



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างโมเลกุลฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ที่มีความไวสูง
และความจำเพาะเจาะจงสำหรับวิเคราะห์ไอออนของโลหะหนัก

Synthesis and quantum chemical calculation of a highly sensitive and
selective fluorescent chemosensor for detection of heavy metal ions

ดารินี พรหมโยธิน

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2556
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างโมเลกุลฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ที่มีความไวและความจำเพาะเจาะจงสำหรับวิเคราะห์ไอออนของโลหะหนัก

แหล่งเงิน ทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 410,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2555 ถึง 30 กันยายน 2556

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ ดารินี พรหมโยธิน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

การศึกษาโครงสร้างและการสังเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์สำหรับวิเคราะห์ไอออนของโลหะหนักโดยพิจารณาอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการตรวจจับไอออนของโลหะในกลุ่มอนุพันธ์ของไดไทอินไพโรซึ่งทำหน้าที่เป็นส่วนฟลูออโรฟอร์ที่เป็นส่วนแสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงของโมเลกุลของสาร และมีการศึกษาส่วนของไอออนฟอรัคือไฮยาโนคริลิก เอไมด์และเอมีน โดยแต่ละหมู่มีความแตกต่างกันที่องค์ประกอบของธาตุที่หมู่ฟังก์ชันส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและการยึดจับกับไอออนของโลหะและมีการตอบสนองต่อไอออนของโลหะหรือการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสาร จากการศึกษาพบว่าการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสารโมเลกุล PY1A ที่มีการตรวจวัดไอออนของโลหะแต่ละชนิดในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ เกิดการตอบสนองหรือการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสารที่แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนของโลหะและความเข้มข้นของสารละลายโลหะ นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของการเติมบัฟเฟอร์พบว่าความเข้มข้นของการดูดกลืนพลังงานและการคายพลังงานมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีการเติมบัฟเฟอร์ โดยความเข้มข้นของบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมต่อการเติมเพื่อความคุม pH ของโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนนี้อยู่ที่ 10-15%

คำสำคัญ : การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ ฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์โลหะหนัก ไดไทอินไพโร

II

Research Title: Synthesis and quantum chemical calculation of a highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for detection of heavy metal ions

Researcher: Darinee Phromyothin College of Nanotechnology

ABSTRACT

Molecular structure and synthesis of fluorescent chemosensor based on dithieno pyrrole derivative as fluorophore, cyanoacetic, amide and amine moieties as ionophore were studied for detection of heavy metal ions. Electron contributions in the frontier molecular orbital and optical properties were conducted in the absence and the presence of metal ions. The fluorescence spectrum was measured the binding mode of metal/PY1A complex by various metal cations (such as Cd^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) and metal concentrations. Comparison of the optical spectrum of complexes in the absence and the presence of buffer indicate that the absorption/emission intensity decreased when the buffer was added. The buffer concentrations (5%, 10%, 15% and 20% v/v) were examined. The results found that increase the proportion of the buffer affect to intensity by the decreased emission intensity with the appropriate concentration of this complexes is 10-15%

Keywords : Quantum chemical calculation, fluorescent chemosensor, pyrrole derivative

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินงบประมาณประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความร่วมมือของผู้ที่เกี่ยวข้องหลายฝ่ายโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว และ ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ ที่ให้ข้อเสนอแนะและแก้ปัญหาเกี่ยวกับงานวิจัยทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณ ศ.ดร.จรัส ลิ้มตระกูล ศ.ดร.สุภา ทารหนองบัว ดร.ทรงวุฒิ สุรมิตร ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำหรับการสนับสนุนการทำงานวิจัยในทุกๆด้าน โดยเฉพาะการอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ และโปรแกรมทางเคมีสำหรับการคำนวณ ขอขอบคุณ นางสาวปวรพรรณ ธนากิจ นายภควัต จิตตระทาน นางสาว รัชนีวรรณ ปุยงาม นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์. และเจ้าหน้าที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีทุกคน สำหรับความสำเร็จของงานวิจัยนี้

ดารีณี พรหมโยธิน
หัวหน้าโครงการวิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
1.5 คำสำคัญของการวิจัย.....	4
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	5
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....	5
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	6
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	8
3.1 การคำนวณทางคอมพิวเตอร์.....	8
3.2 การสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมี.....	8
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	10
4.1 การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์.....	10
4.1.1 ศึกษาอิทธิพลขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้าง.....	10
4.1.2 ศึกษาอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชันที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างเซนเซอร์.....	12
4.1.3 ศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของ PY1A.....	16
4.1.4 ศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของ PY1B.....	20
4.1.5 ศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของ PY1C.....	25
4.2 การสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมี.....	28

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.2.1 การสังเคราะห์ PY1A.....	28
4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของ PY1A.....	29
4.3 การตรวจวัดเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะ.....	30
4.3.1 การศึกษาค่าการดูดกลืน-คายพลังงานของ PY1A.....	31
4.3.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะ.....	32
4.3.3 การศึกษาสมบัติการคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะ.....	33
4.3.4 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของเหล็ก.....	34
4.3.5 การศึกษาสมบัติการคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของเหล็ก.....	34
4.3.6 การศึกษาผลของบัฟเฟอร์.....	35
4.3.7 การศึกษาค่า Limit of detection.....	37
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	40
เอกสารอ้างอิง.....	41
ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย.....	43

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้างของ PY1A	11
4.2 เพอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะ.....	14
4.3 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gap}) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength, f) และการทรานสิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส.....	15
4.4 เพอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะของ PY1A.....	19
4.5 เพอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะของ PY1B.....	23
4.6 เพอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะของ PY1C.....	27
4.7 การคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของ Zn ที่ความเข้มข้น 0-100 μM	38

VII

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของสารเซนเซอร์ทางเคมี.....	3
4.1 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้าง.....	10
4.2 โครงสร้างของโมเลกุล PY1A, PY1B และ PY1C	11
4.3 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1A, PY1B และ PY1C ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า.....	13
4.4 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1A, PY1B และ PY1C	13
4.5 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1A และ PY1A ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า.....	15
4.6 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1A มีการจับกับไอออนของโลหะ.....	18
4.7 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1B และ PY1B ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า.....	21
4.8 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1B มีการจับกับไอออนของโลหะ.....	21
4.9 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1C และ PY1C ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า.....	25
4.10 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1C มีการจับกับไอออนของโลหะ.....	26
4.11 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซนเซอร์ PY1A	28
4.12 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR).....	29
4.13 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR).....	30
4.14 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายและการเรืองแสงของเซนเซอร์ PY1A ที่มีไอออนโลหะแต่ละชนิดที่ความเข้มข้น 5×10^{-5} M.....	30
4.15 การดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ PY1A	31
4.16 การดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น $100 \mu\text{M}$	32
4.17 การคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น $50 \mu\text{M}$	33
4.18 การดูดพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆตั้งแต่ $5-500 \mu\text{M}$	34
4.19 การคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆตั้งแต่ $5-500 \mu\text{M}$	34
4.20 (ก) และ (ข) การดูดพลังงานและการคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีการเติมปริมาณบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น $0.02 \mu\text{M}$	35
4.21 การคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่มีการเติมบัฟเฟอร์ความเข้มข้น $0.02 \mu\text{M}$ ที่ 10%.....	36

VIII

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.22 (ก) การดูพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆ (ข) การดูพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่มีการเติมบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.02 μM ในปริมาณ10%.....	36
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของการคายพลังงานกับปริมาณของบัฟเฟอร์ที่แต่ละความเข้มข้นของไอออนเหล็ก.....	37
4.24 การคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของ Zn ที่ความเข้มข้น 0-100 μM	38
4.25 การคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของสังกะสีที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงตามปริมาณความเข้มข้นของไอออน.....	39

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำงานวิจัย

ไอออนของโลหะมีความสำคัญต่อระบบร่างกาย เช่น เหล็ก แมกนีเซียม แคลเซียม เป็นต้น แต่ควรได้รับในปริมาณที่เหมาะสม ในขณะที่หากได้รับในปริมาณมากเกินไปก็จะส่งผลร้ายต่อระบบภายในของร่างกาย อาทิเช่น ส่งผลให้โครงสร้างของโปรตีนผิดปกติ เกิดการยับยั้งระบบเอนไซม์ และทำให้เกิดความเป็นพิษร้ายแรง หรือก่อให้เกิดมะเร็ง เช่น โลหะปรอทและตะกั่ว ส่งผลต่อการทำงานของระบบประสาทส่วนกลางผิดปกติ โลหะทองแดง แคดเมียม และปรอท ส่งผลต่อการทำงานของตับและไต ส่วนโลหะนิกเกิล โครเมียม และแคดเมียม ส่งผลต่อกระดูก ผิวหนัง และฟัน เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการวิจัยเพื่อพัฒนาระบบเซนเซอร์ที่ทำการตรวจวัดสารเคมีจำพวกไอออนของโลหะ โดยมีการนำเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ไอออนโลหะ โดยใช้สมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์เปลี่ยนแปลงไป เซนเซอร์แบบนี้มีข้อดีที่สามารถออกแบบและดัดแปลงโครงสร้างได้ง่าย ยังมีความจำเพาะเจาะจงและสภาพ่วงไวในการตรวจจับไอออนที่สูง สามารถตรวจสอบไอออนโลหะได้รวดเร็วและไม่ทำลายสารตัวอย่าง การสังเคราะห์และการออกแบบโมเลกุลฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์นั้นต้องคำนึงถึงองค์ประกอบหลักของโครงสร้าง ซึ่งโครงสร้างของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ประกอบด้วยสองส่วนคือ ฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore) เป็นส่วนที่แสดงสมบัติการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์และไอโอโนฟอร์ (Ionophore) เป็นส่วนที่ทำหน้าที่จับไอออนของโลหะ นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงช่องว่างของโมเลกุลเซนเซอร์ที่เหมาะสมกับไอออนของโลหะหรือการเกิดอันตรกิริยาของอะตอมในโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนของโลหะ การตรวจวัดไอออนเพื่อทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณนั้นจะขึ้นอยู่กับส่วนของไอโอฟอร์และฟลูออโรฟอร์ตามลำดับ

ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ถูกออกแบบให้มีกระบวนการทำงานผ่านกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือการถ่ายเทประจุ กระบวนการทำงานที่ถูกนำมาใช้อธิบายได้แก่ กระบวนการ Photoinduced Electron Transfer (PET) และกระบวนการ Photoinduced Charge Transfer (PCT) สำหรับการปรับปรุงฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์สามารถทำได้โดยการปรับปรุงโครงสร้างไอโอโนฟอร์ ซึ่งส่งผลต่อการตรวจจับไอออนโลหะที่จำเพาะเจาะจงและโครงสร้างฟลูออโรฟอร์ ซึ่งมีผลต่อสภาพไวในการตรวจวัด นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดไอออนของโลหะยังขึ้นอยู่กับถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างส่วนของไอโอโนฟอร์และส่วนของฟลูออโรฟอร์อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ทำหน้าที่เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะ

1.2.2 ศึกษาลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์ โดยจำลองโครงสร้างโมเลกุลผ่านโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) และ Time-Dependent DFT โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p) เบสิสเซตพร้อมทั้งโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์เมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะ ด้วยระเบียบวิธี Time-Dependent DFT โดยใช้ B3LYP/lan12dz เบสิสเซต

1.2.3 ศึกษากระบวนการและสังเคราะห์โมเลกุลของสารอินทรีย์

1.2.4 วิเคราะห์โครงสร้างสารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ พร้อมทั้งศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางแสง เพื่อทำหน้าที่เป็นเซนเซอร์ ตรวจวัดไอออนของโลหะต่างๆ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

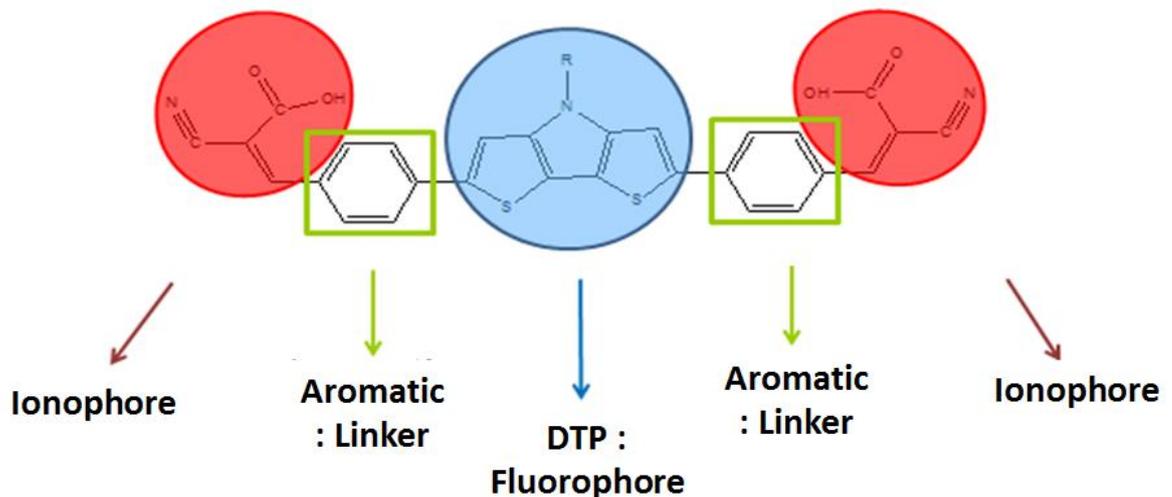
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของเซนเซอร์พร้อมทั้งหลักการและทฤษฎีของเซนเซอร์ทางเคมี เริ่มจากทำการออกแบบและจำลองโครงสร้างโมเลกุลเพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น การกระจายตัวของอิเล็กตรอนแต่ละโมเลกุลภายในโครงสร้าง การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นไปสู่และสถานะกระตุ้นของโมเลกุลเป็นต้น ด้วยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์และวิเคราะห์โครงสร้างเซนเซอร์กับไอออนของโลหะ เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าว หลังจากนั้นจึงทำการสังเคราะห์โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีสมบัติการเรืองแสง เพื่อทำหน้าที่เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนของโลหะ สารอินทรีย์ที่ศึกษาคืออนุพันธ์ของ Dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole (DTP) เป็นส่วนฟลูออโรฟอร์ซึ่งมีผลต่อสมบัติทางแสงในการดูดและคายพลังงาน การสังเคราะห์ DTP เริ่มจาก ไดไทโอพีนทำปฏิกิริยากับหมู่อะมิโนให้มีการเชื่อมติดเป็นวง เพื่อเพิ่มการกระจายของอิเล็กตรอน เนื่องจากมีหมู่อะมิโนเป็นหมู่อิเล็กตรอนและไดไทโอพีนเป็นหมู่อิเล็กตรอน จากนั้นนำมาทำการต่อด้วยวงอะโรมาติก เพื่อเพิ่มการดูดกลืนพลังงานและใช้เป็นตัวเชื่อมระหว่างส่วนฟลูออโรฟอร์และส่วนไอโอโนฟอร์และต่อส่วนไอโอโนฟอร์ที่ทำหน้าที่ดักจับไอออนของโลหะคือ หมู่อะมิโนครีลิคเอซิก วิเคราะห์โครงสร้างสารอินทรีย์ด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) และ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และตรวจสอบการตอบสนองต่อไอออนของโลหะ ศึกษาอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมที่มีผลต่อการตรวจจับไอออนของโลหะเช่น ค่าพีเอช ปริมาณบัฟเฟอร์ และความเข้มข้นของไอออนของโลหะ โดยการทดสอบสมบัติทางแสงเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของเซนเซอร์ตรวจวัดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ด้วย Fluorometry Spectroscopy และ UV-visible Spectroscopy

