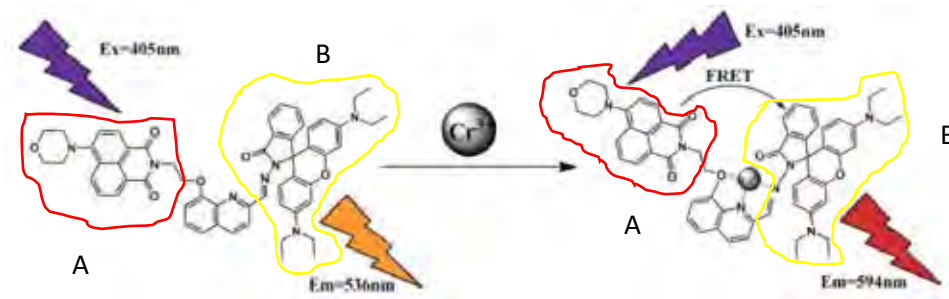
### 1.2.3.2 Forster resonance energy transfer (FRET)

เป็นการถ่ายโอนพลังงานระหว่างฟลูออโรฟอร์สองหมู่ ซึ่งประกอบด้วยหมู่ให้พลังงาน (donor molecule) และหมู่รับพลังงาน (acceptor molecule) เมื่อกระตุ้นโดยให้พลังงานแสงแก่หมู่ให้พลังงาน และเกิดการถ่ายโอนพลังงานไปยังหมู่รับพลังงาน ส่งผลให้เกิดการคายแสงของหมู่รับพลังงานดังรูปที่ 1.6 โดยการถ่ายโอนพลังงานนั้นมีปัจจัยสำคัญในการเกิด FRET คือ ความยาวคลื่นของพลังงานที่ตัวให้พลังงานคายออกมา ( $\lambda_{\text{emission}}$ ) ต้องอยู่ในช่วงเดียวกับความยาวคลื่นของตัวรับพลังงานที่ตัวรับพลังงานจะรับ ( $\lambda_{\text{absorption}}$ ) และยังขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างฟลูออโรฟอร์ทั้งสองคือ ต้องมีระยะห่างอยู่ในช่วง 10-100 นาโนเมตร จึงสามารถเกิดการถ่ายโอนพลังงานได้



รูปที่ 1.6 การคายแสงของหมู่ให้พลังงาน (donor molecule) และหมู่รับพลังงาน (acceptor molecule)

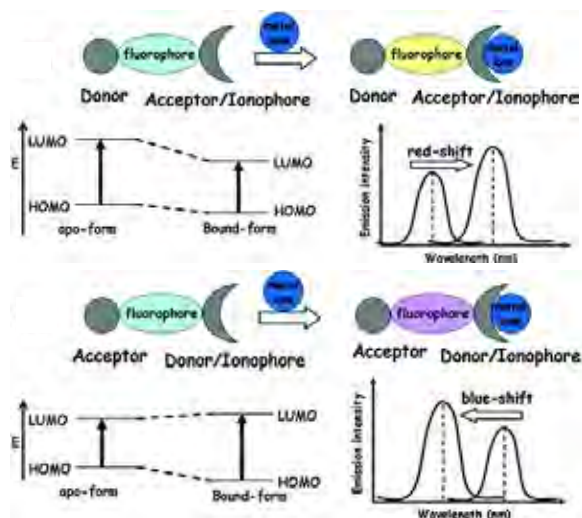
โดยตัวอย่างอนุพันธ์ของควิโนลีนดังรูปที่ 1.7 มีหมู่ให้พลังงานเป็น A และมีหมู่รับพลังงานเป็น B ก่อนที่อนุพันธ์ของควิโนลีนจะจับไอออนของโลหะ A และ B มีระยะห่างมากกว่า 100 nm จึงไม่เกิดกระบวนการ FRET แต่เมื่อมีการจับไอออนของโลหะทำให้ให้ A และ B มีกการขยับเข้าใกล้กันมากขึ้นจึงสามารถเกิดปรากฏการณ์ FRET ได้



รูปที่ 1.7 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ FRET ของอนุพันธ์ของควิโนลีน

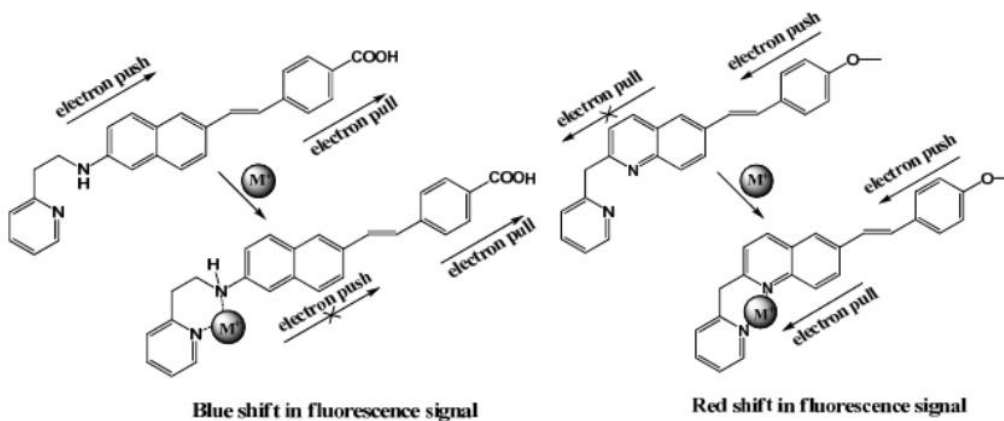
### 1.2.3.3 Internal charge transfer (ICT)

เป็นกระบวนการของโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วยหมู่ให้อิเล็กตรอนและหมู่ดึงอิเล็กตรอน เมื่อเกิดการจับกับเกสต์ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ของประจุในโมเลกุล เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของ stoke shift สเปกตรัม แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ หมู่ให้อิเล็กตรอนเป็นรีเซ็บเตอร์ เมื่อเกิดการจับกับเกสต์ทำให้หมู่ให้อิเล็กตรอนสามารถให้อิเล็กตรอนแก่หมู่ดึงอิเล็กตรอนได้ลดลง ไดโพลโมเมนต์เปลี่ยน ต้องเพิ่มพลังงานในการกระตุ้นสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จึงเคลื่อนไปทางซ้าย (blue shift) และแบบที่หมู่ดึงอิเล็กตรอนเป็นรีเซ็บเตอร์ เมื่อเกิดการจับกับเกสต์ทำให้หมู่ดึงอิเล็กตรอนสามารถรับอิเล็กตรอนจากทั้งหมู่ให้อิเล็กตรอนและเกสต์ได้ ไดโพลโมเมนต์เปลี่ยน พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นจึงลดลง สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จึงเคลื่อนไปทางขวา (red shift) ดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ ICT

โดยตัวอย่างอนุพันธ์ของควิโนลีนดังรูปที่ 1.9 (ก) มีรีเซ็ปเตอร์เป็นหมู่เอมีนซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนเมื่อเกิดการจับกับไอออนของโลหะทำให้หมู่ให้อิเล็กตรอนสามารถให้อิเล็กตรอนแก่หมู่ดึงอิเล็กตรอนได้ลดลงได้โพลโมเมนต์เปลี่ยน ต้องเพิ่มพลังงานในการกระตุ้นสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จึงเคลื่อนไปทางซ้าย (blue shift) และ (ข) มีรีเซ็ปเตอร์เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนเมื่อเกิดการจับกับไอออนของโลหะทำให้หมู่ดึงอิเล็กตรอนสามารถรับอิเล็กตรอนจากทั้งหมู่ดึงอิเล็กตรอนและไอออนของโลหะได้ได้โพลโมเมนต์เปลี่ยนพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นจึงลดลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จึงเคลื่อนไปทางขวา (red shift)



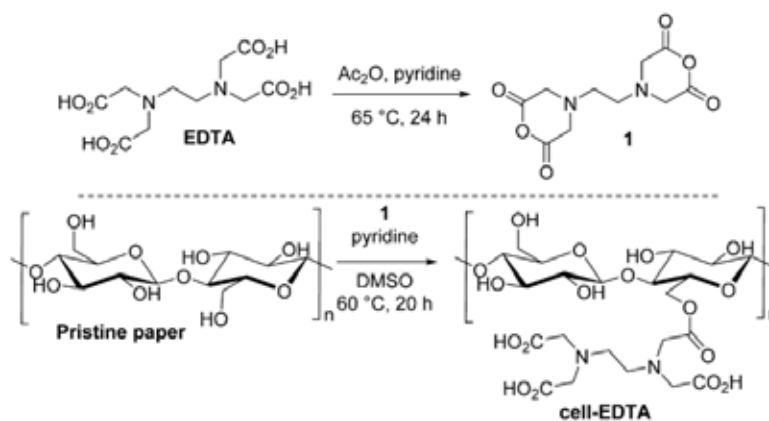
(ก)

(ข)

รูปที่ 1.9 แสดงกลไกการเกิดกระบวนการ ICT ของ (ก) อนุพันธ์ของควิโนลีนที่มีรีเซ็ปเตอร์เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน และ (ข) อนุพันธ์ของควิโนลีนที่มีรีเซ็ปเตอร์เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน

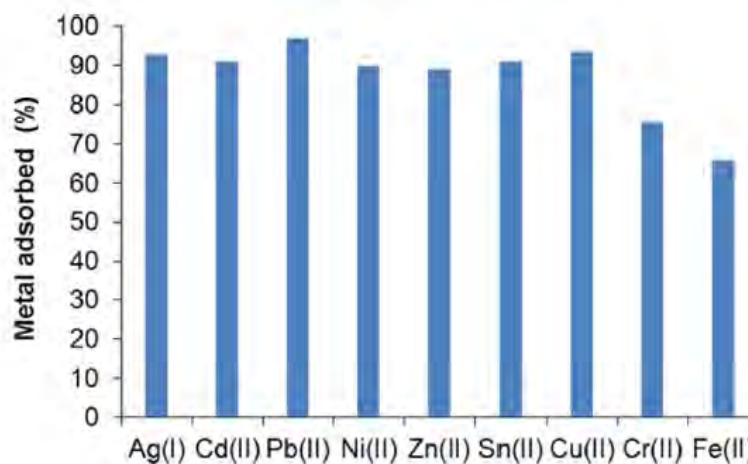
### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ 2017 Martin d'Halluin และคณะ [1] ได้สังเคราะห์ตัวดูดซับที่สามารถดูดซับโลหะหนักในแหล่งน้ำเสียได้โดยการนำเซลลูโลสมาทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไดเอมีน (EDTA) ดังรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.10 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ตัวดูดซับโดยการนำเซลลูโลสทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไดเอมีน

