

Project Code : MRG5380064

Project Title : การสังเคราะห์ การพิสูจน์โครงสร้าง และการศึกษาความจำเพาะ
เจาะจงของไอโอโนฟอร์ชนิดใหม่ที่เป็นอนุพันธ์ของคาลิกซ์[4] สำหรับ
การพัฒนาเมมเบรนอิเล็กโทรดที่มีความจำเพาะเจาะจงสำหรับการ
ตรวจวัดไอออนของแคดเมียม (II)

Investigator : ผศ. ดร. จอมใจ สุกใส
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จ. ชลบุรี

E-mail Address : c.suksai@yahoo.com

Project Period : 2 ปี

Abstract

Fabrication of PVC membrane electrodes incorporating selective neutral carriers for Cd^{2+} was reported. The ionophores were designed to have different topologies, donor atoms and lipophilicity by attaching tripodal amine (TPA) units to the lipophilic anthracene (ionophore **L1**) and *p-tert*-butylcalix[4]arene (ionophores **L2**, **L3** and **L4**). The synthesized ionophores were incorporated to the plasticized PVC membranes to prepare Cd(II) ion selective electrodes (ISEs). The membrane electrodes were optimized by changing types and amounts of ionic sites and plasticizers. The selectivity of the membranes fabricated from the synthesized ionophores was evaluated, the relationship between structures of ionophores and membrane characteristics were explored. The ionophore **L4** which composed of two opposites TPA units on the calix[4]arene compartment showed the best selectivity toward Cd^{2+} . The Cd-ISE fabricated from ionophore **L4** exhibited good properties with a Nernstian response of $29.4 \pm 0.6 \text{ mV decade}^{-1}$ of activity for Cd^{2+} ions and a working concentration range of $1.6 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$. The sensor has a fast response time of 10 s and can be used for at least 1 week without any divergence in potential. The electrode can be used in the pH range of 6.0–9.0. The proposed electrodes using ionophores **L3** and **L4** were employed as a probe for determining Cd^{2+} from the oxidation of CdS QDs solution and the real treatment waste water sample with excellent results.

Mono- and dinuclear Cu(II) complexes of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene (**CuL2** and **Cu₂L4**, respectively) were synthesized, and their anion recognition abilities were explored. Recognition is efficiently signaled through the displacement of pyrocatechol violet bound to the receptor. For **Cu₂L4**, recognition selectivity is ascribed to the tuning of the distance between donor atoms of anion guests and their ability to encompass the Cu²⁺ - Cu²⁺ distance within the cleft of **Cu₂L4**. In addition, the preorganization of calix[4]arene in the cone conformation and steric hindrance of two bulky tripodal amine moieties are important factors in controlling the Cu²⁺ - Cu²⁺ distance. These factors caused **Cu₂L4** to recognize pyrophosphate selectively with respect to other inorganic anions in 80/20 (%v/v) MeCN/H₂O solution buffered with 10 mM HEPES at pH 6.4.

Keywords : Ionophore, Ion selective electrode, Indicator displacement assay,
Pyrophosphate anion

บทคัดย่อ

ได้มีการสังเคราะห์ไอโอโนฟอร์ที่เป็นอนุพันธ์ของ *p-tert-butylcalix[4]arene* ที่มีหมู่ไทรพอดเอมีน (TPA) เป็นองค์ประกอบภายในโมเลกุล (**L2-L4**) เพื่อนำมาเตรียมเป็นอิเล็กโทรดที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดไอออนแคดเมียม (II) โดยทำการหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมในการเตรียมเมมเบรน จากการศึกษาพบว่าความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดไอออนแคดเมียม (II) มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของไอโอโนฟอร์ที่ใช้เตรียม โดยที่พบว่าเมมเบรนอิเล็กโทรดที่เตรียมจากไอโอโนฟอร์ **L4** มีความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดมากที่สุด เนื่องจากมีค่า Nernstian response ในการตรวจวัดไอออนแคดเมียม (II) เท่ากับ 29.4 ± 0.6 mV decade⁻¹ สามารถตรวจวัดได้ในช่วงของค่า pH 6.0 – 9.0 ความเข้มข้นของไอออนแคดเมียม (II) ที่สามารถตรวจวัดได้อยู่ในช่วง 1.6×10^{-6} – 1.0×10^{-2} M และมีอายุการใช้งาน 1 สัปดาห์ นอกจากนี้แล้วยังนำอิเล็กโทรดที่เตรียมได้มาใช้ในการตรวจวัดไอออนแคดเมียม (II) ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CdS quantum dot และตรวจวัดไอออนแคดเมียม (II) ในน้ำทิ้ง

ได้มีการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์และไดนิวเคลียร์ของคอปเปอร์ (II) กับลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของ *p-tert-butylcalix[4]arene* (**CuL2** และ **Cu₂L4**) เพื่อนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดแอนไอออนด้วยเทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์และใช้อินดิเคเตอร์ pyrocatechol violet หรือ **PV** เป็นหน่วยให้สัญญาณ โดยใช้สารละลายผสมของ 80/20 (%v/v) MeCN/H₂O ในบัฟเฟอร์ HEPES ความเข้มข้น 10 mM ที่ pH 6.4 เป็นตัวทำละลาย จากการศึกษพบว่ามีการประกอบ **Cu₂L4** เท่านั้นที่มีความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดโรฟอสเฟตแอนไอออนได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบ **Cu₂L4** มีช่องว่างระหว่างไอออนของ Cu²⁺ - Cu²⁺ ที่เหมาะสมในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาลนต์กับแอนไอออนมากกว่าสารประกอบ **CuL2** นอกจากนี้แล้วโครงสร้างที่แข็งแรงของคาลิกซ์[4]แอรีนประกอบกับความเกาะของหมู่ไทรพอดเอมีนทั้ง 2 หมู่ที่อยู่ในโครงสร้างของสารประกอบ **Cu₂L4** ยังเป็นส่วนที่สำคัญในการควบคุมระยะห่างระหว่างไอออนของ Cu²⁺ - Cu²⁺

Keywords : ไอโอโนฟอร์, เมมเบรนอิเล็กโทรดสำหรับการตรวจวัดไอออน, เทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์, ไพโรฟอสเฟตแอนไอออน