1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

โครงการวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการทำงานวิจัยหลักเป็นสามส่วนคือ

1.4.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของเซนเซอร์ทางเคมี โดยอาศัยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม ใช้เทคนิคการศึกษาออกแบบวัสดุศาสตร์โดยอาศัยการคำนวณบนเครื่องคอมพิวเตอร์โดยคำนวณทั้งทางกลศาสตร์โมเลกุลและกลศาสตร์ควอนตัมเพื่อให้ได้โครงสร้างสามมิติที่มีพลังงานต่ำสุด แล้วนำไปคำนวณสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์โดยใช้ระเบียบวิธีทางควอนตัม โดยอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนด้วยในออร์บิทัล ด้วยเซตมูลฐาน (basis set) โดยจะพิจารณาการจัดเรียงตัวโครงสร้างของโมเลกุลทั้งในสถานะที่สถานะพื้น (Ground state, สถานะก่อนกระตุ้นด้วยแสง) และสถานะการกระตุ้น (Excited State, สถานะหลังกระตุ้นด้วยแสง) เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจะเกิดการกระโดดของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุล ทำให้เกิดการดูดกลืนแสงและการคายแสงของสาร จากข้อมูลที่ได้ทำให้ทราบสมบัติการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของสาร ซึ่งเราสามารถใช้ในการทำนายสมบัติของสารก่อนทำการสังเคราะห์ เพื่อประหยัดเวลา ค่าใช้จ่ายและลดการสูญเสียสารเคมีโดยไม่จำเป็น

1.4.2 การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ทางเคมี ในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์สารอนุพันธ์ DTP โดยมีสมบัติเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนในโครงสร้าง และมีการต่อโครงสร้างด้วยอโรมาติกและหมู่ฟังก์ชันด้วยไซยาโนอะคริลิก เพื่อเพิ่มการดูดกลืนพลังงานและเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดจับไอออนโลหะ ซึ่งโครงสร้างที่ทำการสังเคราะห์แสดงในภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 โครงสร้างของสารเซนเซอร์ทางเคมี

1.4.3 การทดสอบกับสารประกอบโลหะ

ทำการศึกษาการตอบสนองต่อไอออนของโลหะ เพื่อดูการตอบสนองและการเปลี่ยนแปลงของการดูดกลืนและการเรืองแสงของสาร

1.5 คำสำคัญของงานวิจัย

Quantum chemical calculation, Fluorescence sensor, Chemosensor, Dithieno-pyrrole

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สำหรับงานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นพื้นฐานในการศึกษาและวิจัยต่อยอดในงานด้านเซนเซอร์ต่อไปได้ เนื่องจากได้มีการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารอินทรีย์ ผลของอิทธิพลของการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันต่อการตอบสนองต่อไอออนโลหะ รวมทั้งการสังเคราะห์สารอินทรีย์ดังกล่าวเพื่อดูผลของการดูดกลืนพลังงานและการเรืองแสงของสารเพื่อเทียบกับการคำนวณทางคอมพิวเตอร์ อีกทั้งยังสามารถเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิดได้อีกด้วย

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ (Fluorescence sensor) เป็นเซนเซอร์ทางเคมีที่มีการตอบสนองโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง ซึ่งประกอบด้วยฟลูออโรฟอร์ เป็นส่วนที่ทำหน้าที่แสดงคุณสมบัติการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์และไอโอโนฟอร์ เป็นส่วนที่ทำหน้าที่ดักจับไอออนของโลหะ โดยสองส่วนนี้ต้องมีการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเพื่อให้ทำงานผ่านกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือการถ่ายเทประจุ เมื่อมีการดักจับไอออนโลหะที่ตำแหน่งของหมู่ไอโอโนฟอร์แล้วจะเกิดการแสดงสัญญาณทางแสงหรือการเรืองแสงนั่นเอง

องค์ประกอบของ ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ประกอบด้วย 2 ส่วน

1.) ฟลูออโรฟอร์ เป็นส่วนที่แสดงสมบัติทางแสงซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างภายในของสาร เนื่องจากประกอบไปด้วยพันธะเดี่ยวสลับคู่ (π -conjugate) ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างที่มีความเสถียร เมื่อได้รับพลังงานอิเล็กตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น และคายพลังงานออกมาในรูปแสงเมื่อกลับสู่สถานะพื้น เป็นผลให้เกิดการเรืองแสงเกิดขึ้น โดยผลของขนาดโครงสร้างของฟลูออโรฟอร์ส่งผลต่อการเรืองแสง

2.) ไอโอโนฟอร์ เป็นส่วนที่มีการตรวจจับกับไอออนของโลหะ ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสาร โดยส่วนนี้หมู่ฟังก์ชันที่มีการศึกษาแบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ หมู่ฟังก์ชันที่เป็นวง(cyclic ionophore) และ หมู่ฟังก์ชันที่ไม่เป็นวง การตรวจจับไอออนของส่วนนี้เกิดการอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของธาตุ เช่น ไนโตรเจน (N), ซัลเฟอร์ (S) และ ออกซิเจน (O) เป็นต้น โดยการออกแบบโครงสร้างเพื่อให้มีความจำเพาะในการตรวจวัดไอออนของโลหะเพิ่มขึ้นส่วนใหญ่มักมีการพัฒนาการออกแบบในส่วนของโครงสร้างไอโอโนฟอร์เช่น การออกแบบโครงสร้างของไอโอโนฟอร์ที่เป็นวงให้เหมาะสมกับขนาดไอออน การเลือกไอโอโนฟอร์ที่มีชนิดของอะตอมที่เกิดอันตรกิริยากับไอออน

กระบวนการเกิดเซนเซอร์แบ่งเป็น 2 ประเภท

1.) กระบวนการ Photoinduced Electron Transfer จะมีการออกแบบให้ส่วนของฟลูออโรฟอร์ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) และส่วนของไอโอโนฟอร์ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) เช่น หมู่เอมีน (-NH₂) หรือ หมู่เอไมด์ (-CONH-) การทำงานของกระบวนการนี้ปกติจะถูกกระตุ้นด้วยแสง เมื่อได้รับพลังงานถึงค่าค่าหนึ่งอิเล็กตรอนในส่วนฟลูออโรฟอร์จะเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้นและหลังจากนั้นอิเล็กตรอนจากส่วนของไอโอโนฟอร์จะเคลื่อนที่ไปสถานะพื้นของส่วนฟลูออโรฟอร์หรือการเกิด intramolecular electron transfer quenching ซึ่งในสถานะนี้จะไม่มีการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ แต่เมื่อได้รับไอออนของโลหะที่ส่วนของไอโอโนฟอร์ทำให้

อิเล็กตรอนในสภาวะพื้นของไอโอโนฟอรั่มีพลังงานที่ต่ำกว่าพลังงานที่สภาวะพื้นของส่วนฟลูออโรฟอรั จึงทำให้ไม่สามารถเกิดการส่งผ่านของอิเล็กตรอนระหว่างไอโอโนฟอรัไปสู่ฟลูออโรฟอรัได้ ดังนั้นในสภาวะที่มีการดักจับไอออนของโลหะเกิดขึ้นจะเกิดการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ โดยความเข้มของการเรืองแสงจะแปรผันตรงปริมาณไอออนของโลหะ

2.) กระบวนการ Photoinduced charge transfer (PCT) จะให้ส่วนฟลูออโรฟอรัทำหน้าที่เป็นทั้งส่วนที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) เช่น หมูเอมีน (-NH₂) และตัวดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing) เช่น หมูไนโตร (-NO₂) ซึ่งจะเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในส่วนของตัวให้อิเล็กตรอนไปสู่ตัวดึงอิเล็กตรอนของฟลูออโรฟอรัหรือการเกิด internal charge transfer (ICT) ซึ่งในสภาวะนี้จะเกิดการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ แต่เมื่อได้รับไอออนของโลหะแสงของการเรืองแสงของฟลูออเรสเซนซ์ก็จะเปลี่ยนแปลงไป โดยความเข้มของการเรืองแสงที่เปลี่ยนไปแปรผันตรงกับปริมาณไอออนของโลหะ

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบฟลูออเรสเซนซ์ที่มีหมู่อิโคโนฟอรัที่ต่างกันเช่น หมูฟังก์ชันไฮยาโนอะซิดิกเอซิดและอะซิดิกเอซิด โดยการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Aggregation-induced emission (AIE) และผลของสารละลายที่มีต่อการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าความแตกต่างของการเรืองแสงเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาทางโครงสร้างทางเคมีที่ต่างกันและพบว่าหมูฟังก์ชันไฮยาโนอะซิดิกเอซิด มีการตอบสนองต่อไอออน K⁺ และไอออน Mn²⁺ ที่ดีกว่าหมูซิดิกเอซิด นอกจากนี้ยังมีการศึกษาระดับพลังงานจาก Oxidation Potential ด้วยเครื่อง Cyclic Voltammetry (CV) พบว่าหมูไฮยาโนอะซิดิกเอซิดมีค่าระดับพลังงานระหว่างสภาวะพื้นกับสภาวะกระตุ้นต่ำกว่าและมีค่าพลังงานที่สภาวะกระตุ้นที่สูงกว่าอะซิดิกเอซิด ซึ่งอาจมาจากความแตกต่างกันของการตอบสนองของหมูฟังก์ชันกับสารละลาย น้ำ และไอออนของโลหะ เมื่อทำการคำนวณค่าระดับพลังงานของสารประกอบฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเคมีคอมพิวเตอร์ ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) จะเห็นการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและพบว่าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนมีลักษณะคล้ายกันแต่เมื่อพิจารณาเฉพาะหมูฟังก์ชันไฮยาโน จะมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนมากกว่า เป็นเหตุผลว่าทำไมสารประกอบที่มีหมูฟังก์ชันเป็นไฮยาโนอะซิดิกเอซิด จึงมีค่าระดับพลังงานที่สภาวะกระตุ้นที่สูงกว่า

สารอินทรีย์ที่พันธะคู่ส่วนใหญ่จะนำมาประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น วัสดุอินทรีย์เรืองแสง (Organic Light Emitting Diode, OLED), ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้า (Field Effect Transistors, FETs) และเซนเซอร์ (Sensor) เนื่องจากสารอินทรีย์ที่มีพันธะคู่สามารถออกแบบและปรับปรุงโครงสร้างซึ่งส่งผลต่อสมบัติสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญในอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ โดยสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์จะขึ้นกับปริมาณของพันธะคู่ภายในโครงสร้าง ซึ่งในการปรับปริมาณพันธะคู่ภายในโครงสร้างนั้นจะขึ้นกับ backbone planarity อย่างไรก็ตาม สารอินทรีย์ต้องคำนึงผลของการละลาย เนื่องจากสารอินทรีย์มีความสามารถในการละลายที่ต่ำ ดังนั้น

จึงต้องมีการต่อหมู่ side chain เพื่อเพิ่มความสามารถในการละลาย แต่ผลของ side chain จะไปทำลาย backbone planarity ทำให้เกิดการขัดขวางกันในการเกิดอันตรกิริยากับสารอื่น ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยควบคุมความหนาแน่นของ side chain และลดขนาดของหมู่เกาะ

Dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole (DTP) เป็นสารอินทรีย์ที่มีความน่าสนใจเนื่องจากมี planarity ที่ดีและเป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่แรง เพราะมีอะตอมไนโตรเจนในโครงสร้าง ซึ่งทำให้แถบพลังงานลดลง (low band gap) จากงานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้าง DTP ที่มีการต่อหมู่เอมีนที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อความยาวของหมู่แอลคิล (alkyl) ในเอมีนเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้มีการกระจายตัวของสารอินทรีย์ดีขึ้นหรือมีความสามารถในการละลายที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง แต่ถ้ามีวงเบนซีนหรือโซ่กิ่งในโครงสร้างเอมีนจะมีความสามารถในการละลายน้อยกว่าและเกิด bathochromic shift หรือมีการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นไปในทางที่ค่ามากขึ้นเมื่อเทียบระหว่างในสภาวะสารละลายกับสภาวะของแข็ง และการมีวงอะโรมาติกและพันธะคู่ภายในโครงสร้างจะทำให้ช่องว่างแถบพลังงานลดลง (band gap) โดยทำการเปรียบเทียบ การต่อเป็นวงของ DTP กับไทโอฟีนพบว่าค่า oxidation potential จะลดลง

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยเริ่มจากการศึกษางานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องและกระบวนการทำงานของเซนเซอร์ทางเคมี ลักษณะของโครงสร้างสารอินทรีย์ที่นำมาเป็นเซนเซอร์ทางเคมี การวิเคราะห์โครงสร้างและปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ จากนั้นนำข้อมูลมาศึกษาทางเคมีคอมพิวเตอร์เพื่อเป็นแนวทางของงานวิจัย เพื่อสร้างเซนเซอร์ทางเคมีโดยใช้สารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ที่สังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิด

3.1 การคำนวณทางคอมพิวเตอร์

การคำนวณทางคอมพิวเตอร์จะคำนวณผ่านโปรแกรม Gaussian09 โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory) และวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สถานะพื้น (ground state) แล้วทำการคำนวณค่าพลังงานที่สถานะเร้าเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นตั้งแต่ระดับพลังงานสถานะเร้าที่ 1-10 โดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density Functional Theory) วิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี cam-B3LYP/6-31G(d) เพื่อนำไปใช้หาการดูดกลืนพลังงาน ความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพื่อศึกษาอิทธิพลของแต่ละส่วนในโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างที่มีการยึดจับกับไอออนของโลหะผ่านวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/lanl2dz/6-31G(d)

3.2 การสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมี

การสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมีจะเริ่มหลังจากผ่านการคำนวณทางโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อทำนายโครงสร้าง ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน การดูดกลืนพลังงาน รวมทั้งอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง ซึ่งส่งผลต่อการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแล้ว การสังเคราะห์โครงสร้างใช้ปฏิกิริยาหลักคือ Buchwald-Hartwig reaction, Suzuki reaction และ Ullmann reaction โดยการสังเคราะห์เป็นไปตามภาพที่ 3.1 ซึ่งแต่ละขั้นการสังเคราะห์ต้องมีการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR) และหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

สารเคมี

1. 3,3'-dibromo 2,2'-dithiophene
2. 2-methylbutylamine
3. Sodium tertbutoxide (NaO-tBu)
4. (Pd₂dBa)
5. (s)-BINAP
6. N-bromosuccenamide (NBS)
7. 4-formylphenylboronic acid
8. TBAB
9. potassium carbonate (K₂CO₃)
10. Pd(PPh₃)₄
11. piperidene
12. toluene
13. tetrahydrofuran (THF)
14. dimethylformamide (DMF)
15. acetonitrile
16. (CH₃COO)₂Mn
17. (CH₃COO)₂Fe
18. (CH₃COO)₂Co
19. (CH₃COO)₂Ni
20. (CH₃COO)₂Cu
21. (CH₃COO)₂Zn
22. (CH₃COO)₂Hg
23. (CH₃COO)₂Cd
24. (CH₃COO)₂Pb

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ผลการวิจัยของสารเซนเซอร์ทางเคมีนั้นได้แบ่งเป็น 3 ส่วน เพื่อใช้ในการอธิบายงานวิจัยที่ทำการศึกษา โดยเริ่มจากการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์เพื่อทำนายโครงสร้าง ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน รวมทั้งผลของอิทธิพลที่ส่งผลต่อการตอบสนองของไอออนของโลหะ ซึ่งเป็นข้อมูลในการทำการออกแบบการสังเคราะห์สารเพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดไอออนของโลหะ ส่วนต่อมาคือส่วนการสังเคราะห์สารซึ่งเป็นส่วนที่แสดงถึงการสังเคราะห์ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเพื่อยืนยันโครงสร้างของสาร รวมทั้งการอธิบายผลของการสังเคราะห์ที่ส่งผลต่อการตอบสนองต่อไอออนของโลหะ ส่วนสุดท้ายคือการทดสอบการตอบสนองต่อไอออนของโลหะเพื่อพิสูจน์ว่าสารที่ทำการสังเคราะห์นั้นเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นเซนเซอร์ทางเคมีต่อไป