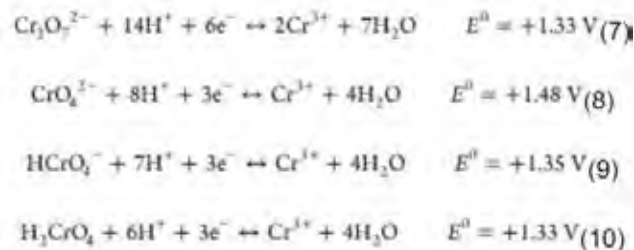
จากการทดลองพบว่าตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดซับ Ag(I), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Sn(II), Cu(II) ได้มากกว่า 90% แต่สามารถดูดซับ Cr(II) และ Fe(II) ได้น้อยกว่า 90% ที่ pH = 7 ดังรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 ปริมาณการดูดซับไอออนแต่ละชนิดของ cell-EDTA ที่ pH = 7

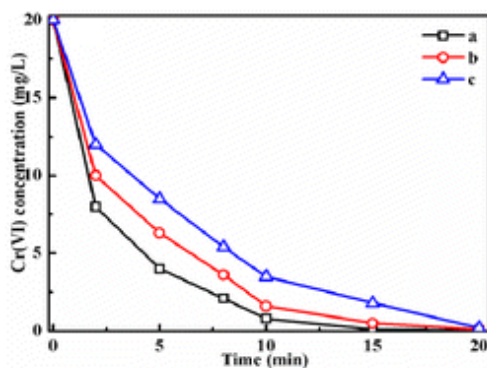
ในปี ค.ศ. 2014 Bin Qiu และคณะ [2] ได้นำเอทิลเซลลูโลสมาปรับแต่งเป็นตัวดูดซับโดยการทำปฏิกิริยากับโพลีอนิลีน (polyaniline) ในสารละลายกรดฟอร์มิกเพื่อทำให้อเอทิลเซลลูโลสสามารถดูดซับ Cr(VI) ลงบนผิว

และสามารถรีดิวซ์ Cr(VI) ไปเป็น Cr(III) ได้ในสภาวะที่เป็นกรดได้ โดยมีสมการการรีดิวซ์ของ Cr(VI) เป็นดังรูปที่ 1.12

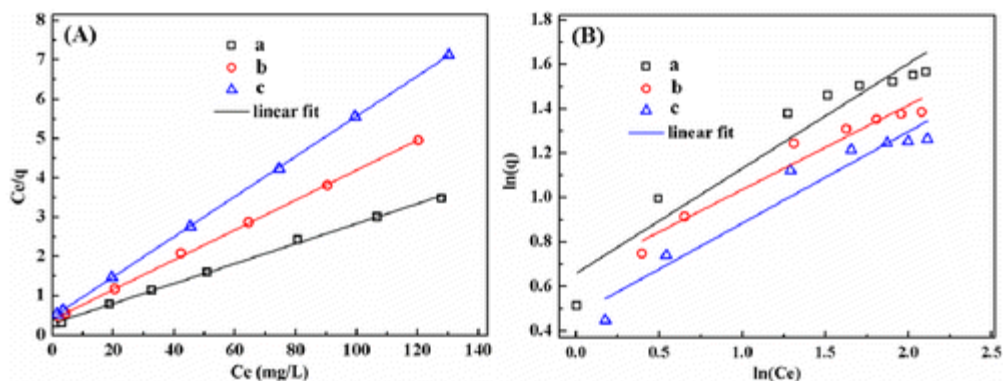


รูปที่ 1.12 สมการการรีดิวซ์ Cr(VI) กลายเป็น Cr(III)

จากการทดลองพบว่าตัวดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นจากการผสมโพไลอะนิลีน 20% โดยมวลกับเอทิลเซลลูโลส สามารถรีดิวซ์ Cr(VI) 20 ppm ได้หมดภายใน 20 นาทีในสารละลาย pH ที่เป็นกรด ดังรูปที่ 1.13 และมีค่าการดูดซับ Cr(III) สูงสุดที่ 38.76 mg/g จากแบบจำลองของแลงก์เมียร์ดังรูปที่ 1.14

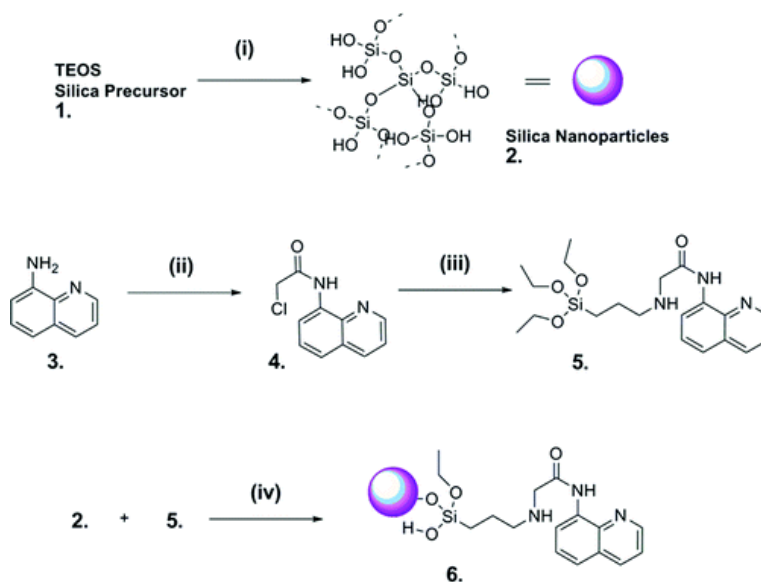


รูปที่ 1.13 เวลาในการรีดิวซ์ Cr(VI) กลายเป็น Cr(III) ที่ pH (a) 1.0, (b) 2.0 และ (c) 3.0



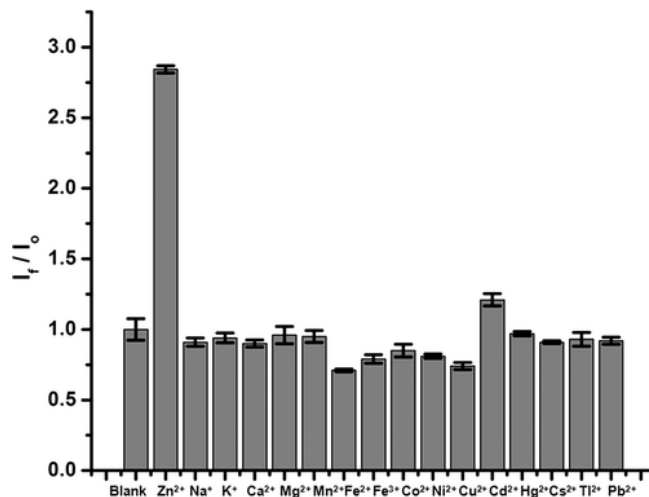
รูปที่ 1.14 (A) Langmuir และ (B) Freundlich isotherms สำหรับดูดซับ Cr (VI) โดยมีการเติมโพลีอะนินีน จำนวน (a) 5.0, (b) 10.0 และ (c) 20 % โดยมวล

ในปี ค.ศ. 2011 Shiva K. Rastogi และคณะ [3] ได้ทำการสังเคราะห์ได้สังเคราะห์ตัวตรวจวัด Zn(II) ในแหล่งน้ำโดยใช้ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์เป็น 8-aminoquinoline (N-(quinolin-8-yl)-2-(3(triethoxysilyl)propylamino)acetamide (QTEPA) มาติดลงบนนาโนซิลิกาโดยมีกระบวนการสังเคราะห์ดังรูปที่ 1.15



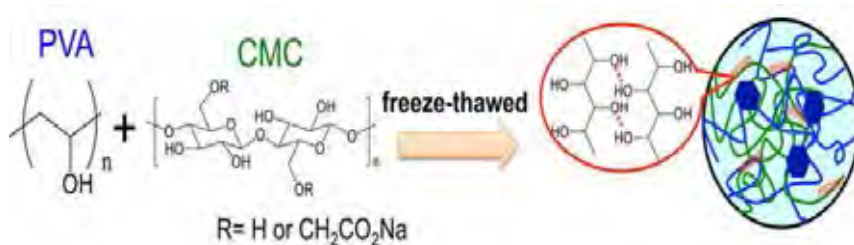
รูปที่ 1.15 กระบวนการสังเคราะห์ QTEPA และการติด QTEPA ลงบนนาโนซิลิกา

จากการทดลองพบว่ามีค่าความจำเพาะกับ Zn(II) โดยการเปรียบเทียบกับไอออนของโลหะชนิดต่าง ดังรูปที่ 1.16 จะเห็นว่าค่าการเข้มแสงที่ปล่อยออกมาจากของ Zn(II) มีค่ามากที่สุดเมื่อเทียบกับไอออนอีก 15 ชนิดที่เหลือ ซึ่งแสดงว่า และสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของ Zn(II) ได้ต่ำที่สุดที่ 0.1  $\mu\text{M}$



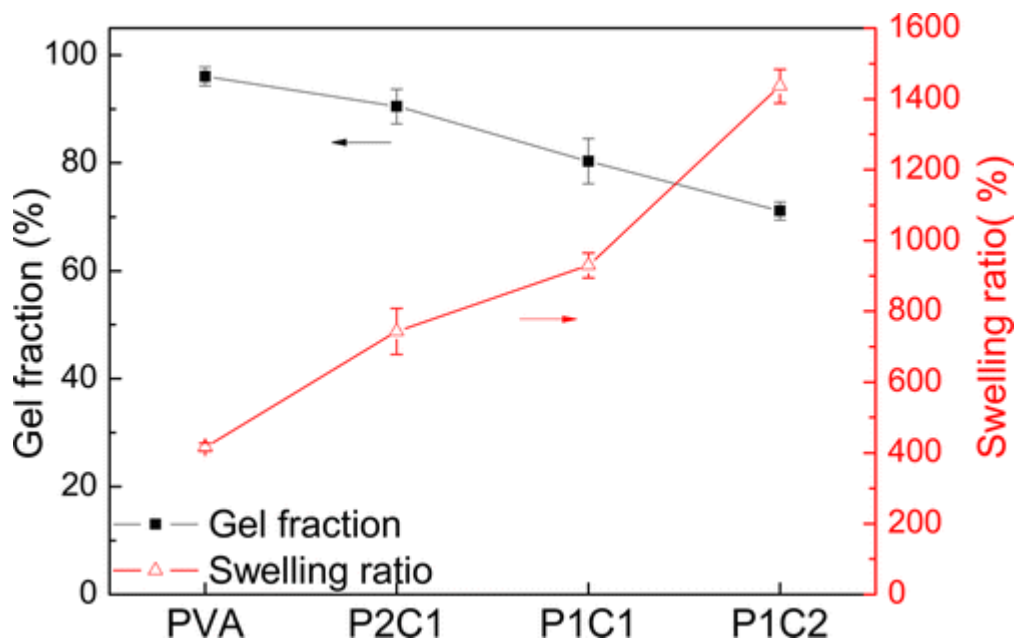
รูปที่ 1.16 รูปแสดงค่าการเข้มแสงที่ปล่อยออกมาจากไอออนของโลหะ 16 ชนิด

