

Abstract

Mercury is a highly toxic and hazardous environmental contaminant, even at low levels. Excessive exposure of the human body to mercury leads to DNA damage, brain damage, and nervous system defects, including Minamata disease. The design and synthesis of fluorescent sensors for mercury ions has recently become attractive for developing chemical detectors that offer high selectivity and sensitivity. In the present study, three novel macromolecules, **1**, **2** and **3**, were prepared as fluoroionophores for the selective optical detection of Hg^{2+} in aqueous-organic solutions. Compound **1** based on 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine covalently bound to two units of 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolyl fluorophores. Compound **2** consists of 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine covalently bound to two units of dansyl moieties. Compound **3** based on 2-(4-(2-aminoethylthio)butylthio)ethanamine possessing two dansyl moieties. The compounds were readily obtained by the ready synthetic approach from a conventional two-step synthesis and are based on a flexible pendant structure containing two sulfur atoms and two nitrogen atoms which are covalently bound to two NBD or dansyl fluorophores. The ion binding takes place by a favorable electrostatic interactions between the sulfur and nitrogen atoms of the ligand and Hg^{2+} and is resulted in the fluorescence quenching. Sensors exhibit Hg^{2+} selective ON-OFF fluorescence quenching behavior in aqueous acetonitrile solutions and are shown to discriminate various foreign ions such as Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ and Fe^{3+} . In acetonitrile/water solvent mixtures, **1**, **2** and **3** act as ON-OFF fluorescence switches upon Hg^{2+} binding, exhibiting detection limits of 20, 1.4 and 50 ppb, respectively. The detection limits of these sensors are sufficient for the detection of sub-micromolar concentration ranges of Hg^{2+} ions found in the environment and many biological systems.

Compound **4** was prepared for utilizing as a surface-based sensor. Self-assembled monolayer (SAM) of compound **4** was prepared and deposited on a quartz surface. Characterization of quartz surface modified with **4** was carried out by sessile drop contact angle goniometry. The cation recognition properties of the SAMs were attempted to study by fluorescence spectroscopy. Unfortunately, the fluorescence signals of the SAMs on a quartz surface could not be successfully determined.

บทคัดย่อ

ปรอทถือเป็นสารที่มีความเป็นพิษและมีความเป็นอันตรายสูงเมื่อถูกปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม แม้ว่าจะปนเปื้อนในปริมาณเล็กน้อยก็ตาม เมื่อปรอทเข้าสู่ร่างกายมนุษย์จะทำลาย DNA ทำลายระบบประสาทและสมอง รวมถึงการนำไปสู่โรคมินามะตะ ในปัจจุบันการออกแบบและสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเทคนิคนี้สามารถนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดที่มีความไวและความจำเพาะเจาะจงสูงได้

ในงานวิจัยนี้สารประกอบอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่สามชนิด ได้ถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนปรอทในสารละลายผสมของสารละลายอินทรีย์และสารละลายน้ำ เซ็นเซอร์ชนิดที่ 1 ประกอบด้วย 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine เชื่อมต่อกับ 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolyl สองหมู่ เซ็นเซอร์ชนิดที่ 2 ประกอบด้วย 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine ต่อกับ dansyl สองหมู่ เซ็นเซอร์ชนิดที่ 3 ประกอบด้วย 2-(4-(2-aminoethylthio)butylthio)ethanamine ต่อกับ dansyl สองหมู่ เซ็นเซอร์ชนิดใหม่นี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ปฏิกิริยาสองขั้นตอน และเซ็นเซอร์ชนิดใหม่นี้ถูกออกแบบให้มีส่วนประกอบของไนโตรเจน และ ซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบหลักในโมเลกุลโดยนำมาเชื่อมต่อกับ NBD หรือ dansyl สองหมู่ การดักจับของเซ็นเซอร์และไอออนปรอทเกิดจากแรงกระทำที่ดึงดูดกันของไอออนปรอทและไนโตรเจน หรือ ซัลเฟอร์อะตอมซึ่งส่งผลให้เกิดการลดลงของการคายแสงฟลูออเรสเซนต์ เมื่อเกิดขบวนการดักจับไอออนปรอทในสารละลายผสมของ acetonitrile และน้ำ เซ็นเซอร์ทั้งสามชนิดนี้เปรียบเสมือน “เปิด-ปิด” สวิตช์ และพบว่าเซ็นเซอร์ทั้งสามชนิดนี้ไม่แสดงการดักจับกับไอออนรบกวนชนิดอื่นๆ ได้แก่ ไอออนทองแดง ไอออนเงิน ไอออนสังกะสี ไอออนแคดเมียม ไอออนโคบอลต์ ไอออนแคลเซียม ไอออนโซเดียม และ ไอออนเหล็ก พบว่าเซ็นเซอร์ชนิดที่ 1 2 และ 3 แสดงกระบวนการ “เปิด-ปิด” สวิตช์ของแสงฟลูออเรสเซนต์เมื่อเกิดการดักจับอย่างเฉพาะเจาะจงกับไอออนปรอทเท่านั้น และ มีค่า detection limit เท่ากับ 20 ppb 1.4 ppb และ 50 ppb ตามลำดับ ซึ่งค่า detection limit ดังกล่าวนี้น่าเพียงพอในการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของปรอทที่พบในสิ่งแวดล้อมและในสิ่งมีชีวิต

เซ็นเซอร์ชนิดที่ 4 ได้ถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็น surface-based sensor และ Self-assembled monolayer (SAM) ของเซ็นเซอร์ชนิดที่ 4 ถูกเตรียมบนพื้นผิวของ quartz ทั้งนี้การตรวจสอบคุณสมบัติของพื้นผิวของ quartz ที่เตรียมด้วยเซ็นเซอร์ชนิดที่ 4 ทำได้โดยใช้ sessile drop contact angle goniometry ส่วนการตรวจสอบคุณสมบัติการดักจับไอออนของ quartz ที่เตรียมด้วยเซ็นเซอร์ชนิดที่ 4 นั้นได้ถูกพยายามที่จะตรวจวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรสโคปี แต่พบว่าไม่สามารถตรวจหาลักษณะการเรืองแสงฟลูออเรสเซนต์ของเซ็นเซอร์ชนิดที่ 4 บนแผ่น quartz slide ได้