4.1 การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

4.1.1 ศึกษาอิทธิพลขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้าง

4.1.1.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์

Name	Molecular structure	HOMO	LUMO
DTP			
A-DTP			
Side-DTP			
PY1A			

ภาพที่ 4.1 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้าง

จากภาพที่ 4.1 เป็นการแสดงการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยพบว่าเมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานถึงค่าค่าหนึ่งแล้วอิเล็กตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น พบว่าการเพิ่มโครงสร้างแต่ละส่วนส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอน โดยการเพิ่มของวงอโรมาติกส่งผลต่อการกระจายของอิเล็กตรอนในโครงสร้างได้ดี แต่เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของหมู่ไซยาโนอะคริลิกพบว่าอิเล็กตรอนมีการกระจายไปอยู่ที่ส่วนนี้มาก นอกจากนี้จำนวนของหมู่

ไซยาโนอะคริลิกก็ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนด้วย เนื่องจากหมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน ดังนั้นจำนวนของหมู่ไซยาโนอะคริลิกส่งผลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแต่ละด้านซึ่งสามารถเห็นได้จากผลของความหนาแน่นของสถานะในภาพที่ 4.1

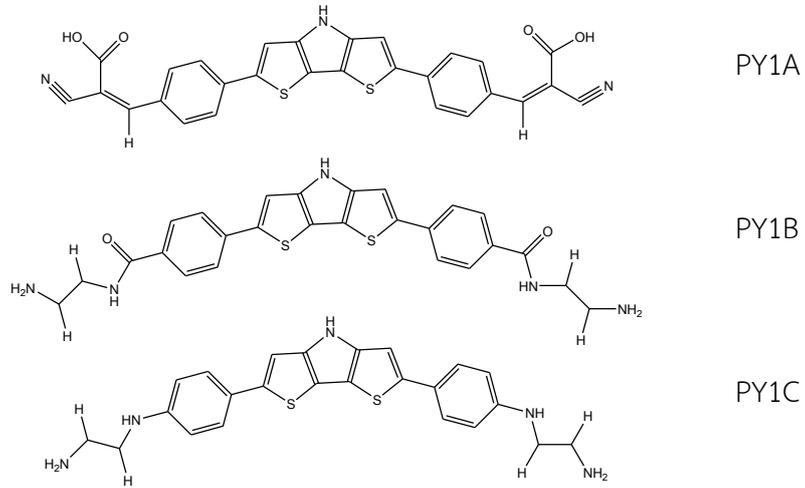
4.1.1.2 ความหนาแน่นสถานะ

ตารางที่ 4.1 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้างของ PY1A

Molecule	Orbital	Functional group	Aromatic	DTP	Aromatic	Functional group
DTP	LUMO	-	-	100	-	-
	HOMO	-	-	100	-	-
A-DTP	LUMO	-	36	64	-	-
	HOMO	-	15	85	-	-
Side-DTP	LUMO	53	31	17	-	-
	HOMO	6	15	79	-	-
PY1A	LUMO	15	11	18	20	37
	HOMO	5	12	70	10	4

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ในโครงสร้างโดยการเพิ่มขึ้นขององค์ประกอบแต่ละส่วนสามารถส่งผลต่อปริมาณอิเล็กตรอนในแต่ละส่วนของโครงสร้างดังแสดงในตาราง 4.1 พบว่าการเพิ่มขึ้นของวงอะโรมาติกส่งผลให้อิเล็กตรอนที่สถานะพื้นอยู่ที่บริเวณ DTP และเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจะเคลื่อนที่ไปส่วนของวงอะโรมาติก เนื่องจาก DTP เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนซึ่งส่งผลให้ปริมาณอิเล็กตรอนในส่วนนี้ลดลง ดังนั้นเมื่อมีถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนก็จะเคลื่อนที่ไปยังส่วนอื่น แต่เมื่อมีการเพิ่มหมู่ไซยาโนอะคริลิก ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแต่ละส่วนจะเปลี่ยนแปลงไป โดยที่สถานะพื้นอิเล็กตรอนจะอยู่ที่บริเวณ DTP และเมื่อถูกกระตุ้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ที่ส่วนของวงอะโรมาติกและหมู่ไซยาโนอะคริลิกตามลำดับ

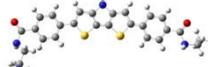
4.1.2 ศึกษาอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชันที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างเซนเซอร์



ภาพที่ 4.2 โครงสร้างของโมเลกุล PY1A, PY1B และ PY1C

การศึกษากการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่มีการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันคือ ไฮยาโนอคริลิก เอไมด์และเอมีนตามลำดับ โดยแต่ละหมู่มีความแตกต่างกันที่องค์ประกอบของธาตุที่หมู่ฟังก์ชัน ดังภาพที่ 4.2 ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและการยึดจับกับไอออนของโลหะเช่น ไฮยาโนอะคริลิกเป็นหมู่ที่มีพันธะสามระหว่างคาร์บอน (C) กับไนโตรเจน (N) รวมทั้งมีหมู่คาร์บอกซิลิก(COOH) ซึ่งเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนทั้งคู่ ส่งผลให้แนวโน้มของอิเล็กตรอนที่สถานะเร้าอยู่ที่หมู่ไฮยาโนอะคริลิก แต่สำหรับหมู่เอไมด์และเอมีนนั้นการกระจายของอิเล็กตรอนอาจไม่มีการเคลื่อนที่เนื่องจากไม่มีส่วนของหมู่ฟังก์ชันเหมือนไฮยาโนอะคริลิก จากข้อมูลทางโครงสร้างทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ในเบื้องต้นก่อนทำการคำนวณผ่านโปรแกรมคอมพิวเตอร์ แต่ถึงอย่างไรก็ต้องทำการคำนวณเพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติต่างๆเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการออกแบบเพื่อสังเคราะห์สารต่อไป

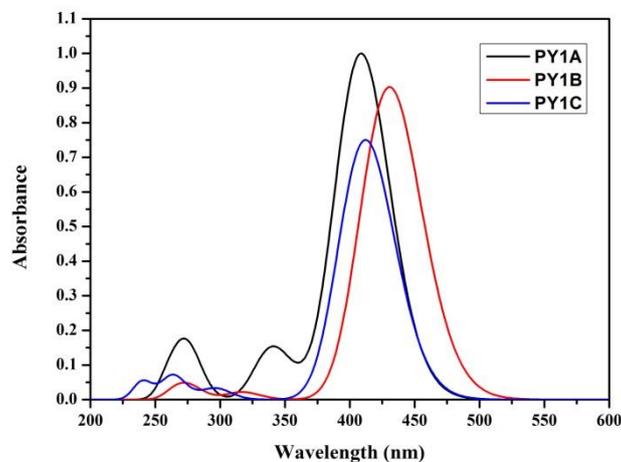
4.1.2.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์

Molecule	Structure	HOMO	LUMO
PY1A			
PY1B			
PY1C			

ภาพที่ 4.3 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1A, PY1B และ PY1C ที่สถานะพื้นและสถานะเร้า

การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้นของ PY1A, PY1B และ PY1C พบว่าปริมาณของอิเล็กตรอนจะมีการกระจายตัวไปยังหมู่ไซยาโนอะคริลิก เอมีน และเอไมด์ ซึ่งหมู่ไซยาโนอะคริลิกเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนจึงมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปยังส่วนนี้ ส่วนเอมีนและเอไมด์นั้น พบว่าเอมีนมีลักษณะการกระจายตัวของอิเล็กตรอนไปยังหมู่เอไมด์ที่มากกว่าหมู่เอมีน โดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปยังหมู่ฟังก์ชันนั้นส่งผลต่อการยึดจับของไอออนของโลหะ นอกจากนี้แล้ว ยังต้องมีการพิจารณาผลของความหนาแน่นและวิเคราะห์ผลของสารที่มีการยึดจับกับไอออนด้วย

4.1.2.2 การดูดกลืนพลังงาน



ภาพที่ 4.4 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1A, PY1B และ PY1C

การดูดกลืนพลังงานของสาร PY1A, PY1B และ PY1C เพื่อใช้ในการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้นแสดงในภาพ 4.4 ซึ่งแสดงโอกาสของค่าพลังงานที่อิเล็กตรอนสามารถใช้ในการเปลี่ยนสถานะได้ พบว่า PY1A, PY1B และ PY1C ค่าความยาวคลื่นสูงสุดที่ 410, 430 และ 410 nm ตามลำดับ

4.1.2.3 ความหนาแน่นสถานะ

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซนต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะ

Molecule	Orbital	Functional group	aromatic	DTP	aromatic	Functional group
PY1A	L+2	15	6	53	10	16
	L+1	38	20	11	8	24
	LUMO	15	11	18	20	37
	HOMO	5	12	70	10	4
	H-2	12	15	57	11	5
	H-3	22	11	24	20	21
PY1B	L+1	14	16	21	26	22
	LUMO	9	20	48	16	7
	HOMO	2	16	71	9	1
	H-3	82	7	6	4	1
	H-7	0	0	0	9	90
PY1C	L+3	1	64	2	33	0
	L+2	0	32	10	57	1
	LUMO	1	13	65	20	1
	HOMO	2	10	68	17	3
	H-1	17	19	16	17	31
	H-2	27	10	7	2	54
	H-3	11	1	50	7	31
	H-6	35	8	26	12	19
H-9	0	17	61	21	0	

จากตารางที่ 4.2 พบว่า PY1A มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานสถานะพื้นที่ไม่เลกุล DTP และเมื่อถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังโมเลกุล functional ที่ระดับพลังงานสถานะกระตุ้น ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบแล้วพบว่าปริมาณการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ไม่เลกุล DTP ที่ปริมาณมากที่สุดอยู่ที่ระดับพลังงาน HOMO และปริมาณอิเล็กตรอนที่กระจายไปยัง functional

มากที่สุดคือที่ระดับพลังงาน LUMO สำหรับ PY1B และ PY1C พบว่าปริมาณการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ระดับสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นนั้นมีการกระจายตัวจาก DTP ไป functional เหมือนกับ PY1A

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_{gap}) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength, f) และการทรานสิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส

Molecule	Electronic transition	E_{gap} (eV)	λ_{max} (nm)	f	Main contribution
PY1A	$S_0 \rightarrow S_5$		274	0.1659	H-2 \rightarrow L+0 (38%)
	$S_0 \rightarrow S_9$		261	0.1241	H-3 \rightarrow L+0 (18%) H-0 \rightarrow L+2 (17%)
	$S_0 \rightarrow S_2$		340	0.2853	H-0 \rightarrow L+1 (78%)
	$S_0 \rightarrow S_1$		408	1.8585	H-0 \rightarrow L+0 (80%)
PY1B	$S_0 \rightarrow S_8$		270	0.0226	H-7 \rightarrow L+0 (28%)
	$S_0 \rightarrow S_6$		278	0.0274	H-3 \rightarrow L+0 (36%)
	$S_0 \rightarrow S_2$		317	0.0380	H-3 \rightarrow L+0 (36%)
	$S_0 \rightarrow S_1$		430	1.6786	H-0 \rightarrow L+0 (94%)
PY1C	$S_0 \rightarrow S_9$		238	0.0518	H-6 \rightarrow L+0 (21%) H-9 \rightarrow L+0 (17%)
	$S_0 \rightarrow S_8$		242	0.0529	H-3 \rightarrow L+0 (21%) H-9 \rightarrow L+0 (17%) H-6 \rightarrow L+0 (13%)
	$S_0 \rightarrow S_7$		261	0.0578	H-2 \rightarrow L+0 (54%)
	$S_0 \rightarrow S_6$		263	0.0583	H-0 \rightarrow L+3 (24%) H-0 \rightarrow L+2 (15%) H-1 \rightarrow L+3 (10%)
	$S_0 \rightarrow S_1$		411	1.3949	H-0 \rightarrow L+0 (95%)

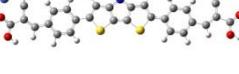
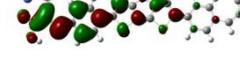
ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติทางแสงของเซนเซอร์ทางเคมี โดยเมื่อพิจารณา ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ของ PY1A พบว่าค่าความแรงออสซิลเลเตอร์สูงสุดมีค่า 1.8585 ที่ความยาวคลื่น 408 nm เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่เคลื่อนที่จากระดับพลังงาน HOMO ไปยัง LUMO สำหรับ PY1B ที่ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์สูงสุดมีค่า 1.6786 ตรงกับความยาว 430 nm เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงาน HOMO ไป LUMO และ PY1C มีค่าความแรงออสซิลเลเตอร์สูงสุดที่ 1.3949 มีความยาวคลื่นที่ 411 nm เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากระดับ

พลังงาน HOMO ไป LUMO จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า PY1A, PY1B และ PY1C เมื่อมีความแตกต่างกันของหมู่ฟังก์ชันส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนพลังงานเพื่อเปลี่ยนสถานะ โดยเมื่อพิจารณากราฟการดูดกลืนพลังงานแล้วพบว่าการดูดกลืนพลังงานเพื่อเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้นมีหลายแบบ ส่งผลให้เกิดกราฟการดูดกลืนหลายช่วงความยาวคลื่น เมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันแล้วพบว่าการดูดกลืนความยาวคลื่นที่ช่วงต่างกัน และเมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในตารางที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าค่าความแรงออสซิลเลเตอร์สูงสุดมีค่าความยาวคลื่นตรงกับการดูดกลืนพลังงานดังแสดงในภาพ 4.4 และมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่อยู่ที่โครงสร้างฟลูออโรฟอร์

4.1.3 ศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของ PY1A

4.1.3.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ PY1A

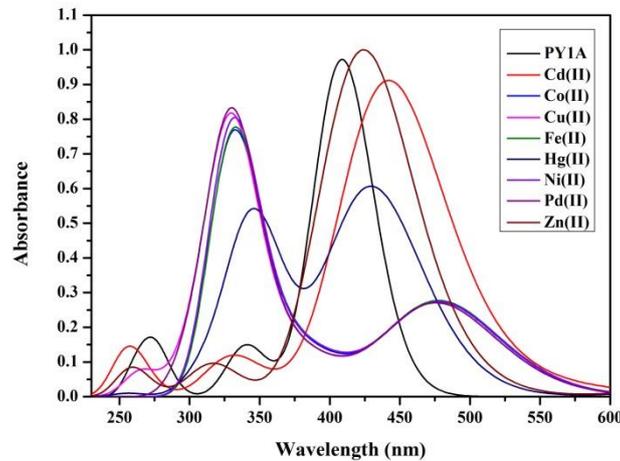
ตารางที่ 4.4 แสดงระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ของโมเลกุล PY1A และ PY1A ที่มี การจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดซึ่งได้แก่ แคดเมียม (Cd), โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu), เหล็ก (Fe), ปรอท(Hg), นิกเกิล (Ni), ตะกั่ว(Pb) และสังกะสี (Zn) ตามลำดับ ซึ่งพบว่าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนแบ่งเป็น 2 แบบคือการกระจายตัวของอิเล็กตรอนไปยังส่วนของไอออนของโลหะ ซึ่งได้แก่ แคดเมียม(Cd), ปรอท(Hg) และสังกะสี (Zn) กับการกระจายตัวของอิเล็กตรอนไปยังด้านตรงข้ามที่มีไอออนของโลหะ ซึ่งได้แก่ โคบอล(Co), คอปเปอร์ (Cu), เหล็ก (Fe), นิกเกิล (Ni) และตะกั่ว (Pb) โดยส่วนใหญ่แล้วอิเล็กตรอนจะมีการกระจายตัวอยู่ที่ส่วนของ DTP และวงอโรมาติก แต่การกระจายตัวของอิเล็กตรอนนี้เป็นพลังงาน HOMO และ LUMO ของโมเลกุลเท่านั้น ดังนั้นต้องมีการพิจารณาค่าพลังงานที่ดูดกลืนเพื่อเปลี่ยนสถานะที่ระดับพลังงานต่างๆด้วย เพื่อหาพลังงานที่สามารถเปลี่ยนสถานะมากที่สุดในการทำนายการเกิดการตอบสนองกับไอออนของโลหะ