ในปี ค.ศ. 2016 Liang-Yi Wang และ Meng-Jiy Wang [4] ได้สังเคราะห์ตัวดูดซับแบบไฮโดรเจลเพื่อใช้ในการดูดซับโลหะหนักในน้ำสารโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA) มาทำปฏิกิริยากับคาร์บอกซิลเมทิลเซลลูโลส (Carboxymethylcellulose, CMC) โดยใช้วิธี freeze-thawed ดังรูปที่ 1.17

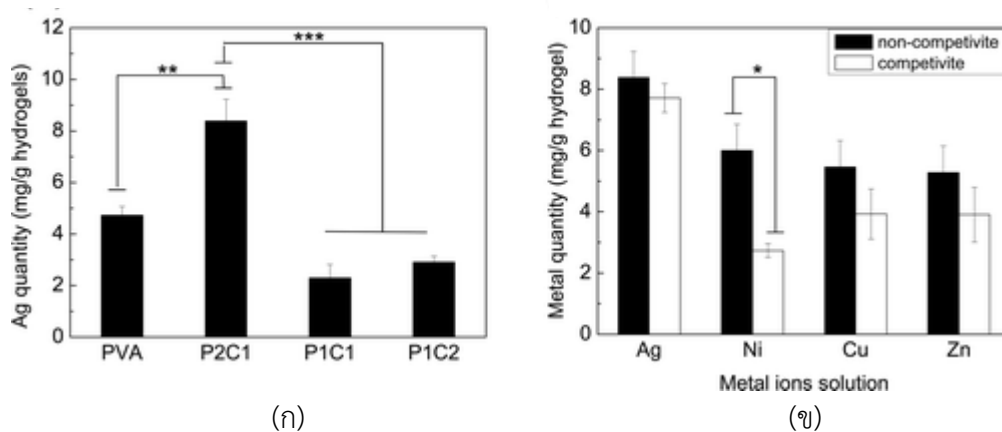


รูปที่ 1.17 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PVA / CMC

จากการทดลองพบว่า PVA/ CMC ที่สังเคราะห์ เมื่ออัตราส่วนระหว่าง PVA กับ CMC เป็น 2 ต่อ 1 (P2C1)จะทำให้ไฮโดรเจลที่ได้มีการบวมน้ำมากที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนระหว่าง PVA กับ CMC อื่นๆดังรูปที่ 1.18 และเมื่อทดสอบการดูดซับกับ Ag(I) พบว่า P2C1 มีการดูดซับดีที่สุดและการดูดซับ Ag(I) ได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับ Ni(II), Cu(II) และ Zn(II) ดังรูปที่ 1.19



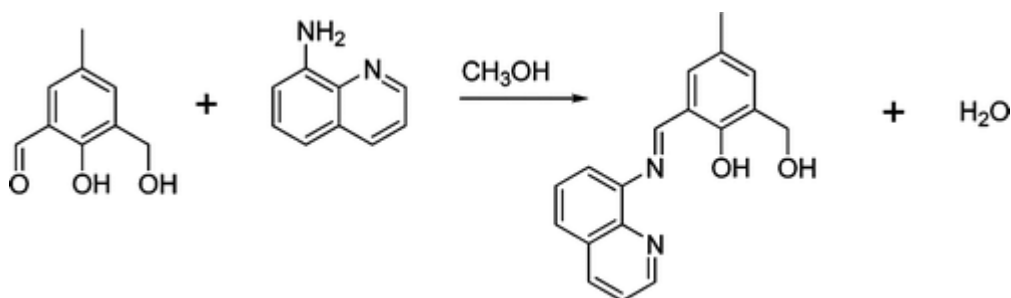
รูปที่ 1.18 รูปแสดงการบวมน้ำของไฮโดรเจลที่เกิดจากอัตราส่วนต่างๆระหว่าง PVA กับ CMC



รูปที่ 1.19 กราฟแสดงการปริมาณการดูดซับ (ก) Ag(I) ของไฮโดรเจลที่อัตราส่วนต่างๆ และ (ข) โลหะชนิดต่างๆ ของ P2C

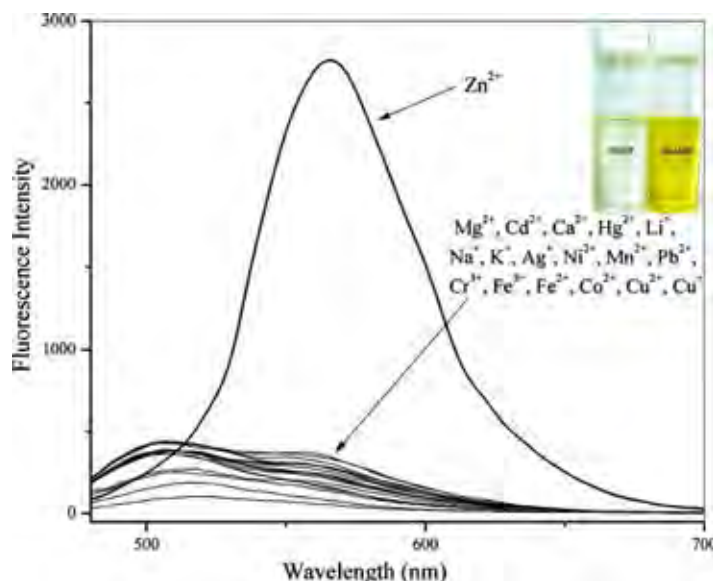


ในปี ค.ศ. 2010 Xiaoyan Zhou และคณะ [5] ได้ทำการสังเคราะห์ได้สังเคราะห์ตัวตรวจวัด Zn(II) ให้สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่าโดยใช้ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์เป็น 2-(hydroxymethyl)-4-methyl-6-((quinoliny-8-imino)methyl)phenol (HMQP) โดยสังเคราะห์จาก 8-aminoquinoline ดังรูปที่ 1.20



รูปที่ 1.20 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ HMQP

จากการทดลองพบว่า HMQP เมื่อจับกับ Zn(II) มีการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนต์ที่มีความยาวคลื่น 565 nm ซึ่งสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า และไอออนของโลหะชนิดอื่นไม่มีการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนต์บริเวณที่ความยาวคลื่น 565 nm ดังรูปที่ 1.21 ซึ่งแสดงว่า HMQP มีความจำเพาะกับ Zn(II)



รูปที่ 1.21 fluorescence spectra ของเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดโลหะหนัก

#### 1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย

1. สังเคราะห์อนุพันธ์ของควิโนลีน
2. ศึกษาสมบัติการตอบสนองเชิงแสงของอนุพันธ์ของควิโนลีนต่อไอออนโลหะ

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้อนุพันธ์ของควิโนลีนที่มีการตอบสนองเชิงแสงต่อไอออนโลหะ

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

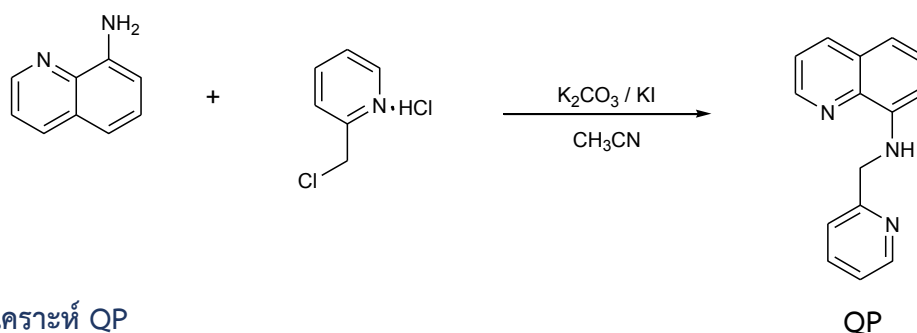
- 2.1.1 Hotplate Stirrer (IKA<sup>®</sup>C-MAG HS 7)
- 2.1.2 Balance (AB204-S, Mettler Toledo)
- 2.1.3 Ultrasonic Cleaner (Elma)
- 2.1.4 TLC Silica Gel 60 F254 Aluminum Sheet (MERCK, Germany)
- 2.1.5 Rotary Evaporator (BUCHI Rotavapor R-114)
- 2.1.6 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (Varian Mercury 400MHz)
- 2.1.7 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (Bruker 400MHz)
- 2.1.8 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) (Thermo Scientific, Nicole 6700)
- 2.1.9 Ultraviolet-visible spectrophotometer spectrophotometer (Agilent Technologies 8453)

#### 2.2 สารเคมี

- 2.2.1. 8-aminoquinoline (>98%, Tokyo Chemical Industry, Japan)
- 2.2.2. triethylamine, TEA (Sigma-Aldrich, Belgium)
- 2.2.3. dichloromethane (A.R. grade, RCL Labscan, Thailand)
- 2.2.4. methanol (A.R. grade, RCL Labscan, Thailand)
- 2.2.5. proline (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.7. copper(I) iodine (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.8. potassium carbonate (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.9. dimethyl sulfoxide (Cambridge Isotope Laboratories, Inc. United states)
- 2.2.10. 2-chloroacetyl chloride(Sigma-Aldrich, United states)

- 2.2.11. 2-chloromethyl pyridine (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.12. potassium iodide (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.13. acetonitrile (A.R. grade, RCL Labscan, Thailand)
- 2.2.14. 2-bromoaniline (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.15. glycerol (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.16. iron(II) sulfate (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.17. iodine (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.18. sulfuric acid (Sigma-Aldrich, United states)
- 2.2.19 bacterial cellulose (local suppliers)
- 2.2.20 silica gel, particle size: (70-230 mesh ASTM, Merck, Germany)
- 2.2.21 Acetone (Commercial grade, RCL Labscan, Thailand)

### 2.3 วิธีการสังเคราะห์



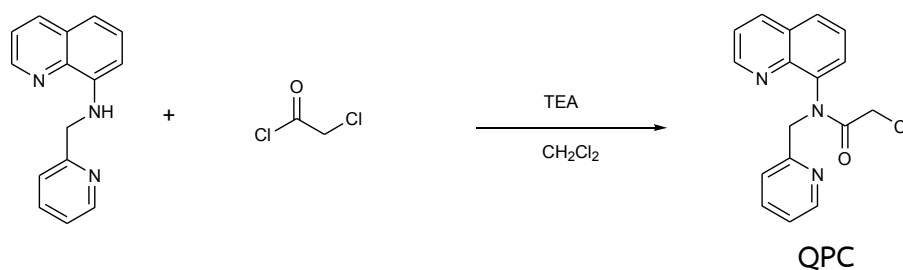
#### 2.3.1 การสังเคราะห์ QP

**แบบที่ 1** ผสม 8-aminoquinoline (1.000 g, 7.742 mmol), 2-chloromethyl pyridine (2.536 g, 15.484 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5.351 g, 38.71 mmol), KI (0.200 g, 1.20 mmol) ในอะซิโตนไทรล (CH<sub>3</sub>CN, 30 mL) ในขวดก้นกลม แล้วทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 3 ชม. เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์จากการติดตามด้วย TLC ระเหยตัวทำละลายด้วยอุปกรณ์ระเหยลดความดันแบบหมุน (rotary evaporator) แล้วนำสารละลายไปสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3x25mL) และน้ำ (H<sub>2</sub>O, 25 mL) เก็บชั้นไดคลอโรมีเทนมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำ

หลังจากกรองและระเหยตัวทำละลายด้วยอุปกรณ์ระเหยลดความดันแบบหมุน (rotary evaporator) ได้ของเหลวหนืดสีน้ำตาล ซึ่งนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีบนซิลิกาเจล ๕๕ด้วย 1% CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ได้ผลิตภัณฑ์ QP เป็นของเหลวหนืดสีเหลือง (yield = 48%); R<sub>f</sub> (1% CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0.25

**แบบที่ 2** ผสม 2-chloromethyl pyridine (2.536 g, 15.484 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.351 g, 38.71 mmol), KI (0.200 g, 1.200 mmol) ในอะซิโตไนไตรล์ (CH<sub>3</sub>CN, 20 mL) จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลาย 8-aminoquinoline (1.000 g, 7.742 mmol) ในอะซิโตไนไตรล์ (CH<sub>3</sub>CN, 10 mL) ลงไป แล้วทำการ รีฟลักซ์ เป็นเวลา 3 ชม. เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์จากการติดตามด้วย TLC นำสารละลายไปสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3x25 mL) และน้ำ (H<sub>2</sub>O, 25 mL) เก็บชั้นไดคลอโรมีเทนมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำ หลังจากกรองและระเหยตัวทำละลายด้วยอุปกรณ์ระเหยลดความดันแบบหมุน (rotary evaporator) ได้ของเหลวหนืดสีเหลืองซึ่งนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีบนซิลิกาเจล๕๕ด้วย 1% CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ได้ผลิตภัณฑ์ QP เป็นของเหลวหนืดสีเหลือง (yield = 51%); R<sub>f</sub> (1% CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0.25; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, T = 298 K): δ 8.75 (dt, J = 3.4, 1.7 Hz, 1H) 8.58 (d, J = 4.9 Hz, 1H) 8.11 (dt, J = 8.4, 1.7 Hz, 1H) 7.69 – 7.60 (m, 1H) 7.42 (ddd, J = 8.3, 4.3, 1.6 Hz, 1H) 7.38 – 7.27 (m, 2H) 7.24 – 7.17 (m, 1H) 7.07 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H) 6.66 – 6.59 (m, 1H) 4.62 (s, 2H)

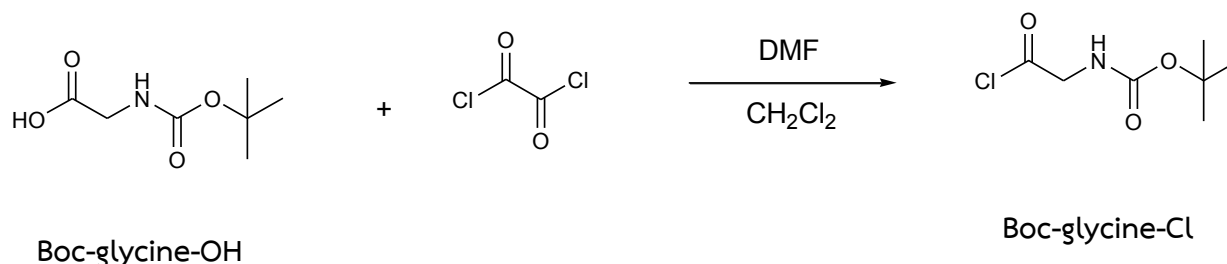
### 2.3.2 การสังเคราะห์ QPC



ผสม QP (0.744 g, 3.179 mmol) และ triethylamine (0.386 g, 3.8148 mmol) ในสารละลายไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 mL) จากนั้นหยด 2-chloroacetylchloride (0.503 g, 4.4506 mmol) อย่างช้าๆ โดยให้หยุดหมุดภายใน 1 ชม. ในอุณหภูมิ 0 °C แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยาต่อที่อุณหภูมิห้อง 2 ชม. เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์จากการติดตามด้วย TLC นำสารละลายไปสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3x25mL)และน้ำ (H<sub>2</sub>O, 25 mL) เก็บชั้นไดคลอโรมีเทนไปทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต หลังจากกรองและทำให้แห้งด้วยอุปกรณ์ระเหยลดความดันแบบหมุน (rotary evaporator) ได้ของเหลวหนืดสีเหลืองซึ่งนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโท

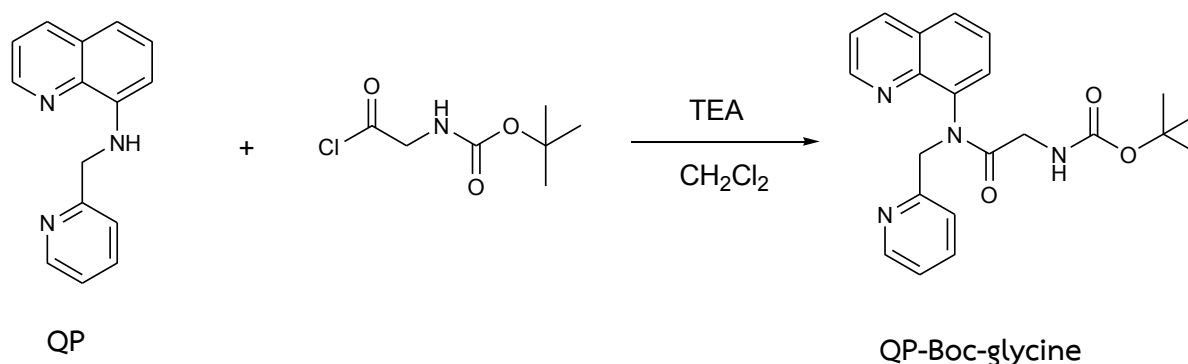
ราฟิบนซิลิกาเจล ชะด้วย 4% CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ได้ผลิตภัณฑ์ QPCพบว่า ได้สารเป็นของแข็งสีน้ำตาล (yield = 5%); R<sub>f</sub> (4% methanol/dichloromethane) 0.30; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.64 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 8.47 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 8.22 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.56 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.45 (dd, J = 8.1, 3.8 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.21 – 7.14 (m, 1H), 6.99 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 4.84 (s, 2H), 4.04 (s, 2H).

### 2.3.3 การสังเคราะห์ Boc-glycine-Cl



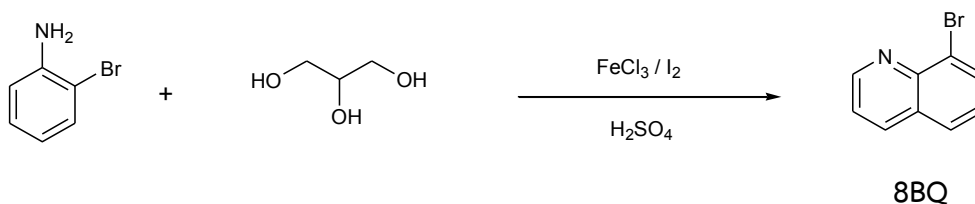
ละลาย Boc-glycinee-OH() ด้วย dry-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL จากนั้นเติม oxalyl chloride () และ DMF 1 หยด ภายใต้บรรยากาศ N<sub>2</sub> แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง 2 ชม. พบว่าได้เป็นสารละลายสีเหลือง จากนั้นนำสารที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อทันทีเพื่อไม่ให้เกิดการสลายตัว : <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.98 (s, 2H), 1.2-1.8 (m, 9H)

### 2.3.4 การสังเคราะห์ QP-Boc-glycine



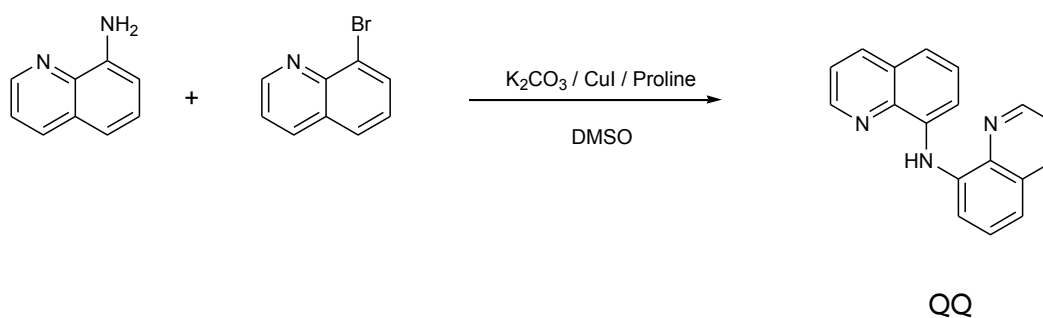
ละลาย QP ด้วย dry-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL จากนั้นค่อยๆเติม Boc-glycine-Cl ที่ได้จากข้อที่ 2.3.3 อย่างช้าๆ จากนั้นค่อยๆเติม TEA () ภายใต้บรรยากาศ N<sub>2</sub> แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน

### 2.3.5 การสังเคราะห์ 8BQ



ผสม 2-Bromoaniline (0.500 g, 2.906 mmol) ,FeSO<sub>4</sub> (4.410 mg, 2.906 μmol) , glycerol (1.071 g, 11.624 mmol) และ I<sub>2</sub>(7.38 mg, 2.906 μmol) จากนั้นเติม H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4.5 ml) นำสารละลายที่ไปทำการ reflux เป็นเวลา 4 ชม.เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจากการติดตาม TLC ปรับ pH ให้เป็นกลางด้วย NaOH ทดสอบด้วยยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ จากนั้นนำสารละลายไปสกัดด้วยเอทิลอะซิเตต (EtOAc , 3x25 ml) และน้ำ(H<sub>2</sub>O 25 mL) เก็บส่วนชั้นเอทิลอะซิเตตมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำ หลังจากกรองและระเหยตัวทำละลายด้วยอุปกรณ์ระเหยลดความดันแบบหมุน (rotary evaporator) ได้ของเหลวหนืดสีน้ำตาล ซึ่งนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีบนซิลิกาเจล ชะด้วย 5% EtOAc/Hexane ได้ผลิตภัณฑ์ 8BQ เป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล (yield = 32%); R<sub>f</sub> (5% EtOAc/Hexane) 0.25; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 8.94 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 8.33 – 8.12 (m, 1H), 8.08 – 7.94 (m, 1H), 7.83 (dd, J = 17.1, 8.5 Hz, 1H), 7.54 – 7.43 (m, 1H), 7.43 – 7.30 (m, 1H).