Molecule	Structure	HOMO	LUMO
PY1A			
PY1A-Cd			
PY1A-Co			
			

Molecule	Structure	HOMO	LUMO
PY1A-Cu			
PY1A-Fe			
PY1A-Hg			
PY1A-Ni			
PY1A-Pd			
PY1A-Zn			

ภาพที่ 4.5 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1A และ PY1A ที่มีการจับกับไอออนของ โลหะแต่ละชนิดที่สถานะพื้นและสถานะเร้า

4.1.3.2 การดูดกลืนพลังงาน



ภาพที่ 4.6 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1A มีการจับกับไอออนของโลหะ

การดูดกลืนพลังงานของโมเลกุล PY1A และ PY1A ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดแสดงในภาพ 4.6 เมื่อพิจารณาการดูดกลืนพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะพบว่าโลหะแคดเมียม (Cd) และสังกะสี (Zn) มีความยาวคลื่นที่ 440 และ 420 nm ตามลำดับเมื่อเปรียบเทียบกับ PY1A ที่มีความยาวคลื่นที่ 410 nm แล้วพบว่ากราฟมีการเคลื่อนที่ไปยังความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น ส่วนปรอท (Hg) มีการเพิ่มขึ้นของกราฟการดูดกลืนสองช่วงความยาวคลื่นและมีลักษณะกราฟที่มีการดูดกลืนพลังงานที่ความเข้มใกล้เคียงกัน คือ 346 และ 430 nm สำหรับไอออนของโลหะที่เหลือซึ่งได้แก่ โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu), เหล็ก (Fe), นิกเกิล (Ni) และตะกั่ว (Pb) นั้นมีการเปลี่ยนแปลงของกราฟในลักษณะที่กราฟที่มีการดูดกลืนสูงสุดที่มีความยาวประมาณ 320 และ 480 nm ตามลำดับ

4.1.3.3 ความหนาแน่นสถานะ

จากตารางที่ 4.4 PY1A-metal มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างโครงสร้างเซนเซอร์และไอออนของโลหะ ได้แก่ แคดเมียม (Cd), ทองแดง (Cu), ปรอท (Hg), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) โดยสามารถพิจารณาเป็นการให้อิเล็กตรอนแก่อิออนของโลหะและมีการรับอิเล็กตรอนของไอออนของโลหะ พบว่าอิเล็กตรอนควรมีการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นภายในโครงสร้างเซนเซอร์และเคลื่อนไปยังสถานะกระตุ้นของไอออนของโลหะ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า PY1A สามารถตรวจวัดไอออนของแคดเมียม (Cd), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า PY1A สามารถตรวจวัดไอออนของแคดเมียม (Cd), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) และเมื่อเทียบกราฟจากการดูดกลืนพลังงานแล้วพบว่าแคดเมียม (Cd), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) มีการดูดกลืนพลังงานที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสารที่ต่างกันด้วย

ตารางที่ 4.4 เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะของ PY1A

Molecule	orbital	Functional group	aromatic	DTP	aromatic	Functional group	Metal ions
PY1A	L+2	15	6	53	10	16	-
	L+1	38	20	11	8	24	-
	LUMO	15	11	18	20	37	-
	HOMO	5	12	70	10	4	-
	H-2	12	15	57	11	5	-
	H-3	22	11	24	20	21	-
PY1A-Cd	L+2	11	6	38	24	20	0
	L+1	47	25	20	4	2	2
	LUMO	7	6	28	10	6	44
	HOMO	9	5	23	12	7	44
	H-5	15	25	28	10	22	1
PY1A-Co	L+1(A)	10	5	42	25	17	0
	LUMO(B)	9	9	52	20	10	0
	LUMO(A)	52	27	17	3	1	0
	HOMO(A)	5	7	46	24	18	0
	HOMO(B)	3	6	28	23	40	0
	H-1(A)	0	1	3	2	94	0
PY1A-Cu	L+1(A)	12	5	38	26	18	0
	LUMO(B)	6	8	51	23	13	0
	LUMO(A)	49	27	19	3	2	1
	HOMO(A)	4	8	49	23	16	0
	HOMO(B)	11	2	5	4	6	72
	H-3(B)	4	0	0	0	0	96
PY1A-Fe	L+1(A)	9	5	43	25	17	0
	LUMO(B)	9	9	51	21	11	0
	LUMO(A)	53	27	17	3	1	0
	HOMO(A)	5	7	46	24	18	0
	HOMO(B)	3	6	28	23	39	1

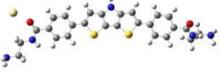
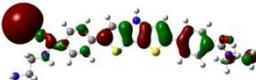
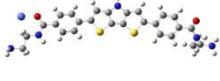
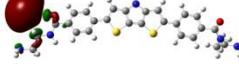
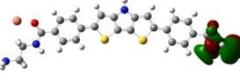
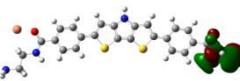
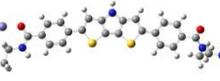
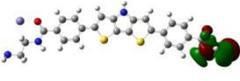
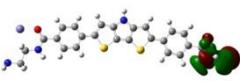
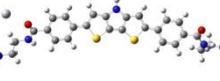
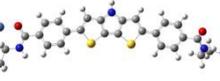
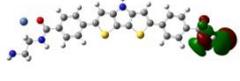
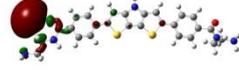
Molecule	orbital	Functional group	aromatic	DTP	aromatic	Functional group	Metal ions
PY1A-Hg	L+1	26	22	35	11	6	0
	LUMO	6	9	39	13	7	26
	HOMO	6	3	15	6	4	66
	H-1	7	15	21	20	35	1
	H-8	90	2	2	1	2	3
PY1A-Ni	L+1(A)	9	5	43	25	17	0
	LUMO(B)	9	9	50	21	11	0
	LUMO(A)	53	27	16	2	1	0
	HOMO(A)	4	7	46	24	18	0
	HOMO(B)	3	6	28	22	39	1
PY1A-Pb	L+1(A)	13	0	0	0	0	87
	LUMO(B)	11	9	45	18	9	9
	LUMO(A)	53	27	16	2	1	1
	HOMO(A)	4	6	42	27	22	0
	HOMO(B)	3	6	27	22	42	0
PY1A-Zn	L+1	45	25	21	4	2	4
	LUMO	9	5	23	8	5	50
	HOMO	12	6	24	14	10	33
	H-1	5	8	28	18	40	1
	H-5	13	22	30	11	23	1

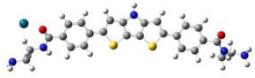
4.1.4 ศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนใน

โครงสร้างของ PY1B

4.1.4.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ PY1B

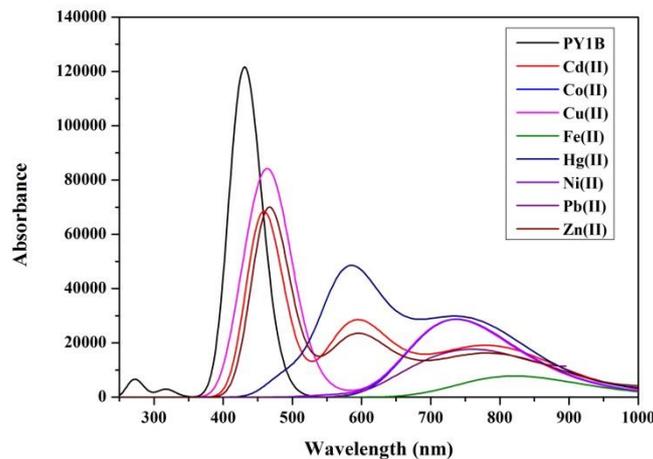
ภาพที่ 4.7 แสดงระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ของโมเลกุล PY1B และ PY1B ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดซึ่งได้แก่ แคดเมียม (Cd), โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu), เหล็ก (Fe), ปรอท(Hg), นิกเกิล (Ni), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) ตามลำดับ ซึ่งพบว่าอิเล็กตรอนมีการกระจายตัวไปยังส่วนของไอออนของโลหะ โดยการกระจายตัวแบบนี้ถือว่าเป็นแนวโน้มที่ดีที่ PY1B สามารถจับไอออนของโลหะได้ แต่อาจจะมีการจำแนกหรือมีความจะเพาะเจาะจงได้ดี ซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมกับการเป็นเซนเซอร์ทางเคมี

Name	Molecule structure	HOMO	LUMO
PY1B			
PY1B-Cd			
PY1B-Co			
			
PY1B-Cu			
			
PY1B-Fe			
			
PY1B-Hg			
PY1B-Ni			
			

Name	Molecule structure	HOMO	LUMO
PY1B-Pd			
PY1B-Zn			

ภาพที่ 4.7 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1B และ PY1B ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า

4.1.4.2 การดูดกลืนพลังงาน



ภาพที่ 4.8 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1B ที่มีการจับกับไอออนของโลหะ

ภาพที่ 4.8 แสดงการดูดกลืนพลังงานของโมเลกุล PY1B และ PY1B ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิด เพื่อพิจารณาการดูดกลืนพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะ ซึ่งจากกราฟพบว่าแคดเมียม (Cd), คอปเปอร์ (Cu), ปรอท (Hg) และสังกะสี (Zn) มีความยาวคลื่นสูงสุดที่ 457, 472, 582 และ 466 nm ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ PY1A ที่มีความยาวคลื่นที่ 410 nm แล้วพบว่ากราฟมีการเคลื่อนที่ไปยังความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นและเกิดการดูดกลืนสองช่วงความยาวคลื่น สำหรับโคบอล (Co), เหล็ก (Fe), นิกเกิล (Ni) และตะกั่ว (Pb) นั้นมีกราฟการดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นเดียวความยาว 724, 808 และ 687 nm ตามลำดับ

4.1.4.3 ความหนาแน่นสถานะ

ตารางที่ 4.5 เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะของ PY1B

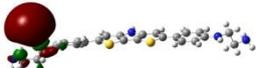
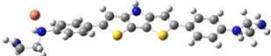
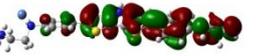
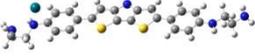
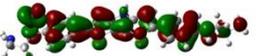
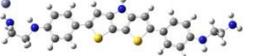
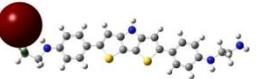
Molecule	orbital	Functional group	aromatic	DTP	aromatic	Functional group	Metal ions
PY1B	L+1	14	16	21	26	22	-
	LUMO	9	20	48	16	7	-
	HOMO	2	16	71	9	1	-
	H-3	82	7	6	4	1	-
	H-7	0	0	0	9	90	-
PY1B-Cd	L+1	6	26	52	14	1	1
	LUMO	3	8	35	12	9	34
	HOMO	3	1	5	3	49	38
	H-2	98	4	0	0	0	2
	H-5	0	3	91	4	3	0
	H-6	3	22	35	32	8	0
PY1B-Co	LUMO(B)	1	7	58	21	12	0
	LUMO(A)	6	0	0	0	0	93
	HOMO(A)	0	0	1	1	99	0
	HOMO(B)	0	1	6	1	92	0
	H-1(B)	0	1	7	11	82	0
	H-4(B)	5	0	13	4	1	73
PY1B-Cu	L+1(A)	16	31	43	9	1	1
	LUMO(B)	1	7	58	21	12	0
	LUMO(A)	6	1	0	0	0	93
	HOMO(A)	0	0	1	1	99	0
	HOMO(B)	0	1	6	1	92	0
	H-1(A)	1	7	48	25	19	0
	H-1(B)	0	1	7	11	82	0
	H-4(B)	93	1	2	2	0	1
PY1B-Fe	LUMO(B)	6	0	0	0	0	94
	LUMO(A)	6	0	0	0	0	94
	HOMO(A)	0	0	0	1	99	0
	HOMO(B)	0	0	0	1	99	0
	H-5(B)	6	16	23	50	4	1
	H-6(B)	5	3	9	78	4	0

Molecule	orbital	Functional group	aromatic	DTP	aromatic	Functional group	Metal ions
PY1B-Hg	LUMO	5	11	40	13	10	21
	HOMO	15	1	4	2	38	40
	H-3	0	4	7	12	77	0
	H-4	0	1	2	5	93	0
	H-5	3	10	72	8	7	0
	H-7	86	3	3	3	1	4
PY1B-Ni	LUMO(B)	2	7	59	21	11	0
	LUMO(A)	7	0	0	0	0	93
	HOMO(A)	0	0	1	1	99	0
	HOMO(B)	0	1	5	1	93	0
	H-1(B)	0	1	7	10	82	0
	H-4(B)	1	12	40	38	8	0
PY1B-Pd	LUMO	6	9	36	12	10	28
	HOMO	4	1	1	1	74	20
	H-2	95	0	0	0	0	4
	H-4	6	0	0	0	0	94
	H-10	3	21	36	31	8	1
PY1B-Zn	L+1	8	28	50	12	1	1
	LUMO	3	8	34	11	9	35
	HOMO	3	1	2	2	62	30
	H-2	98	0	0	0	0	2
	H-5	0	2	91	3	3	0
	H-6	2	20	35	34	8	1

จากตารางที่ 4.5 พบว่า PY1B-metal มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างโครงสร้างเซ็นเซอร์และไอออนของโลหะ โดยการกระจายตัวของอิเล็กตรอนของไอออนของโลหะนั้นมีลักษณะแนวโน้มเคลื่อนที่ไปยังไอออนของโลหะที่สถานะกระตุ้นเหมือนกัน ซึ่งส่งผลต่อการจำเพาะเจาะจงในการแยกชนิดไอออนได้ไม่ตึง จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า PY1B สามารถตรวจวัดไอออนของได้ทุกชนิด และเมื่อพิจารณารูปการดูดกลืนพลังงานพบว่าเมื่อ PY1B-metal ion มีเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนพลังงานซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสารประกอบโลหะ ซึ่งอาจใช้การเปลี่ยนแปลงนี้ในการแยกชนิดไอออนของโลหะแบบชนิดที่ไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อชนิดไอออน

4.1.5 ศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนใน
โครงสร้างของ PY1C

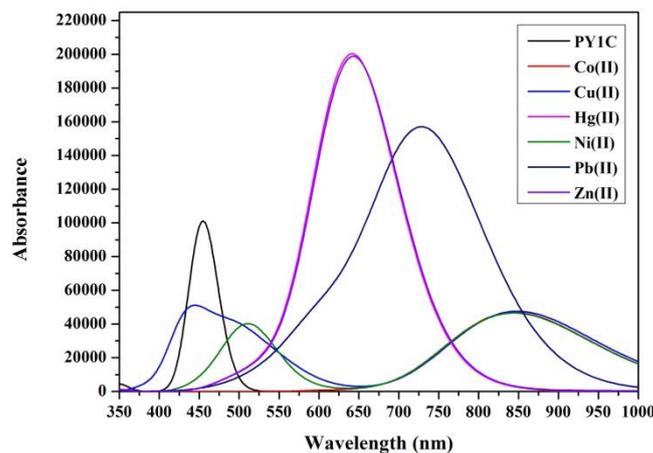
4.1.5.1 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ PY1C

Name	Molecule structure	HOMO	LUMO
PY1C			
PY1C-Co			
			
PY1C-Cu			
			
PY1C-Hg			
PY1C-Ni			
			
PY1C-Pd			
PY1C-Zn			

ภาพที่ 4.9 Frontier Molecular orbital ของโมเลกุลของ PY1C และ PY1C ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่สถานะพื้นและสถานะเร้า