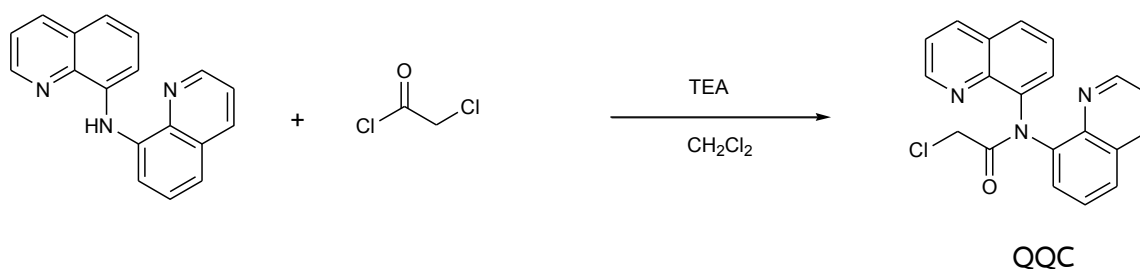
### 2.3.6 การสังเคราะห์ QQ



นำสาร 8BQ (0.170 g, 0.817 mmol) ผสมกับ 8-aminoquinoline (0.106 g, 0.817 mmol) จากกันเติม K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.203 g, 3.268 mmol) , CuI(7.781 mg, 0.0409 mmol) แลพ proline (9.407 mg, 0.0817 mmol) จากนั้นละลายด้วย DMSO (10 mL) นำสารละลายที่ไปทำการ reflux เป็นเวลา 2 วัน เมื่อปฏิกิริยา

สิ้นสุดจากการสังเกต TLC นำสารละลายมาสกัดด้วย  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x25ml) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$  25 mL) ทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต หลังจากกรองและทำให้แห้งด้วยอุปกรณ์ระเหยลดความดันแบบหมุน (rotary evaporator) จะได้สารเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล ซึ่งนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีบนซิลิกาเจล ชะด้วย 20% EtOAc/Hexane เพื่อให้ได้ QQ(4) พบว่าได้สารเป็นของเหลวสีน้ำตาล (yield = 96%);  $R_f$  (15% EtOAc/Hexane) 0.27;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  8.76 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 2H), 8.17 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 7.44 (dd,  $J$  = 8.3, 3.9 Hz, 2H), 7.35 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 7.16 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 6.94 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 2H).

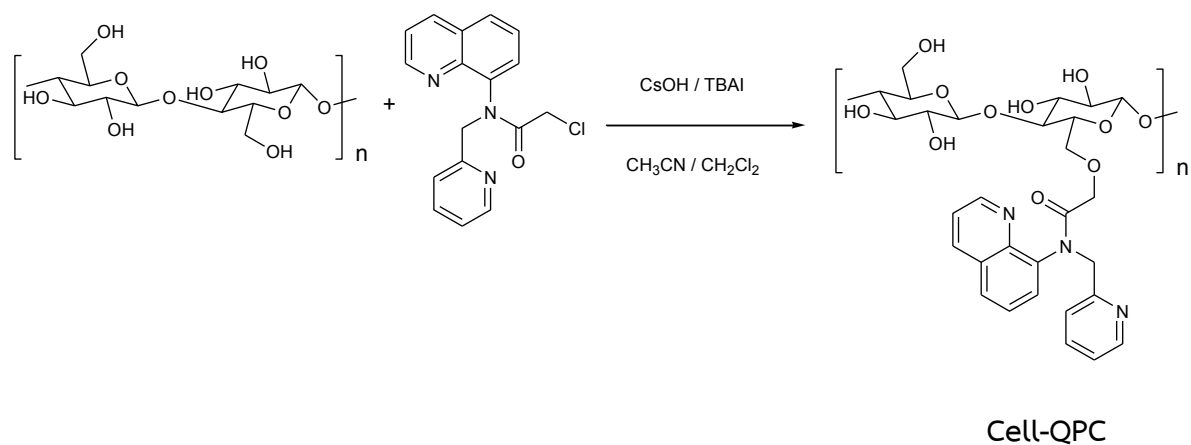
### 2.3.7 การสังเคราะห์ QQC



ผสมสาร QQ (1 equiv) และ triethylamine (1.4 equiv) ในสารละลายไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 mL) จากนั้นใส่ 2-chloroacetyl chloride (1.2 equiv) อย่างช้าๆ โดยให้หยดให้หมดภายใน 1 ชม. ในอุณหภูมิ  $0^\circ\text{C}$  แล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยาต่อที่อุณหภูมิห้อง 2 ชม. เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ นำสารละลายไปสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3x25ml) เก็บส่วนชั้นไดคลอโรมีเทนไประเหยน้ำออกด้วยโซเดียมซัลเฟต หลังจากกรองและระเหยจะได้สารมีลักษณะเป็นของแข็งซึ่งจะนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography (methanol / dichloromethane) เพื่อให้ได้ QQC(2) พบว่าได้สารเป็นของแข็งสีน้ำตาล (yield = 16%);  $R_f$  (5% methanol / dichloromethane) 0.86;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.79 (s, 1H) 8.67 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 1H) 8.11 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H) 7.48 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 2H) 4.24 (s, 2H)

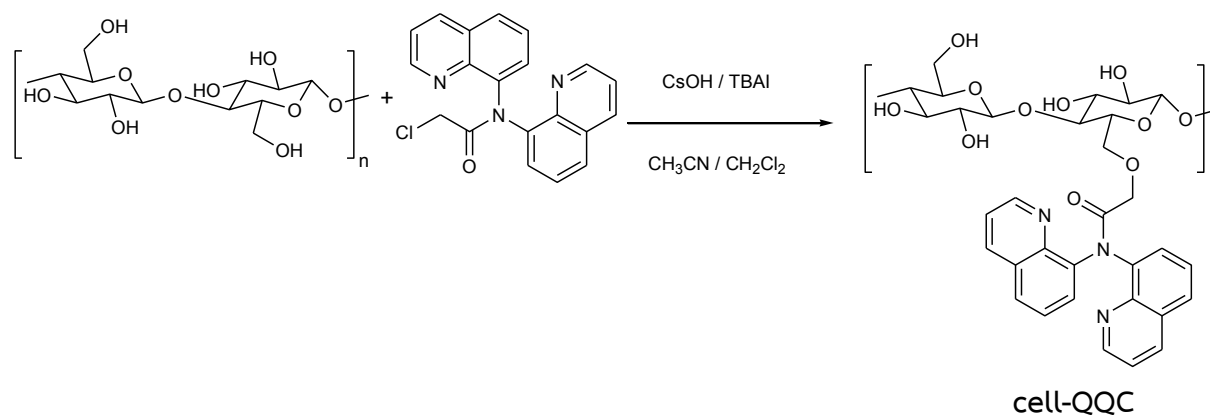


### 2.3.8 การสังเคราะห์ cell-QPC



นำสาร QPC (1 equiv) ละลายในไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 mL) จากนั้นนำเซลลูโลส (1 equiv) ละลายในอะซิโตไนไตรด ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 10mL) จากนั้นใส่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (3 equiv) และ Tetrabutylammonium iodide (2 equiv) จากนั้นเติมสารละลาย QPC จากนั้นใส่ molecular sieves และ magnetic bar แล้วกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 25 ชม. แยกเซลลูโลสออกจากการกรองสุญญากาศ ล้างด้วยอะซิโตไนไตรด 50 mL, ไดคลอโรมีเทน 50 mL ตามลำดับ จากนั้นนำเซลลูโลสใส่หลอดเซนตริฟิวส์ นำไปปั่นเหวี่ยงที่ 4000 รอบต่อนาที 5 นาที รินสารละลายด้านบนออก จะได้เซลลูโลสสีเหลือง จากนั้นนำไปอบ แล้วทดสอบด้วย infrared spectroscopy (IR)

### 2.3.9 การสังเคราะห์ cell-QQC



นำสาร QQC (1 equiv) ละลายในไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 mL) จากนั้นนำเซลลูโลส (1 equiv) ละลายในอะซิโตไนโตรต ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 10mL) จากนั้นใส่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (3 equiv) และ Tetrabutylammonium iodide (2 equiv) จากนั้นเติมสารละลาย QQC จากนั้นใส่ molecular sieves และ magnetic bar แล้วกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 25 ชม. แยกเซลลูโลสออกการกรองสุญญากาศ ล้างด้วยอะซิโตไนโตรต 50 ml, ไดคลอโรมีเทน 50 ml ตามลำดับ จากนั้นนำเซลลูโลสใส่หลอดเซนตริฟิวส์ นำไปปั่นเหวี่ยงที่ 4000 รอบต่อนาที 5 นาที รินสารละลายด้านบนออก จะได้เซลลูโลสสีเหลือง จากนั้นนำไปอบ แล้วทดสอบด้วย infrared spectroscopy (IR)

## 2.4 การวิเคราะห์โครงสร้าง

### 2.4.1 $^1\text{H}$ NMR spectroscopy

$^1\text{H}$  สเปกตรัม ยืนยันโครงสร้างด้วยเครื่อง Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (Bruker 400) ที่ 400 และ 101 MHz สำหรับ ตามลำดับ

### 2.4.2 UV-Visible spectroscopy

UV-vis สเปกตรัม วัดจากสารละลายของลิแกนด์เข้มข้น  $20 \mu\text{M}$  บรรจุใน quartz cuvette ที่มีระยะผ่านแสง 1 cm ด้วยเครื่อง Ultraviolet-visible spectrophotometer spectrophotometer (Agilent Technologies 8453) ในช่วง 270 – 700 nm

### 2.4.3 Fluorescence Spectrophotometer

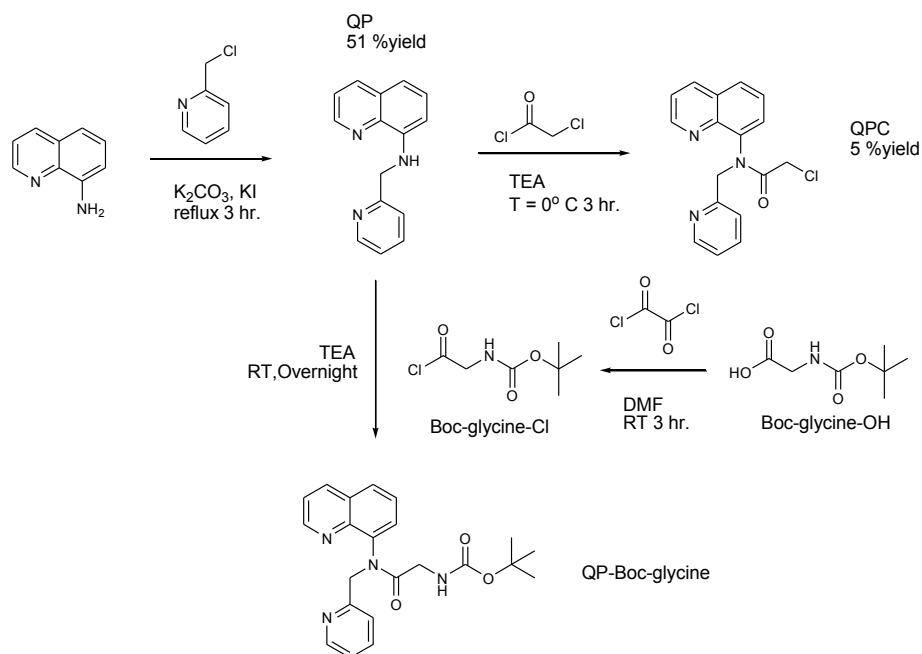
กราฟการคายแสงวัดจากสารละลายของลิแกนด์เข้มข้น  $20 \mu\text{M}$  บรรจุใน quartz cuvette ที่มีระยะผ่านแสง  $1 \text{ cm}$  ของสารถูกบันทึกตั้งแต่ความยาวคลื่นตั้งแต่  $310 \text{ nm}$  ถึง  $700 \text{ nm}$  ที่อุณหภูมิคงที่ ซึ่งใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่  $300 \text{ nm}$  (QP) ที่ได้จากความยาวคลื่นดูดกลืนของเครื่อง UV-Vis

### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาอนุพันธ์ของควิโนลีน ได้แก่ N-(pyridine-2-ylmethyl)quinoline-8-amine (QP) และ N,N'-di(quinolin-8-yl) amine (QQ) เพื่อตรวจวัดและดักจับไอออนโลหะ โดยมีขั้นตอนวิจัยดังนี้ 1) การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อยืนยันโครงสร้างสาร 2) ศึกษาการตอบสนองของการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์กับไอออนโลหะชนิดต่างๆ

#### 3.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อยืนยันโครงสร้าง



รูปที่ 3.1 กระบวนการสังเคราะห์ QP, QPC และ QP-Boc-glycine

การสังเคราะห์สาร N-(pyridine-2-ylmethyl)quinoline-8-amine (QP) ด้วยปฏิกิริยาควมแน่นระหว่าง 8-aminoquinoline กับ 2-chloromethyl pyridine ในสารละลายอะซิโตรไนไทรต์ โดยใช้ KI เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เบส  $K_2CO_3$  ได้ QP ด้วยผลได้ 51% โดยโครงสร้างของ QP ยืนยันด้วย  $^1H$  NMR ซึ่งสารให้สัญญาณที่ chemical shift ซึ่งให้เสปกตรัมที่มี 11 กลุ่มสัญญาณ (รูปที่ 3.2) โดยสัญญาณที่ chemical shift 8.75, 8.11, 7.76 และ สัญญาณที่ประมาณ 7.30-7.50 ppm เป็นของอะโรมาติกของวงควิโนลีนโปรตอน a, c, d,

e, g และ ตามลำดับ สัญญาณประมาณ 7.0-7.3 และ 6.61 ppm เป็นของอะโรมาติกของวงไพริดีนโปรตอน h, i, และ j ตามลำดับสัญญาณที่ 4.52 ppm เป็นของเมทิลโปรตรอน k และสัญญาณโปรตรอนที่ 2.50 เป็นของเอไมด์โปรตรอน i

จากนั้นนำ QP ไปทำปฏิกิริยากับ 2-chloroacetyl chloride โดยใช้เบส TEA ได้ 2-chloro-N-(pyridine-2-ylmethyl)-N-(quinolin-8-yl)acetamide (QPC) ผลได้ 5% โดยเมื่อนำ  $^1\text{H}$  NMR ของ QPC มาเปรียบเทียบกับระหว่างสารตั้งต้น (QP) จะเห็นว่าสัญญาณที่ 2.50 ที่เป็นของเอมีนหายไป และปรากฏสัญญาณที่ 4.00 ppm ที่เป็นของโปรตรอนบนเฮทเอทโรอะตอมที่ปลายสายอะริฟาติกใน QPC

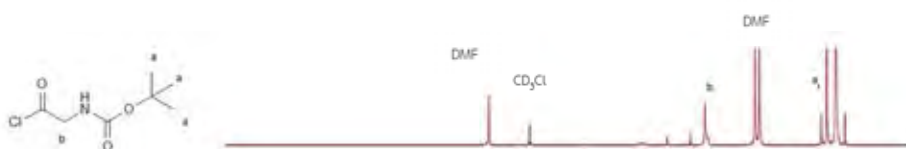
เนื่องจากว่า QPC จากเริ่มแรกเป็นของแข็งหนืดสีเหลืองเมื่อโดนความร้อนหรือปล่อยให้เย็นประมาณ 2 วัน เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นของแข็งมีลักษณะเป็นก้อนสีเหลือง จึงลองนำไปยืนยันด้วย  $^1\text{H}$  NMR ซึ่งสารให้สัญญาณที่ chemical shift ที่ down field จาก QPC เริ่มแรก เลยสันนิษฐานว่าเมื่อ QPC โดนความร้อนแล้วเกิดการปิดวง แล้วเกิดเป็นเกลือขึ้นมา เป็นเหตุให้โปรตรอนมี chemical shift ที่ down field จากเริ่มต้น ดังรูปที่ 3.2



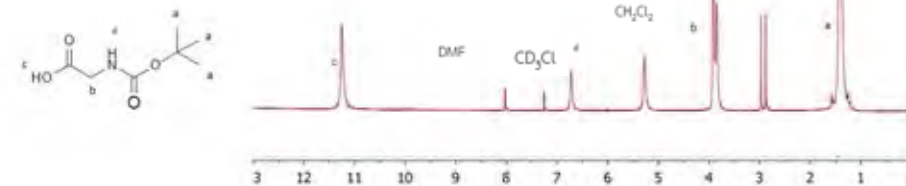
รูปที่ 3.2 ผล  $^1\text{H}$  NMR ของ QP, QPC และ QP-salt

หลังจากนั้นจึงทำการทดลองใหม่โดยต้องการนำ Boc-glycine-OH มาทำปฏิกิริยาแทน แต่เนื่องจากว่า QP มีหมู่ฟังก์ชันเป็น 2°-amine ซึ่งมีความว่องไวปฏิกิริยา จึงทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของ Boc-glycine-OH จาก carboxylic acid เป็น acid chlorid เพื่อให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น โครงสร้างของ Boc-glycine Cl ยืนยันด้วย  $^1\text{H}$  NMR ซึ่งสารให้สัญญาณที่ chemical shift 4.1 และช่วงประมาณ 1.2 - 1.8 ppm โดยถ้าเทียบกับสารตั้งต้น (Boc-glycine-OH) จะมีการ down field เนื่องจากผลของการดึงอิเล็กตรอนมากขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน จาก carboxylic acid เป็น acid chlorid ดังรูปที่ 3.3