ภาพที่ 4.9 แสดงระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ของโมเลกุล PY1C และ PY1C ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดซึ่งได้แก่ โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu), ปรอท (Hg), นิกเกิล (Ni), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) ตามลำดับ โดยการจับกับไอออนของ แคดเมียม (Cd) และเหล็ก (Fe) นั้นไม่สามารถคำนวณได้ อาจเนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชันของ PY1C นั้นเป็นหมู่เอมีน ซึ่งมีแต่อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนอะตอมเท่านั้น รวมทั้งโครงสร้างที่มีลักษณะไม่ยืดหยุ่น (rigid) ทำให้ไม่สามารถเข้าล้อมไอออนของโลหะ ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวกับโลหะไม่เพียงพอกับไอออนของโลหะจึงหลุดออกจากโครงสร้าง เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นของส่วนไอออนของโลหะ พบว่าลักษณะการกระจายตัวของ โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu) และ นิกเกิล (Ni) นั้นมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้นไปยังส่วนของไอออนของโลหะ ซึ่งสามารถเกิดการจับกับไอออนของโลหะได้

4.1.5.2 การดูดกลืนพลังงาน



ภาพที่ 4.10 ค่าการดูดกลืนพลังงานของสาร PY1C มีการจับกับไอออนของโลหะ

จากการดูดกลืนพลังงานของโมเลกุล PY1C และ PY1C ที่มีการจับกับไอออนของโลหะแต่ละชนิดเพื่อพิจารณาการดูดกลืนพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการจับกับไอออนของโลหะ พบว่าเมื่อเซ็นเซอร์จับกับไอออนของโคบอล (Co) ไม่มีการดูดพลังงานเกิดขึ้น ในขณะที่ คอปเปอร์ (Cu) และนิกเกิล (Ni) มีการดูดกลืนพลังงานสองช่วงความยาวคลื่น ซึ่งลักษณะกราฟเกิดการดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นที่มากขึ้นและความเข้มลดลง ส่วนตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) นั้นมีการดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่นค่าเดียวที่ 460 และ 650 nm ตามลำดับซึ่งลักษณะกราฟเกิดการดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นและความเข้มเพิ่มขึ้น

4.1.5.3 ความหนาแน่นสถานะ

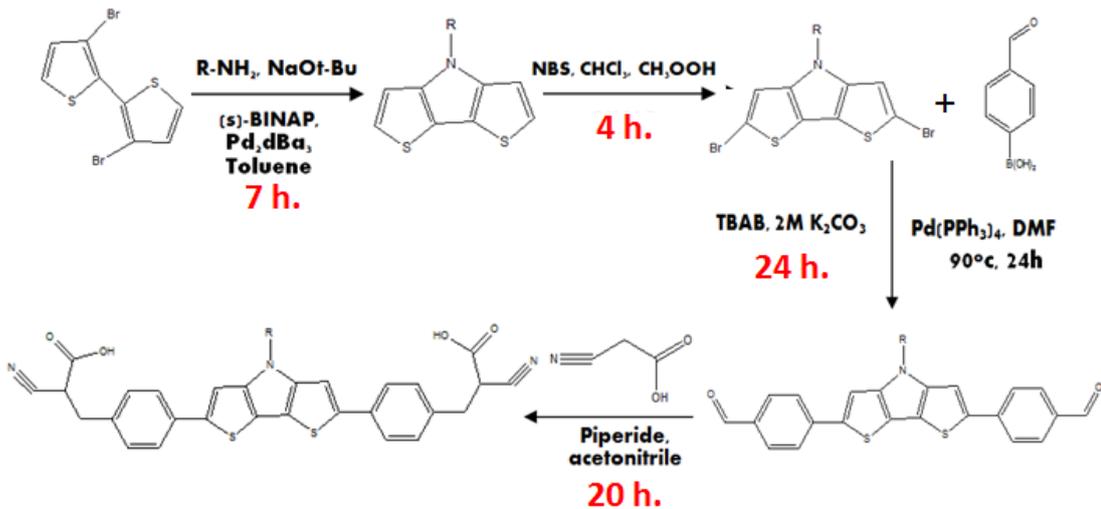
ตารางที่ 4.6 เปอร์เซนต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณความหนาแน่นสถานะของ PY1C

Molecule	orbital	Functional group	aromatic	DTP	aromatic	Functional group	Metal ions
PY1C	L+1	14	16	21	26	22	-
	LUMO	9	20	48	16	7	-
	HOMO	2	16	71	9	1	-
	H-3	82	7	6	4	1	-
	H-7	0	0	0	9	90	-
PY1C-Co	LUMO(B)	0	5	46	32	16	1
	LUMO(A)	9	2	1	0	0	89
	HOMO(A)	0	6	49	27	17	0
	HOMO(B)	0	2	14	5	80	0
PY1C-Cu	L+1(A)	1	35	32	18	3	11
	LUMO(B)	4	3	16	12	6	58
	LUMO(A)	8	2	1	0	0	89
	HOMO(A)	0	6	49	27	17	1
	HOMO(B)	0	2	14	5	78	0
	H-3(B)	4	37	36	9	10	4
PY1C-Hg	LUMO	8	20	46	18	8	0
	HOMO	1	0	0	0	0	99
	H-1	5	9	10	9	67	0
PY1C-Ni	L+1(A)	1	23	57	15	3	1
	LUMO(B)	0	5	46	32	16	1
	LUMO(A)	9	2	0	0	0	89
	HOMO(A)	0	6	49	27	17	0
	HOMO(B)	0	2	13	4	80	0
PY1C-Pb	LUMO	7	18	40	16	7	13
	HOMO	6	13	16	17	30	19
	H-2	3	6	20	13	12	46
	H-3	0	6	7	0	0	86
PY1C-Zn	LUMO	8	20	46	18	8	0
	HOMO	0	0	0	0	0	99
	H-1	5	10	10	9	66	0

จากตาราง 4.6 พบว่า PY1C-metal มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างโครงสร้างเซนเซอร์และไอออนของโลหะ ได้แก่ โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu) และ นิกเกิล (Ni) เป็นไอออนของโลหะที่มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นของเซนเซอร์ไปยังสถานะกระตุ้นของไอออนของโลหะ ซึ่งแสดงการจับกันของเซนเซอร์กับไอออนของโลหะ จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า PY1C ไม่สามารถตรวจจับไอออนของแคดเมียม (Cd) และเหล็ก (Fe) เนื่องจากไม่สามารถคำนวณผลการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างโครงสร้างเซนเซอร์กับไอออนของโลหะได้ สำหรับการกระจายตัวของอิเล็กตรอนพบว่า โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu) และ นิกเกิล (Ni) สามารถตรวจจับได้ และเมื่อพิจารณาการดูดกลืนพลังงานพบว่า การดูดกลืนพลังงานของไอออน โคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu) และ นิกเกิล (Ni) มีลักษณะการดูดกลืนที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถใช้ในการจำแนกชนิดของไอออนของโลหะได้

4.2 การสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมี

4.2.1 การสังเคราะห์ PY1A



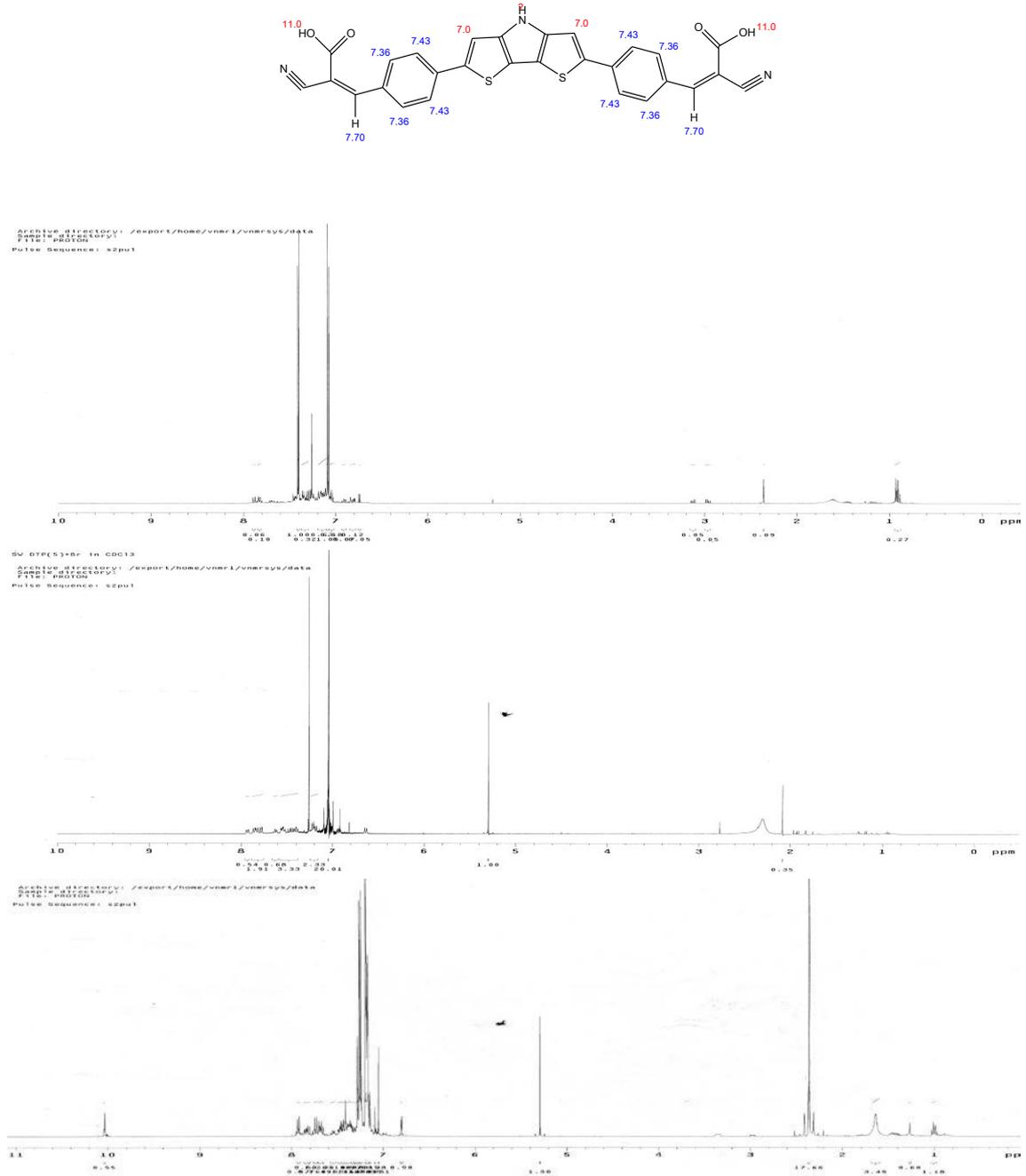
ภาพที่ 4.11 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซนเซอร์ PY1A

การสังเคราะห์เซนเซอร์ PY1A แสดงในภาพที่ 4.11 ซึ่งแต่ละขั้นมีการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR) และมีการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเซนเซอร์ PY1A ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของ PY1A

4.2.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

สเปกโทรสโคปี (NMR)

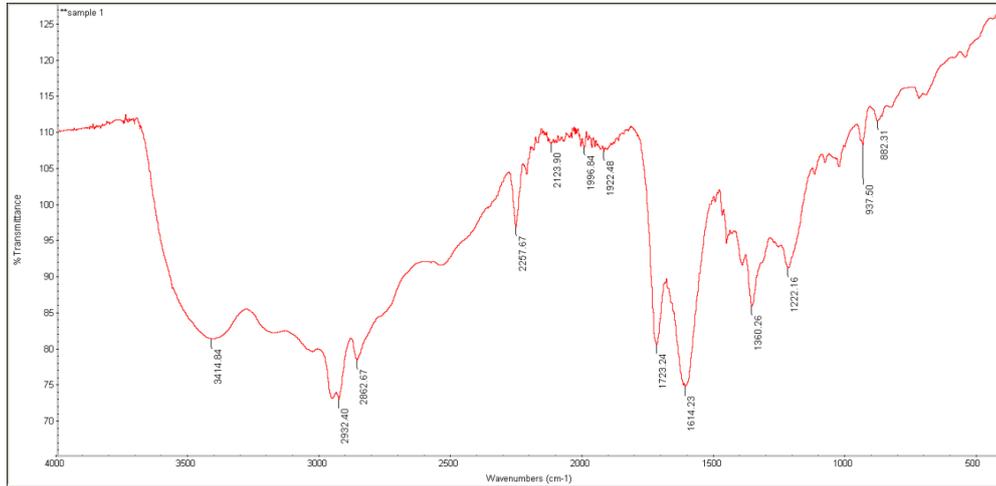


ภาพที่ 4.12 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

จากภาพที่ 4.12 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR) โดยมีการแสดงโครงสร้างหลักของโมเลกุลเซินเซอร์ ซึ่งพบว่า ^1H NMR ของ Py1A (CDCl_3): δ 10.00(s, 1H, -aromatic-C=CHO), 7.90 (s, 1H, - aromatic-CH=C),

7.76 (m, 4H, aromatic-CHO), 7.39 (d, 2H, aromatic-dithieno), 7.26 (s, 1H, dithieno) ในขณะที่การสังเคราะห์ขั้นที่ 4 เป็นการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของ CHO เป็น cyano acetic(CN,COOH) โดยแสดงการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันนี้ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

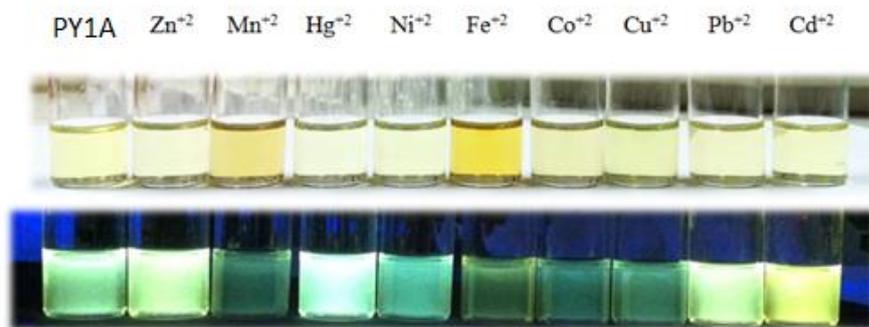
4.2.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)



ภาพที่ 4.13 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

จากภาพที่ 4.13 แสดงการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ซึ่งสามารถบอกองค์ประกอบของโครงสร้างได้ การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ซึ่งสามารถบอกองค์ประกอบของโครงสร้างได้ดังนี้ 882.31 cm^{-1} C-H bend 937.50 cm^{-1} O-H bend 1222.16 cm^{-1} C-O bend 1360.26 cm^{-1} O-H bend 1614.23 cm^{-1} C=C bend 1723.24 cm^{-1} C=O bend 1922.48 cm^{-1} overtones 1996.84 cm^{-1} overtones 2123.90 cm^{-1} overtones 2257.67 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ stretch 2862.67 cm^{-1} C-H stretch 2932.40 cm^{-1} C-H stretch 3414.84 cm^{-1} O-H stretch ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ขึ้น

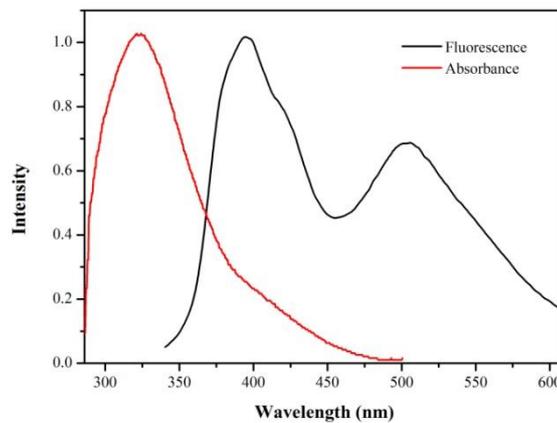
4.3 การตรวจวัดเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะ



ภาพที่ 4.14 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายและการเรืองแสงของเซนเซอร์ PY1A ที่มีไอออนโลหะแต่ละชนิดที่ความเข้มข้น $5 \times 10^{-5}\text{ M}$

จากภาพ 4.14 พบว่าการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของเซนเซอร์ PY1A ที่มีการตรวจวัดไอออนของโลหะแต่ละชนิดในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เกิดการตอบสนองหรือการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสารที่แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนของโลหะและความเข้มข้นของสารละลายโลหะ ไอออนของโลหะแมงกานีส (Mn), เหล็ก (Fe), โคบอล (Co) และทองแดง (Cu) มีการเปลี่ยนแปลงการคายพลังงานในการลักษณะที่ความเข้มลดลง แต่ไอออนของสังกะสี (Zn), ตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) มีการเปลี่ยนแปลงการคายพลังงานแตกต่างจากโมเลกุลของ PY1A หรืออาจกล่าวว่ามี การเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของโมเลกุลสารที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น

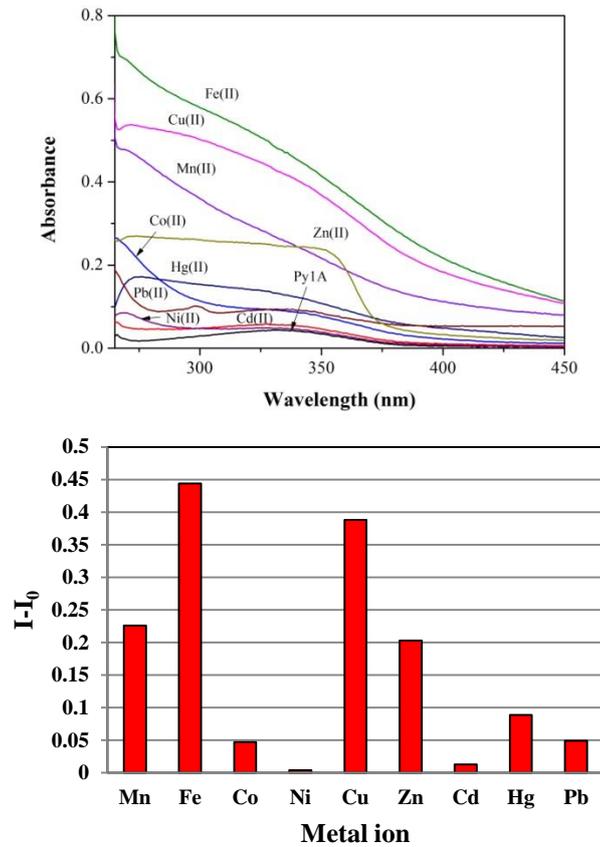
4.3.1 การศึกษาค่าการดูดกลืน-คายพลังงานของ PY1A



ภาพที่ 4.15 การดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ PY1A

PY1A มีการดูดกลืนพลังงานในการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 320 nm ซึ่งเมื่อดูดกลืนพลังงานแล้วเกิดการคายพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะพื้น โดยพลังงานที่ปล่อยออกมาอยู่ในรูปแบบแสงหรือการเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 410 และ 520 nm ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับสารวิเคราะห์ผ่านกระบวนการคอมพิวเตอร์พบที่เกิดพีคที่ความยาวคลื่นที่ 520 nm เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการคายพลังงานภายในโครงสร้างส่วนของฟลูออโรฟอร์หรือการคายพลังงานในระดับพลังงานของโครงสร้าง

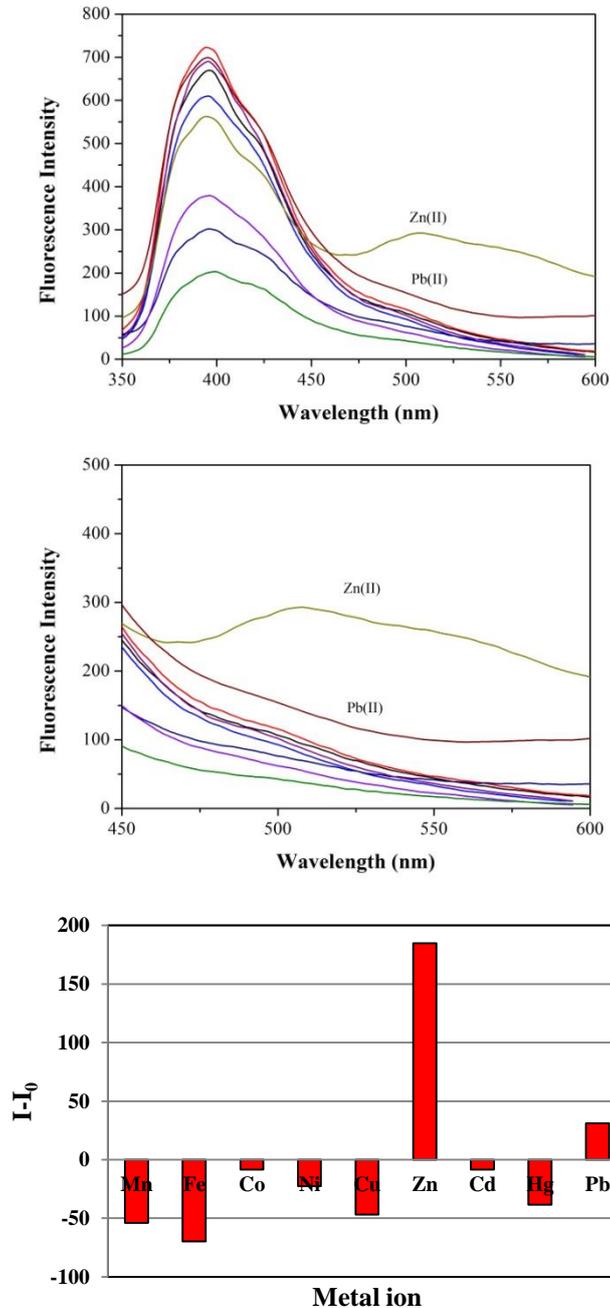
4.3.2 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะ



ภาพที่ 4.16 การดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 100 μM

การศึกษาการดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของโลหะ ได้แก่ แมงกานีส(Mn), เหล็ก (Fe), โคบอล (Co), นิกเกิล (Ni), ทองแดง (Cu), สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd),ปรอท (Hg) และตะกั่ว (Pb) ที่ความเข้มข้น 100 μM โดยทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นสูงสุดของ Py1A คือ 330 nm พบว่าการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนพลังงานของ Py1A กับไอออนของโลหะต่างๆจากมากไปน้อย คือ เหล็ก (Fe)>ทองแดง (Cu)>แมงกานีส (Mn)>สังกะสี (Zn)>ปรอท (Hg)>ตะกั่ว (Pb)>โคบอล (Co)>แคดเมียม (Cd)>นิกเกิล (Ni) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนพลังงานของสารประกอบโลหะมีลักษณะที่แตกต่างกันแต่เมื่อพิจารณาแนวโน้มและความจำเพาะเจาะจงในการจำแนกชนิดของไอออนของโลหะ พบว่าลักษณะของการดูดกลืนพลังงานมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในไอออนของโลหะทุกชนิดแต่ไม่สามารถแยกความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งได้

4.3.3 การศึกษาสมบัติการคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะ

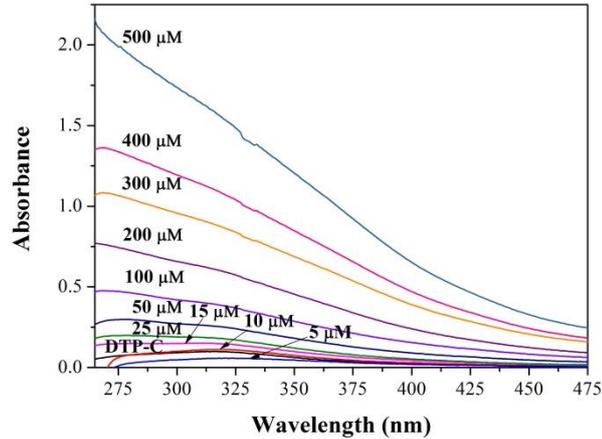


ภาพที่ 4.17 การคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของโลหะที่ความเข้มข้น 50 μM

การศึกษาการคายพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของโลหะ เช่น แมงกานีส(Mn), เหล็ก (Fe), โคบอล (Co), นิกเกิล (Ni), ทองแดง (Cu), สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd), ปรอท (Hg) และตะกั่ว (Pb) ที่ความเข้มข้น 100 μM โดยทำการวิเคราะห์ความยาวคลื่นที่ 510 nm เนื่องจากเป็นช่วงที่มีความแตกต่างของการคายพลังงานของโลหะแต่ละชนิด ซึ่งพบว่าการเปลี่ยนแปลงการคายพลังงานของ Py1A กับไอออนของโลหะต่างๆ โลหะที่มีความจำเพาะเจาะจงในการจำแนกได้ดีที่สุดคือ สังกะสี (Zn) โดยมีการเปลี่ยนแปลงการคายพลังงานหรือการเรืองแสงของสารประกอบโลหะที่ความเข้มข้น

ของการคายพลังงานที่เพิ่มขึ้นและมีการเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นเขียวอมเหลือง ในขณะที่โลหะชนิดอื่นมีการเปลี่ยนแปลงการคายพลังงานที่แตกต่างกันที่ความยาวคลื่น 396 nm โดยความเข้มของการคายพลังงานลดลงแต่ไม่สามารถจำแนกความจำเพาะเจาะจงของสารประกอบโลหะชนิดใดชนิดหนึ่งได้

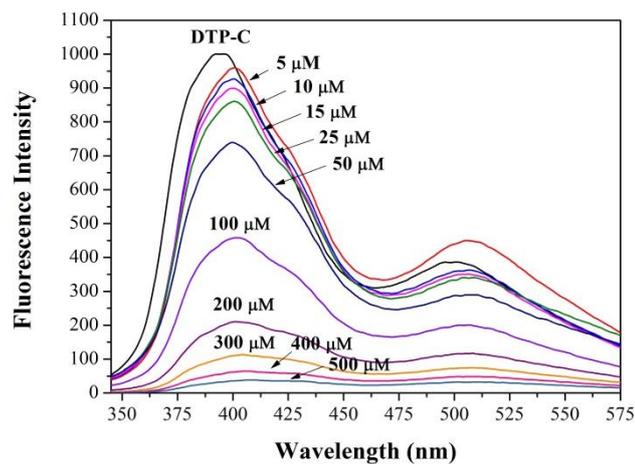
4.3.4 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของเหล็ก



ภาพที่ 4.18 การดูดพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆตั้งแต่ 5-500 μM

การทดสอบการดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของโลหะเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆตั้งแต่ 5-500 μM โดยทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นสูงสุดของ Py1A คือ 320 nm พบว่าเมื่อปริมาณของไอออนเหล็กเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มของการดูดกลืนพลังงานเพิ่มขึ้นและกราฟมีการเคลื่อนที่ไปยังความยาวคลื่นที่น้อยลงหรือดูดกลืนที่พลังงานมากขึ้นด้วย

4.3.5 การศึกษาสมบัติการคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของเหล็ก



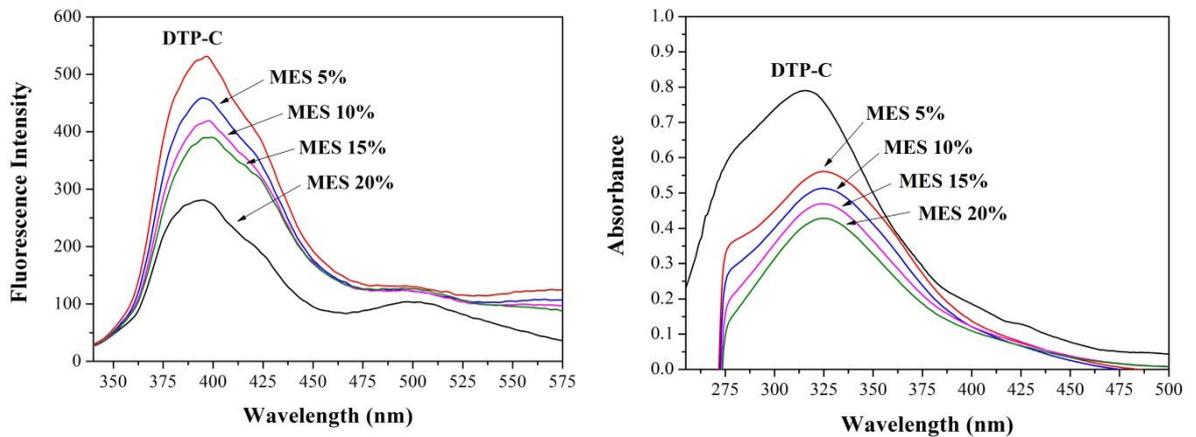
ภาพที่ 4.19 การคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่ความเข้มข้น 5-500 μM

การทดสอบการคายพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆตั้งแต่ 5-500 μM พบว่าเมื่อความเข้มข้นของไอออนเหล็กเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มของการคายพลังงานลดลงและยังเกิดการเคลื่อนที่ของกราฟไปยังความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือพลังงานลดลง แต่ลักษณะของกราฟที่มีไอออนของเหล็กมีลักษณะที่เหมือนกราฟโมเลกุล Py1A ซึ่งพบว่าการมีปริมาณไอออนของเหล็กส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มของการคายพลังงานเท่านั้น

4.3.6 การศึกษาผลของบัฟเฟอร์

4.3.6.1 การศึกษาผลของบัฟเฟอร์ต่อสมบัติการดูดและการคายพลังงานของเซนเซอร์

PY1A



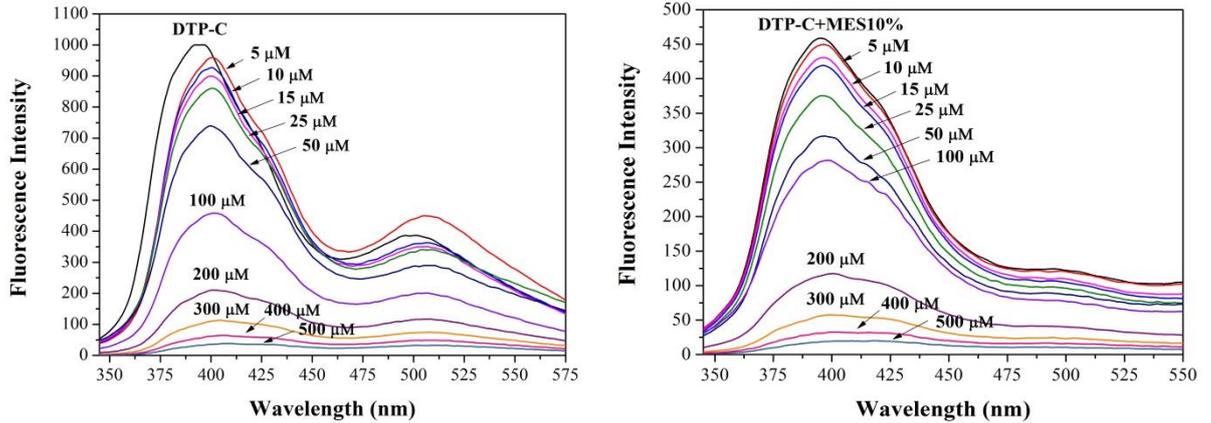
ภาพที่ 4.20 (ก) และ (ข) การดูดพลังงานและการคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีการเติมปริมาณบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.02 μM