a) Boc-glycine-OH

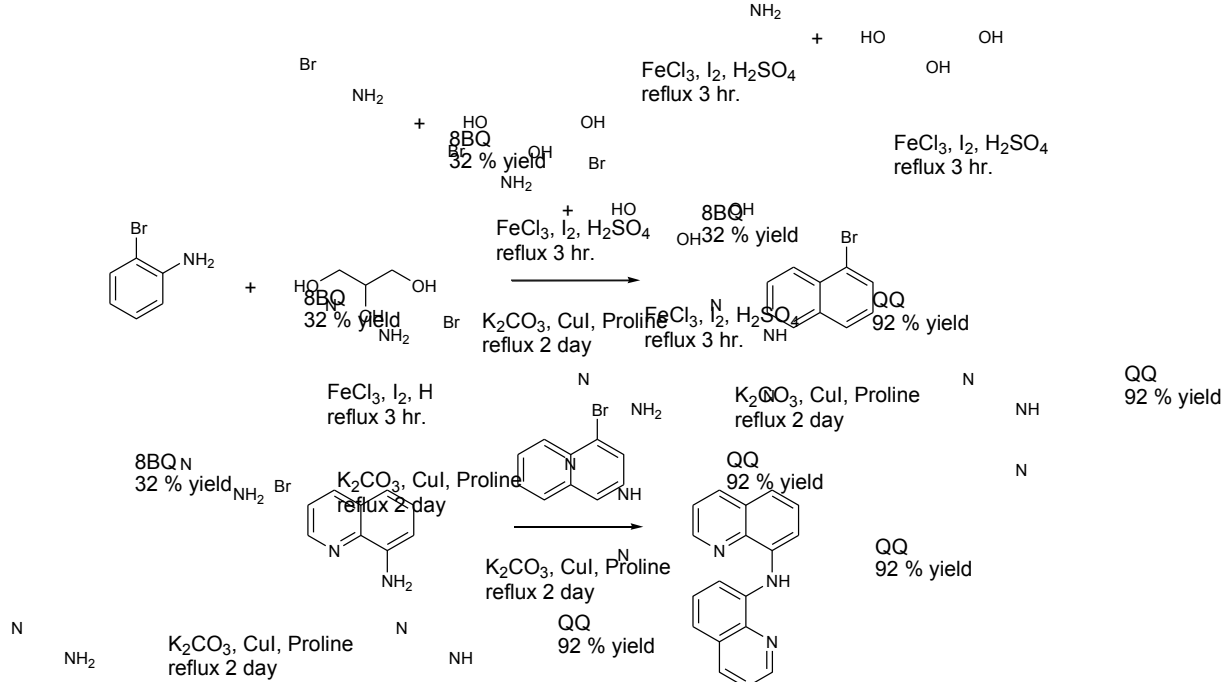


b) Boc-glycine-Cl



รูปที่ 3.3 ผล  $^1\text{H}$  ของ Boc-glycine-OH และ Boc-glycine-Cl

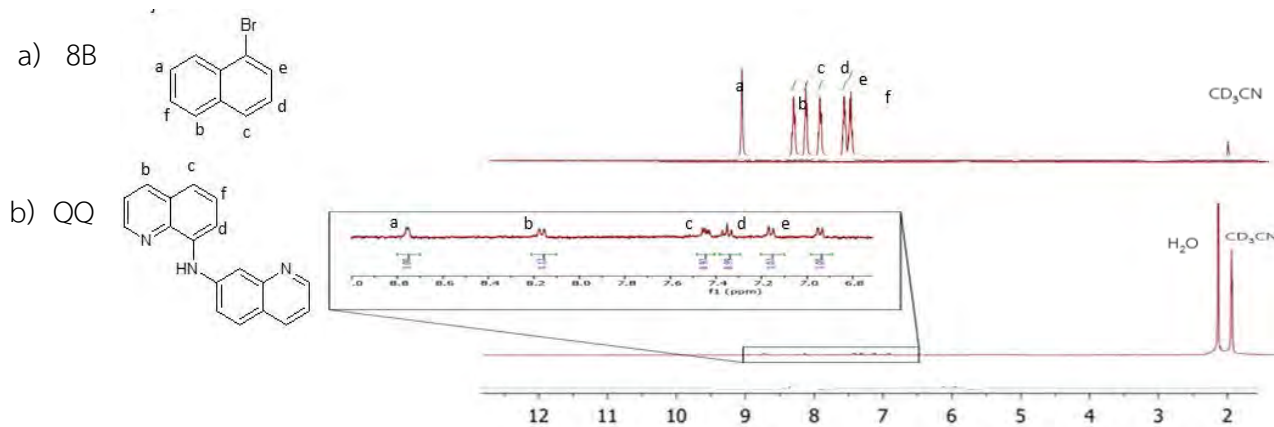
จากนั้นนำเอา Boc-glycine-Cl มาเติม QP แล้วใช้เบสเป็น TEA โดยใช้เวลาให้เกิดปฏิกิริยาประมาณ 1 คืน แล้วเมื่อนำมายืนยันด้วย  $^1\text{H}$  NMR ปรากฏว่าไม่เกิดการทำปฏิกิริยาเนื่องจากว่าปรากฏเหลือพีคของสารตั้งต้น QP เป็นปริมาณมาก



รูปที่ 3.4 กระบวนการสังเคราะห์ 8BQ และ QQ

การสังเคราะห์ N,N'-di(quinolin-8-yl)amine (QQ) ด้วยการปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง 8-aminoquinoline กับ 8-bromoquinoline โดยนำ 2-Bromoaniline มาทำปฏิกิริยากับ glycerol โดยใช้  $\text{FeCl}_3$  และ  $\text{I}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้กรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ได้ 8B ด้วยผลได้ 32% โครงสร้างของ 8BQ ยืนยันด้วย  $^1\text{H}$  NMR ซึ่งสารให้สัญญาณที่ chemical shift ซึ่งให้สเปกตรัมที่มี 5 กลุ่ม โดยสัญญาณที่ chemical shift 8.95, 8.32, 8.12, 7.82 ppm เป็นของอะโรมาติกโปรตรอน a, b, c และ d สัญญาณประมาณ 7.2-7.6 ppm เป็นของอะโรมาติกโปรตรอน e และ f

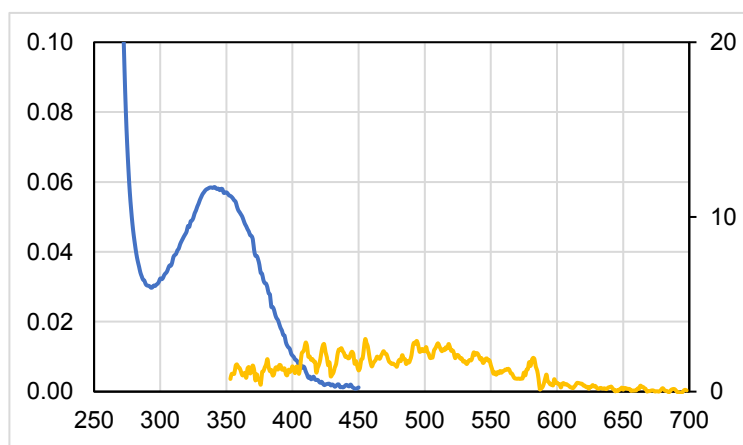
จากนั้นนำ 8-bromoquinoline มาทำปฏิกิริยากับ 8-aminoquinoline ในสารละลาย DMSO โดยใช้  $\text{CuI}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เบส  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ได้ QQ ด้วยผลได้ 96% เมื่อนำ  $^1\text{H}$  NMR ของ QQ มาเปรียบเทียบกับระหว่างสารตั้งต้น (8BQ) จะสังเกตว่า chemical shift เกิดการ up field เนื่องจากว่ามีผลของการตีกลืนอิเล็กตรอนน้อยลงเนื่องจากการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันจาก Br เป็น เอมีน ดังรูป 3.5



รูปที่ 3.5 ผล  $^1\text{H}$  NMR ของ 8BQ และ QQ

### 3.2 การศึกษาสมบัติการตอบสนองเชิงแสงของ QP ต่อไอออนโลหะ

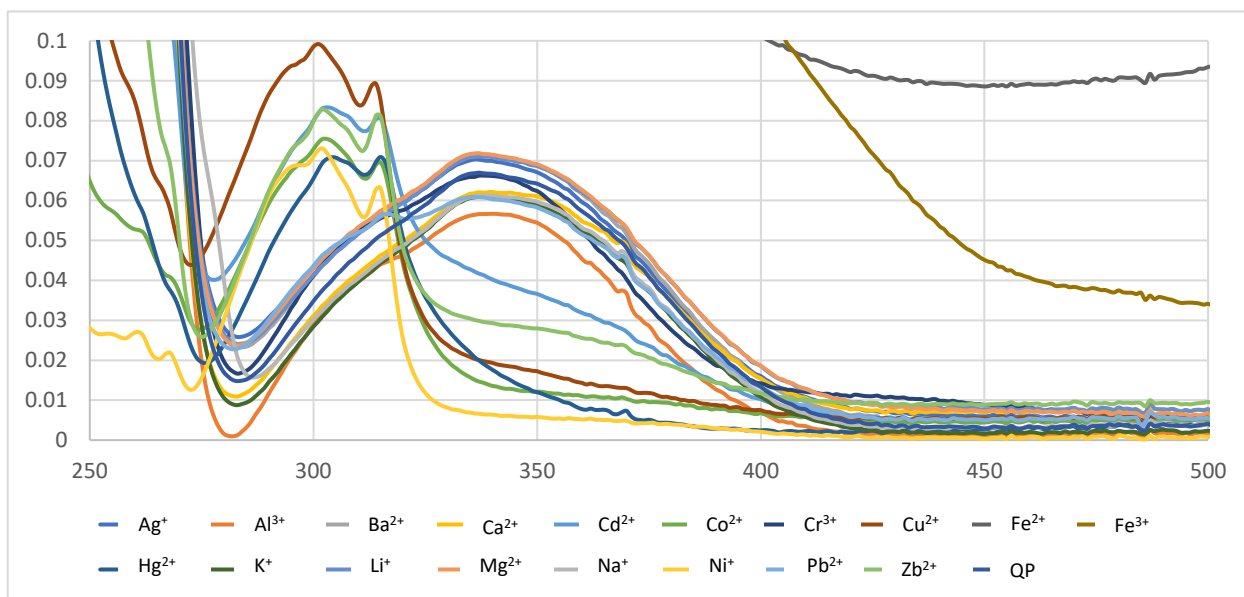
เมื่อทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ QP ในน้ำด้วยเทคนิค UV-vis มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 250 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ซึ่งสอดคล้องกับ  $\pi\text{-}\pi^*$  electronic transition ของวงคลิโนลิน และทำการวัดค่าการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ มีการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่นสูงสุดประมาณ 490-520 nm



รูปที่ 0.6 แสดงผล UV-vis spectra และ สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ของ QP

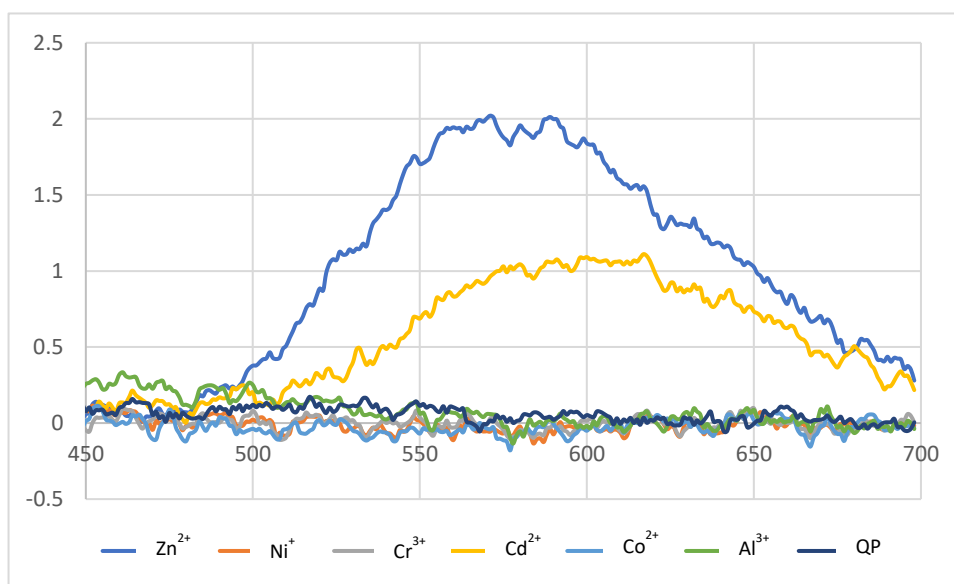


โดยเมื่อมีน้ำ QP มาทดสอบกับไอออนของโลหะชนิดต่าง พบว่าการจับโลหะ  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  มีการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงสูงสุดจาก 250 nm ไปที่ความยาวคลื่น 300 nm โดยเนื่องจากว่า  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  มีการรบกวนจากสีของตัวไอออนของโลหะทำให้มีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่าไอออนโลหะชนิดอื่นๆเมื่อจับกับ QP ดังรูป ที่ 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงผล UV-vis spectra ของ QP กับโลหะชนิดต่างๆในน้ำ