ผลของการเติมปริมาณบัฟเฟอร์ที่ 5%, 10%, 15% และ 20% พบว่าเมื่อมีการเติมปริมาณบัฟเฟอร์ส่งผลให้การค่าความเข้มของการดูดพลังงานและคายพลังงานลดลง เนื่องมาจากไอออนของบัฟเฟอร์จะไปขัดขวางการดูดพลังงานและคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์ นอกจากนี้ยังส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของกราฟไปยังความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น แต่ลักษณะของกราฟที่มีการเติมบัฟเฟอร์จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงกราฟการดูดพลังงานและการคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์ Py1A ที่มีไอออนของเหล็ก

4.3.6.2 การศึกษาผลของบัฟเฟอร์ต่อสมบัติการคายพลังงานของเซนเซอร์

PY1A กับไอออนของเหล็ก

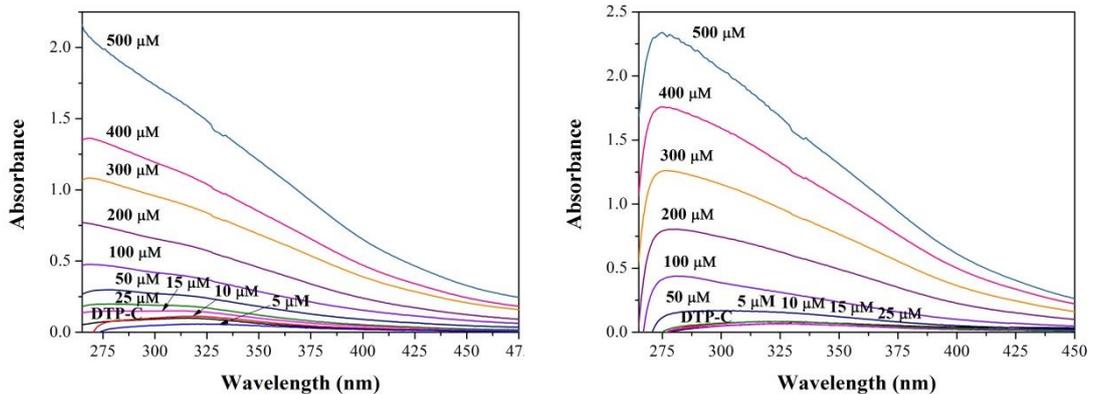
การทดสอบการคายพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆตั้งแต่ 5-500 μM เมื่อมีการเติมบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.02 μM ที่ 10% พบว่าการเติมบัฟเฟอร์ส่งผลให้ความเข้มของการคายพลังงานลดลงและยังเกิดการเคลื่อนที่ของกราฟไปยังความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือพลังงานลดลง และเมื่อพิจารณาลักษณะของกราฟที่ความเข้มข้นต่างๆที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นลักษณะของกราฟมีแนวโน้มของความเข้มที่ลดลงตามความเข้มข้น



ภาพที่ 4.21 การคายพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่มีการเติมบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น $0.02 \mu\text{M}$ ที่ 10%

4.3.6.3 การศึกษาผลของบัฟเฟอร์ต่อสมบัติการคายพลังงานของเซนเซอร์

PY1A กับไอออนของเหล็ก

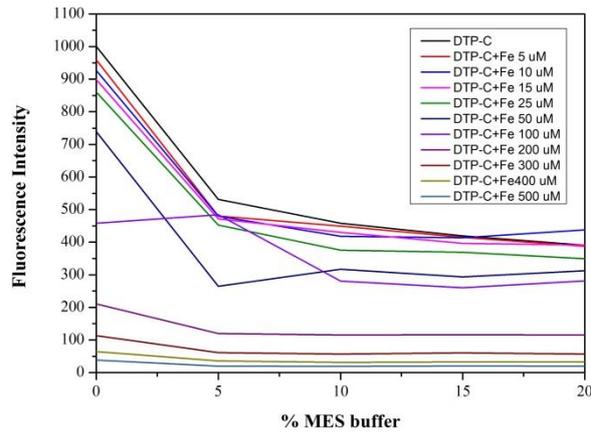


ภาพที่ 4.22 (ก) การดูดพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆ

(ข) การดูดพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็กที่มีการเติมบัฟเฟอร์

ที่ความเข้มข้น $0.02 \mu\text{M}$ ในปริมาณ 10%

การทดสอบการดูดกลืนพลังงานของเซนเซอร์ Py1A กับไอออนของโลหะเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆตั้งแต่ $5-500 \mu\text{M}$ เมื่อเติมบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น $0.02 \mu\text{M}$ ในปริมาณ 10% พบว่าการเติมบัฟเฟอร์ส่งผลให้ความเข้มของการดูดกลืนพลังงานลดลงและยังเกิดการเคลื่อนที่ของกราฟไปยังความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือพลังงานลดลงอีกด้วย และเมื่อพิจารณาลักษณะของกราฟที่ความเข้มข้นต่างๆที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นลักษณะของกราฟมีแนวโน้มของความเข้มที่ลดลงตามความเข้มข้น

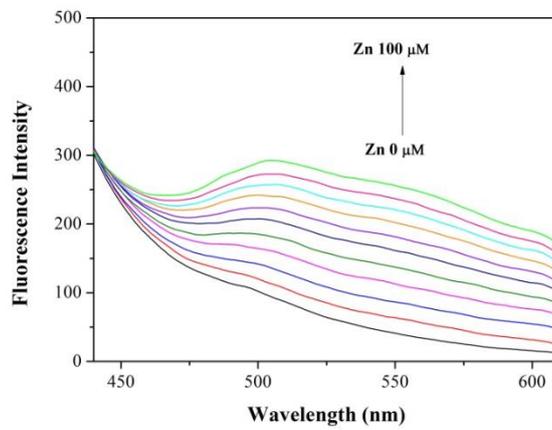
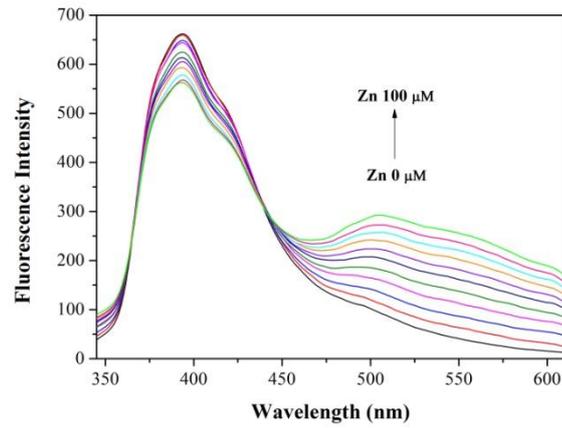


ภาพที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของการคายพลังงานกับปริมาณของบัพเฟอร์ที่แต่ละความเข้มข้นของไอออนเหล็ก

จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของการคายพลังงานกับปริมาณของบัพเฟอร์ที่ความเข้มข้น 5%, 10%, 15% และ 20% กับไอออนของเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆ ตั้งแต่ 5-500 μM พบว่าปริมาณของบัพเฟอร์ที่ความเข้มข้นต่างๆจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของการคายพลังงานแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาจากกราฟจะเห็นว่าช่วงความเข้มข้นของบัพเฟอร์ที่ช่วง 10-15% จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของการคายพลังงานที่ค่อนข้างคงที่ ซึ่งเป็นปริมาณความเข้มข้นของบัพเฟอร์ที่เหมาะสม เนื่องจากเป็นช่วงที่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของบัพเฟอร์จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของการคายพลังงาน

4.3.7 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

การศึกษาคายพลังงานของสารประกอบโลหะ Py1A กับไอออนของสังกะสีที่ความเข้มข้น 0-100 μM พบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของการคายพลังงานหรือการเรืองแสงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นในช่วงความยาวคลื่นที่ 450-600 nm ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของการเรืองแสงนี้สามารถใช้ในการตรวจวัดในเชิงปริมาณของการมีอยู่ของไอออนของสังกะสีได้ โดยทำการพล็อตกราฟเส้นตรงระหว่างความเข้มข้นของการคายพลังงานที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรกับความเข้มข้นของไอออนของสังกะสีที่ความเข้มข้นต่างๆ



ภาพที่ 4.24 การคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของ Zn ที่ความเข้มข้น 0-100 μM

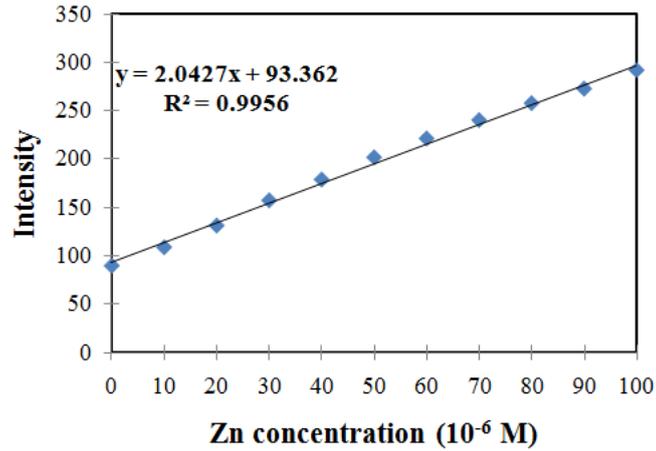
ตารางที่ 4.7 ค่าการคายพลังงานของเซนเซอร์ Py1A ที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร

ครั้งที่	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Py1A	91.02756	92.36182	91.57304	93.3634	92.70955	92.14517	93.87976	92.37065	93.05373	92.51021

$$\text{Average} = 92.49949$$

$$\text{STDEV} = 0.829249$$

$$\begin{aligned} \text{Limit of detection (LOD)} &= \text{Average} + 3\text{SD} \\ &= 92.49949 + 2.487748 \\ &= 94.98724 \end{aligned}$$



ภาพที่ 4.25 การคายพลังงานของเซนเซอร์ PY1A กับไอออนของสังกะสี
ที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงตามปริมาณความเข้มข้นของไอออน

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของสารประกอบ Py1A กับสังกะสี (Zn) โดยมีการวิเคราะห์จากการวัดค่าการคายพลังงานของ Py1A ที่ความเข้มข้น $0.25 \mu\text{M}$ เป็นจำนวน 10 ครั้ง และทำการหาค่าเฉลี่ยและค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.7 จากนั้นนำไปหาค่าจากกราฟเส้นตรงพบว่า LOD ของสารประกอบ Py1A กับสังกะสี (Zn) มีค่า $94.98724 \mu\text{M}$ หรือ 52.0264 ppb

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการตรวจจับไอออนของโลหะ โดยมีการแบ่งโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ออกเป็น 2 ส่วน คือ ฟลูออโรฟอร์ ทำหน้าที่เป็นส่วนแสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงของโมเลกุลของสารและ ส่วนไอโอโนฟอร์ ทำหน้าที่ตรวจจับไอออนของโลหะ โดยสองส่วนนี้ต้องทำหน้าที่สอดคล้องกันในโครงสร้าง โดยงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษากลุ่มอนุพันธ์ไธโอไพร์โรล (thieno-pyrrole) ซึ่งทำหน้าที่เป็นส่วนฟลูออโรฟอร์และมีการศึกษาส่วนของไอโอโนฟอร์ต่างๆ เช่น ไฮยานอคริลิก เอไมด์และเอมีน โดยแต่ละหมู่มีความแตกต่างกันที่องค์ประกอบของธาตุที่หมู่ฟังก์ชัน ซึ่งส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและการยึดจับกับไอออนของโลหะ ซึ่งได้ทำการศึกษาค้นคว้าโครงสร้างโดยการคำนวณผ่านโปรแกรมคอมพิวเตอร์ พบว่า PY1A, PY1B และ PY1C มีค่าความแรงออสซิลเลเตอร์คือ 1.8585, 1.6786 และ 1.3949 มีความยาวคลื่นเท่ากับ 408, 430 และ 411 nm ตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าโมเลกุล PY1A มีความสามารถในการยึดเหนี่ยวกับโครงสร้างที่ตีที่ตีที่สุด ส่งผลต่อการยึดจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ เมื่อพิจารณาการตอบสนองต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิด พบว่า PY1A, PY1B และ PY1C มีการตอบสนองต่อไอออนที่แตกต่างกัน โดยโมเลกุลเซ็นเซอร์ PY1A สามารถตรวจวัดไอออนของแคดเมียม (Cd), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) และโมเลกุลเซนเซอร์ PY1B ไม่สามารถจำแนกชนิดของไอออนของโลหะได้ ส่วนโมเลกุลเซ็นเซอร์ PY1C สามารถตรวจวัดไอออนของโคบอล (Co), คอปเปอร์ (Cu) และ นิกเกิล (Ni) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าความแตกต่างของส่วนไอโอโนฟอร์ส่งผลต่อการตอบสนองต่อไอออนที่แตกต่างกัน แต่จากผลการคำนวณผ่านโปรแกรมคอมพิวเตอร์นั้น เราพิจารณาผลของการกระจายตัวของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์เท่านั้น แต่เมื่อมีการศึกษาผลของโมเลกุลที่มีการสังเคราะห์แล้วพบว่าการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของเซ็นเซอร์ PY1A ที่มีการตรวจวัดไอออนของโลหะแต่ละชนิดในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เกิดการตอบสนองหรือการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของสารที่แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนของโลหะและความเข้มข้นของสารละลายโลหะ โดยไอออนของโลหะแมงกานีส (Mn), เหล็ก (Fe), โคบอล (Co) และทองแดง (Cu) มีการเปลี่ยนแปลงการคายพลังงานในการลักษณะที่ความเข้มลดลง แต่ไอออนของสังกะสี (Zn), ตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) มีการเปลี่ยนแปลงการคายพลังงานแตกต่างจากโมเลกุลของ Py1A จากนั้นเมื่อทำการศึกษาผลของการเติมบัฟเฟอร์ลงในสารประกอบ Py1A-metal พบว่าการเปลี่ยนแปลงของการดูดกลืนพลังงานและการคายพลังงานของสารประกอบ Py1A-metal มีความเข้มของการดูดกลืนและการคายพลังงานที่ลดลงเมื่อเทียบกับสารประกอบ Py1A-metal ที่ไม่มีการเติมบัฟเฟอร์ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเติมบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มของการดูดกลืนพลังงานและการคายพลังงานที่ลดลงและความเข้มข้นของบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมต่อการเติมเพื่อควบคุม pH ของโมเลกุลของสารประกอบ Py1A-metal คือที่ 10-15%

เอกสารอ้างอิง

1. Hamilton, J. W., Kaltreider, R. C., Bajenova, O. V., Ihnat, M. A., McCaffrey, J., Turpie, B. W., Rowell, E. E., Oh, J., Nemeth, M. J., Pesce, C. A., and Lariviere, J.P. 1998. Molecular Basis for Effects of Carcinogenic Heavy Metals on Inducible Gene Expression. *Environmental Health Perspectives* 106: 1005-1015.
2. นันทินิตย์ วาณิชชีวะ. 2009. การออกแบบเซนเซอร์เพื่อใช้ตรวจวัดไอออนโลหะเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ปีที่ 27: 241-263.
3. Zhang, X., Chi, Z., Xu, B., et al. 2011. Comparison of Responsive Behaviors of Two Cinnamic acid Derivatives Containing Carbazolyl Triphenylethylene 21: 133-140.
4. Ogawa, Katsu and Rasmussen, S. C. 2006. N-Functionalized Poly(dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole)s: Highly Fluorescent Materials with Reduced Band Gaps 39: 1771-1778.
5. Ogawa, Katsu and Rasmussen, S. C. 2003. A Simple and Efficient Route to N-Functionalized Dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrroles: Fused-Ring Building Blocks for New Conjugated Polymeric System 68: 2921-2928.
6. Evenson, S. J. and Rasmussen S. C. 2010. N-Acyldithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrroles: Second Generation Dithieno[3,2-b;2',3'-d]-pyrrole Building Blocks with Stabilized Energy Levels 12: 4054-4057.
7. Nazaki, K., Takahashi, K., Nakano, K., et al. 2003. The Double N-Arylation of Primary Amines: Toward Multisubstituted Carbazoles with Unique Optical Properties 42: 2051-2053.
8. Koeckelberghs, G., Cremer, L. D., Vanormelingen, W., et al. 2004. Improved synthesis of N-alkyl substituted dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrroles 61: 687-691.
9. Zhou, E., Nakamura, M., Nishizawa, T., et al. 2008. Synthesis and Photovaltaic Properties of a Novel Low Band Gap Polymer Based on N-Substituted Dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole 41: 8302-8305.
10. Adhikiri, D.P. and M.D. Heagy, Fluorescent chemosensor for carbohydrates which shows large change in chelation-enhanced quenching. *Tetrahedron Letters*, 1999. 40(45): p. 7893-7896.
11. Cao, Y.-D., et al., A new fluorescent chemosensor for transition metal cations and on/off molecular switch controlled by pH. *Tetrahedron Letters*, 2003. 44(25): p. 4751-4755.
12. de Silva, A.P., et al., Newer optical-based molecular devices from older coordination chemistry. *Dalton Transactions*, 2003(10): p. 1902-1913.
13. Callan, J.F., A.P. de Silva, and D.C. Magri, Luminescent sensors and switches in the early 21st century. *Tetrahedron*, 2005. 61(36): p. 8551-8588.

14. Gunnlaugsson, T., et al., Anion recognition and sensing in organic and aqueous media using luminescent and colorimetric sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 2006. 250(23-24): p. 3094-3117.
15. Ghosh, K. and I. Saha, Selective sensing of Zn(II) ion by a simple anthracene-based tripodal chemosensor. *Tetrahedron Letters*, 2010. 51(38): p. 4995-4999.
16. Helal, A., S.H. Kim, and H.-S. Kim, Thiazole sulfonamide based ratiometric fluorescent chemosensor with a large spectral shift for zinc sensing. *Tetrahedron*, 2010. 66(52): p. 9925-9932.
17. Mandal, A.K., et al., A chemosensor for heavy-transition metal ions in mixed aqueous-organic media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010. 145(1): p. 32-38.
18. Qi, Y., et al., Synthesis of a fluorescent chemosensor based on a new copolymer containing multi-fluorophore. *Materials Chemistry and Physics*, 2010. 124(1): p. 726-731.
19. Wu, S.-P., T.-H. Wang, and S.-R. Liu, A highly selective turn-on fluorescent chemosensor for copper(II) ion. *Tetrahedron*, 2010. 66(51): p. 9655-9658.
20. Dai, H. and H. Xu, A water-soluble 1,8-naphthalimide-based 'turn on' fluorescent chemosensor for selective and sensitive recognition of mercury ion in water. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2011. 21(18): p. 5141-5144.
21. Mahapatra, A.K., et al., A highly selective triphenylamine-based indolylmethane derivatives as colorimetric and turn-off fluorimetric sensor toward Cu²⁺ detection by deprotonation of secondary amines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011. 156(1): p. 456-462.
22. Mahapatra, A.K., J. Roy, and P. Sahoo, Fluorescent carbazolyldithiane as a highly selective chemodosimeter via protection/deprotection functional groups: a ratiometric fluorescent probe for Cd(II). *Tetrahedron Letters*, 2011. 52(23): p. 2965-2968.
23. Zhang, X.-q., et al., Comparison of Responsive Behaviors of Two Cinnamic Acid Derivatives Containing Carbazolyl Triphenylethylene. *Journal of Fluorescence*, 2011. 21(1): p. 133-140.

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล_ดารินี พรหมโยธิน

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

หมายเลขติดต่อ 02-326-4111 ต่อ 3034 โทรสาร 02-3264733

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	เคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	2544
วท.ม.	เคมีเชิงฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	2547
ปร.ด.	เคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	2552

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Computational chemistry, Computer aided design, Organic synthesis,
Natural product extraction,

ผลงานวิจัย

1. Saiphon Songarsa, Shuleewan Rajviroongit, Darinee Sae-Tang, Supa Hannongbua, Kanyawim Kirtikara, and Prasat Kittakoop :New Racemosol Derivatives as Potent Cyclooxygenase (COX) Inhibitors. CHEMISTRY & BIODIVERSITY , Vol. 2 (2005) 1635-1647.
2. Darinee Sae-Tang, Prasat Kittakoop and Supa Hannongbua. Role of Key Residue Specific to Cyclooxygenase II : An ONIOM Study. Monatshefte fuer Chemie (2009), 140(12), 1533-1541.

3. Pratoomrat Tongkate, Darinee S. Phromyothin and Jitapa Sumranjita. Copper(II) ion-sensing mechanism of 2,5-phenylene vinylene derivatives: Syntheses and theoretical calculations. *Tetrahedron* Vol. 18 (2012) 3329-3325.
4. Pongthep Prajongtat, Darinee Sae-Tang Phromyothin and Supa Hannongbua. Key Role of Hydrazine to the Interaction between Oxaloacetic against Phosphoenolpyruvic Carboxykinase (PEPCK): ONIOM Calculations. *J Mol Model*. Vol. 19(8) (2013)3165-74.
5. Prawonwan Thanakit, Thanawee Chodjarusawad, Pakawat Chittratan, Sirapat Pratontap and Darinee Phromyothin. A Study of Fluorescent Chemosensor for Fe(II) Based On Cyanoacrylic Derivatives. *Advanced Materials Research* Vol. 802 (2013) 94-98
6. Narathon Khemasiri, Chanunthorn Chananonnawathorn, Mati Horprathum, Yossawat Rayanasukha, Darinee Phromyothin, Win Bunjongpru, Supanit Porntheeraphat and Jiti Nukeaw. Effect of Operated Pressure on Anticorrosive Behavior of Ta2O5 Thin Film Grown by D.C. Reactive Magnetron Sputtering System. *Advanced Materials Research* Vol. 802 (2013) pp 242-246
7. Pakawat Chittratan, Prawonwan Thanakit, Wirat Jarernboon and Darinee Phromyothin. Efficiency Improvement of Triphenylamine-Based Organic Dyes in DSSCs, An Effects of Linker Moiety. *Advanced Materials Research* Vol. 802 (2013) 257-261.

ผลงานวิชาการอื่น ๆ

1. Darinee Sae-Tang, Nahoun Anthony, Sumalee Kamchonwongpaisan, Supa Hannongbua, G.D. Coxon and Simon Mackay. Cyclopropane Syntheses as Targets in Antituberculosis Drug Design Key Residue Identification Using Ab initio Methodologies, ScotCHEM Computational Chemistry Symposium , St Andrews university, Scotland , 4 April 2007.
2. Darinee Sae-Tang, Nahoun Anthony, Sumalee Kamchonwongpaisan, Supa Hannongbua and Simon Mackay. Quantum Chemical Calculations Study of Cofactors Fragment in Interaction Energy of Cyclopropane Synthase, German-Thai Symposium on nanoscience and nanotechnology, The Tide resort, Chonburi, Thailand, 26-28 September 2007.

3. Darinee Sae-Tang, Prasat Kittakoop, Sumalee Kamchonwongpaisan and Supa Hannongbua. Quantum Chemical Calculations on Succinate dehydrogenase/ Substrate-Inhibitor Interaction, Second Annual Symposium of Protein Society of Thailand, Chulabhorn Research Institute Conference Center Bangkok, Thailand, 20-21 September 2007.
4. Darinee Sae-Tang, Nahoun Anthony, Sumalee Kamchonwongpaisan, Simon Mackay and Supa Hannongbua. Binding Energy Calculation of Cyclopropane Synthase Enzymes between Cofactors and Their Active Site: ONIOM Study, Pure and Applied Chemistry International Conference 2008, Bangkok, Thailand, 30 January – 1 February 2008.
5. Pongthep Prajongtat, Darinee Sae-Tang, Phronphimon Maitarad, Patchreenart Saparpakorn and Supa Hannongbua. Interaction Energies of Oxaloacetate and Binding Site of Phosphoenolpyruvate Carboxykinase (PEPCK) by MP2 Calculations, Pure and Applied Chemistry International Conference 2008, Sofital Centara Grand Bangkok, Thailand, 30 January – 1 February 2008.
6. Darinee Sae-Tang, Prasat Kittakoop, Supa Hannongbua. An ONIOM Study on Succinate Dehydrogenase/Substrate-Inhibitor Interaction, The 12th Annual Symposium on Computational Science and Engineering, Ubon Rajathanee University, Thailand, 27-29 March 2008.
7. Darinee Sae-Tang, Sumalee Kamchonwongpaisan, Nahoum Anthony, Simon Mackay and Supa Hannongbua. Effect of Water Molecule in Cyclopropane Synthase Cofactor Binding Site by Quantum Chemical Calculations, The 13th Annual Symposium on Computational Science and Engineering, Kasetsart University, Thailand, 25-27 March 2009.
8. Darinee Sae-Tang, Masayoshi Takayanagi, Masataka Nagaoka and Supa Hannongbua. Solvation Models: A Correction Binding Energy on Mycolic acid Cyclopropane Synthase Cofactor Binding Site by MD-ONIOM Calculations, Annual Meeting of TRF Senior Research Scholars, Mahasarakham University, 19 – 21 October 2009.

9. Jitapa Sumranjit, Pratoomrat Tongkate, and Darinee Sae-tang: Metal ion-sensing mechanism of 2,5-phenylene vinylene derivatives: Syntheses and theoretical calculations, 241st ACS National Meeting, USA, North America, 27-31 March 2011.
10. Darinee Sae-Tang, Masayoshi Takayanagi, Masataka Nagaoka and Supa Hannongbua Solvation Models: A Correction Binding Energy on Mycolic acid Cyclopropane Synthase Cofactor Binding Site by MD-ONIOM Calculations, The 15th Annual Symposium on Computational Science and Engineering, Bangkok University, Thailand, 30 March -1 April 2011.
11. Nissorn Pavarinpong, Wirat Jarernboon, Sirapat Pratontep, Darinee S. Phromyothin. Effect of Solvents Extraction of Achiote Seeds for Dye-sensitized Solar Cells, Structural and Electronic Properties, based on DFT calculations, 14th Asian Chemical Congress 2011, Thailand, 5-8 September 2011.
12. Pakawat Chittratan, Wirat Jarernboon, Darinee Sae-tang Phromyothin. Theoretical Investigation of Phenol as an Electron Donor of Dye sensitizer Using DFT calculation. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012), Thailand, 11-13 January 2012.
13. Nissorn Pavarinpong, Wirat Jarernboon, Sirapat Pratontep, Darinee Sae-tang Phromyothin. Theoretical Investigation on Achiote Dyes Structure for Dye-sensitized Solar Cell, Geometries and Electronic, based on DFT calculations. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012), Thailand, 11-13 January 2012.
14. Prawonwan Thanakit, Sirapat Pratontep, Darinee Sae-tang Phromyothin. Theoretical Study of the Photophysical Properties of Novel Fluorescent Thieno-Pyrrole Derivatives. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012), Thailand, 11-13 January 2012.
15. P. Chittratan, W. Jarernboon, D. Sae-Tang Phromyothin. Effects of Donor Moieties of Triphenylamine Based Organic Dyes: Application in Dye-Sensitized Solar Cells. Siam Physics Congress SPC2012, 9-12 May 2012.

16. P. Thanakit, S. Pratontep and D. Sae-Tang Phromyothin. Carbazole Derivatives Chemosensor: Synthesis and Quantum Chemical Calculations. Siam Physics Congress SPC2012, 9-12 May 2012.
17. N. Pavarinpong, S. Saekow, W. Maiakgree, S. Pimanpang, S. Pratontep, D.Sae-tang Phromyothin, W. Jarernboon and V. Amornkitbamrung. Polymer Electrolyte Based on Polyethylene Oxide for Dye-Sensitized Solar Cells Application. Siam Physics Congress SPC2012, 9-12 May 2012.
18. Chompoonuch Tancharoen, Kanokorn Sudto, Ratsupa Thammaporn, Darinee Phromyothin, Yan Hua Qin, Pachareenart Saparpakorn, Srunya Vajrodaya, Supanna Techasakul, Kornkanok Ingkaninan, Hui-Ming Ge, Ren Xiang Tan, Supa Hannongbua, Search for Bioactive Compounds from Dipterocarpaceae Plant in Thailand, Against HIV-1 Reverse Transcriptase, Acetylcholinesterase and Antimicrobial Activities, IOCD International Conference on Functional Molecules in Nature, Nanjing, PR China, 22-24 September 2012.
19. Kanokorn Sudto, Chompoonuch Tancharoen, Darinee Phromyothin, Yan Hua Qin, Srunya Vajrodaya, Supanna Techasaku, , Hui-Ming Ge, Ren Xiang Tan, Supa Hannongbua, Antimicrobial activity of Hopeahainol C from stem bark of Shorea roxburghii G. Don, 2012 IOCD International Conference on Functional Molecules in Nature, Nanjing, PR China, 22-24 September 2012.
20. P. Thanakit, P. Chittratan, W. Jarernboon, S. Pratontep, and D. Sae-Tang Phromyothin Dithieno-pyrroles Derivative Organic Dye for Dye-sensitized SolarCells. Siam Physics Congress SPC2013, 21-23 March 2013.
21. N. Khemasiri, S. Porntheeraphat, D. Phromyothin, W. Bunjongpru, S. Pratontep, and J. Nukeaw. Effect of Reactive Gas-timing on Physical and Chemical Corrosion Property of Ta₂O₅ Thin Film Grown by R.F. Magnetron Sputtering . . Siam Physics Congress SPC2013, 21-23 March 2013.
22. Prawonwan Thanakit, Thanawee Chodjarusawad, Pakawat Chittratan, Sirapat Pratontap and Darinee Phromyothin. A Study of Fluorescent Chemosensor for Fe(II) Based On Cyanoacrylic Derivatives. International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013) 21-24 August 2013.

23. Narathon Khemasiri, Chanunthorn Chananonnawathorn, Mati Horprathum, Yossawat Rayanasukha, Darinee Phromyothin, Win Bunjongpru, Supanit Porntheeraphat and Jiti Nukeaw. Effect of Operated Pressure on Anticorrosive Behavior of Ta₂O₅ Thin Film Grown by D.C. Reactive Magnetron Sputtering System. International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013) 21-24 August 2013.
24. Pakawat Chittratan, Prawonwan Thanakit, Wirat Jarernboon and Darinee Phromyothin Efficiency Improvement of Triphenylamine-Based Organic Dyes in DSSCs, An Effects of Linker Moiety. . International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013) 21-24 August 2013.
25. N. Khemasiri, S. Porntheeraphat, M. Horprathum, C.Chananonnawathorn , W. Bunjongpru, D. Phromyothin, S. Pratontep and J. Nukeaw. Tantalum Oxide Bio-Photonics Thin Film grown by Gas-Timing Innovation Technique. The International Conference on Photonics Solutions (ICPS 2013) 26-28 May 2013.
26. R. Puingam, A. Chindaduang, G. Tumcharem, D. Sae-Tang Phromyothin, S. Pratontep. Theoretical Investigation of Rhodamine6G Derivative as Fluorescence Metal Ion Sensor. 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7), 23-28 July 2013.
27. P. Chittratan, P. Thanakit, W. Jarernboon, D. Phromyothin. Effect of Moieties to Improve Efficiency of Organic Dyes Based Triphenylamine as a Donor in Application of Dye-sensitized Solar Cells. 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7), 23-28 July 2013.
28. Narathon Khemasiri, Chanunthorn Chananonnawathorn, Mati Horprathum, Yossawat Rayanasukha, Darinee Phromyothin, Win Bunjongpru, Supanit Porntheeraphat and Jiti Nukeaw. High Performance Metal Surface Coating using Ta₂O₅ Thin Film prepared by D.C. Magnetron Sputtering. the 5th International Science Social-Science Conference (I-SEEC 2013), 18-20 December 2013.