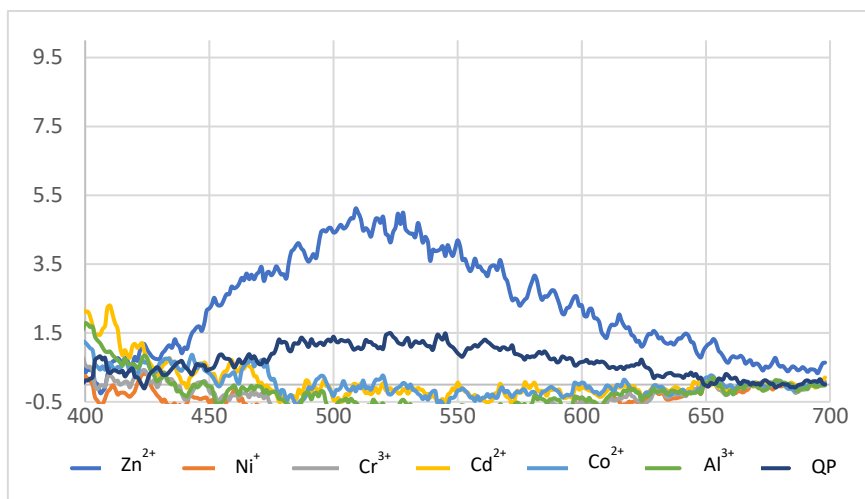
จากนั้นมาทดลองหาฟลูออเรสเซนซ์สเปกตร้าของสารละลาย QP (20  $\mu\text{M}$ ) ในตัวทำละลายน้ำเมื่อเติมไอออนของโลหะ  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ความเข้มข้น 5 เท่า (100  $\mu\text{M}$ ) เมื่อกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 nm พบว่ามีการตอบสนองจำเพาะกับ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  ซึ่งให้ความเข้มข้นสัญญาณสูงชันอย่างชัดเจนที่  $\lambda_{\text{em}}$  ประมาณ 550-590 nm และ 590-620 ตามลำดับ (รูปที่ 3.8)



รูปที่ 3.8 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ QP (20  $\mu\text{M}$ ) ในตัวทำละลายน้ำกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ

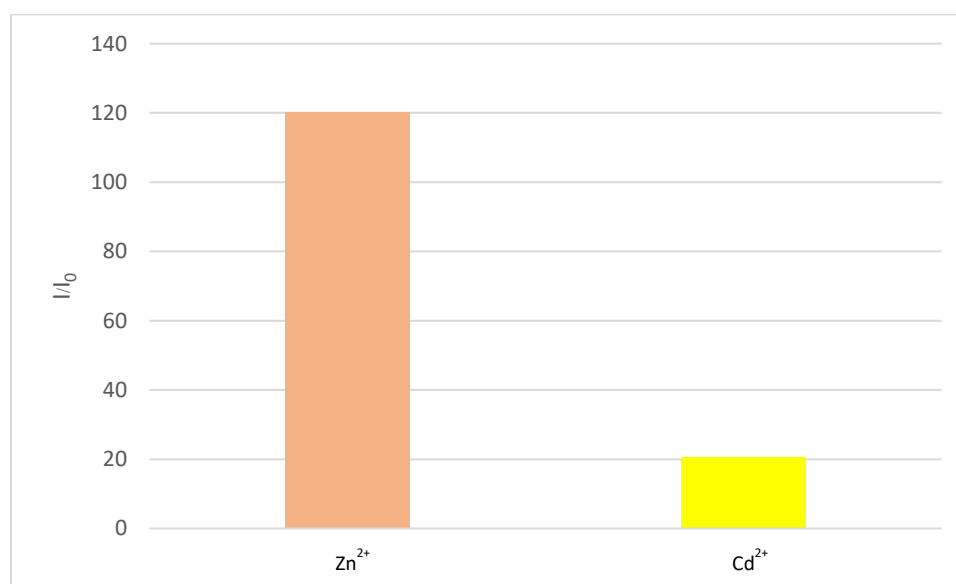
(100  $\mu\text{M}$ ) กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 nm

จากนั้นทดลองหาฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของสารละลาย QP (20  $\mu\text{M}$ ) ในตัวทำละลายน้ำเมื่อเติมไอออนของโลหะ  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  ความเข้มข้น 5 เท่า (100  $\mu\text{M}$ ) โดยเติมบัฟเฟอร์ฟอสเฟต 20 mM (pH 7.1) แล้วกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 nm พบว่ามีการตอบสนองจำเพาะกับ  $\text{Zn}^{2+}$  ความเข้มสัญญาณสูงขึ้นอย่างชัดเจนที่  $\lambda_{\text{em}}$  ประมาณ 500-530 nm เนื่องจากว่าฟอสเฟตมีการจับกับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้ดีจึงทำให้ QP ไม่สามารถจับกับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้ จึงทำให้ความเข้มสัญญาณเมื่อเติม  $\text{Cd}^{2+}$  และ QP มีค่าลดลง ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ QP (20  $\mu\text{M}$ ) ในตัวทำละลายน้ำกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ (100  $\mu\text{M}$ ) และบัฟเฟอร์ฟอสเฟต 20 mM (pH 7.1) กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 nm

อัตราส่วนการขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ( $I/I_0$ ) ของ QP ดังรูปที่ 3.10 มีความไว (sensitivity) ต่อ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  คาดว่าเกิดจากการยับยั้งกระบวนการคายพลังงานแบบไม่ให้แสงแบบ PET และ ES IPT ได้ดี โดย  $\text{Zn}^{2+}$  ซึ่งเป็นไอออนโลหะที่มีขนาดเล็กและเป็น hard Lewis acid สามารถจับลิแกนด์ได้ดีกว่า โดย QP ให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) ของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  คือ ตามลำดับ ดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.10 อัตราส่วนการขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ( $I/I_0$ ) ของ QP ที่มีต่อ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$

ตารางที่ 3.1 สมบัติการตอบสนองของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ QP (20  $\mu\text{M}$ ) มีต่อ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  ในน้ำ

สาร	$I/I_0$		ลิแกนด์	หลังเติม $\text{Zn}^{2+}$		หลังเติม $\text{Cd}^{2+}$	
	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	LOD ( $\mu\text{M}$ )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	LOD ( $\mu\text{M}$ )
QP	120	21	520	571	7.30	600	5.84

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ N-(pyridine-2-ylmethyl)quinoline-8-amine (QP) ได้สำเร็จ โดยมีผลได้ 51% แต่การติดหมู่เทอร์เชียรี เอมีน ให้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่น้อยและผลิตภัณฑ์ที่ไม่เสถียร ดังนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงและสมบัติเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์กับไอออนโลหะเฉพาะของ QP เท่านั้นจากการทดลองในตัวทำละลายน้ำ QP ให้การขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่กับ  $Zn^{2+}$  และ  $Cd^{2+}$  โดยที่  $Zn^{2+}$  ให้การขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่สูงกว่า  $Cd^{2+}$  ซึ่งการขยายสัญญาณเกิดขึ้นได้จากการยับยั้งกระบวนการคายพลังงานแบบไม่ให้แสงแบบ photoinduced electron transfer (PET) และ Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) และการที่ไอออน  $Zn^{2+}$  ให้การขยายสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มากกว่า  $Cd^{2+}$  เป็นตัวบ่งชี้ว่าลิแกนด์มีความชอบเกิดอันตรกิริยากับไอออนที่มีความเป็น hard Lewis acid

## เอกสารอ้างอิง

- [1] d'Halluin, M.; Rull-Barrull, J.; Bretel, G.; Labrugère, C.; Le Grogneec, E.; Felpin, F.-X., Chemically Modified Cellulose Filter Paper for Heavy Metal Remediation in Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5* (2), 1965-1973.
- [2] Qiu, B.; Xu, C.; Sun, D.; Yi, H.; Guo, J.; Zhang, X.; Qu, H.; Guerrero, M.; Wang, X.; Noel, N.; Luo, Z.; Guo, Z.; Wei, S., Polyaniline Coated Ethyl Cellulose with Improved Hexavalent Chromium Removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2* (8), 2070-2080.
- [3] Rastogi, S. K.; Pal, P.; Aston, D. E.; Bitterwolf, T. E.; Branen, A. L., 8-aminoquinoline functionalized silica nanoparticles: a fluorescent nanosensor for detection of divalent zinc in aqueous and in yeast cell suspension. *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, *3* (5), 1731-1739.
- [4] Wang, L.-Y.; Wang, M.-J., Removal of Heavy Metal Ions by Poly(vinyl alcohol) and Carboxymethyl Cellulose Composite Hydrogels Prepared by a Freeze–Thaw Method. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4* (5), 2830-2837.
- [5] Zhou, X.; Yu, B.; Guo, Y.; Tang, X.; Zhang, H.; Liu, W., Both visual and fluorescent sensor for Zn<sup>2+</sup> based on quinoline platform. *Inorg Chem* **2010**, *49* (9), 4002-4007.

## ประวัติผู้วิจัย

นายไชยวุฒิ สีซาลี เกิดเมื่อวันที่ 6 มกราคม 2540 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมปลายจากโรงเรียนเตรียมอุดมศึกษาน้อมเกล้า จังหวัดกรุงเทพมหานคร เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 58/14 หมู่ 3 ซอย 3 หมู่บ้านซีอตรง ถนนสุขุมวิท แขวงลำผักชี เขตหนองจอก กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10530