เคมีซุปราโมเลกุล : เซ็นเซอร์ทางเคมี

Supramolecular Chemistry : Chemical Sensors

จอมใจ สุกใส*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Chomchai Suksai*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

บทคัดย่อ

เคมีซุปราโมเลกุลเป็นการศึกษาอันตรกิริยาแบบนอนโควาเลนท์ระหว่างโมเลกุลของโฮสต์และเกสต์ ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำความรู้ทางเคมีซุปราโมเลกุลมาพัฒนาเป็นโมเลกุลที่ใช้เป็นตัวเลือกจับทางเคมี (chemical receptor) และเซ็นเซอร์ทางเคมี (chemical sensor) ซึ่งโมเลกุลทั้งสองดังกล่าวนี้ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยหลายๆ แขนง อาทิเช่น การพัฒนางานวิจัยทางสิ่งแวดล้อม การแพทย์และอุตสาหกรรม โมเลกุลที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเลือกจับทางเคมีนั้นต้องมีโครงสร้างและมีสมบัติทางเคมีที่เหมาะสมในการที่จะเลือกจับกับเกสต์โมเลกุล สำหรับโมเลกุลของเซ็นเซอร์ทางเคมีนั้นต้องประกอบไปด้วยส่วนที่สำคัญ 2 ส่วนคือ ส่วนที่ใช้ในการเลือกจับ (recognition unit) และส่วนของหน่วยให้สัญญาณ (sensory unit) ในส่วนของหน่วยให้สัญญาณนี้อาจจะเป็นโมเลกุลที่มีสมบัติเป็นโครโมฟอร์ ฟลูออโรฟอร์ หรือโมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ซึ่งเมื่อโมเลกุลของเซ็นเซอร์จับกับเกสต์โมเลกุลแล้วจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในส่วนของหน่วยให้สัญญาณ ในบทความนี้ได้จำแนกชนิดของเซ็นเซอร์ทางเคมีออกเป็น 3 ประเภทตามชนิดของหน่วยให้สัญญาณได้แก่ โครโมจีนิกเซ็นเซอร์ ฟลูออโรจีนิกเซ็นเซอร์ และเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า

คำสำคัญ : เคมีซุปราโมเลกุล เซ็นเซอร์ทางเคมี โครโมจีนิกเซ็นเซอร์ ฟลูออโรจีนิกเซ็นเซอร์ เซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า

Abstract

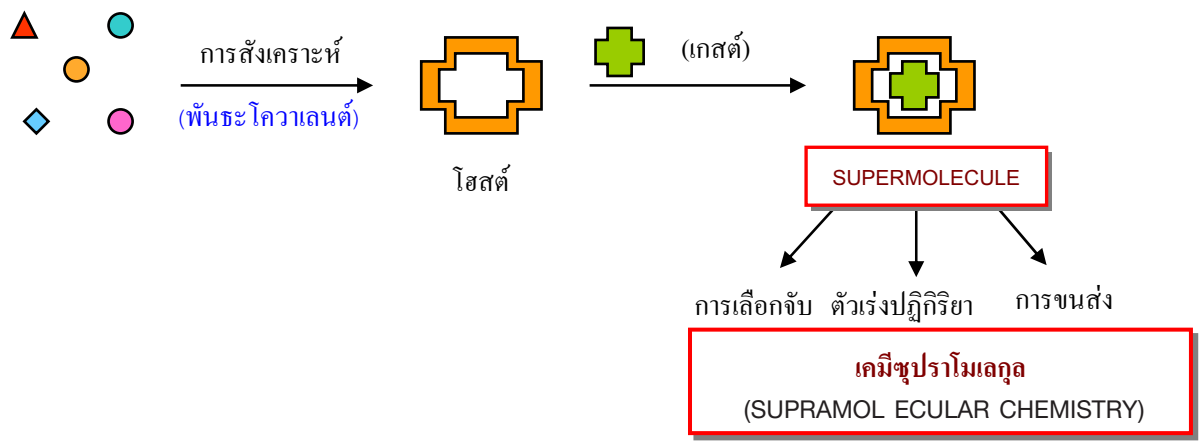
Supramolecular chemistry is the chemistry of noncovalent interactions between host and guest molecules. One of the challenges in the area of supramolecular chemistry involves the preparation of chemical receptors and chemical sensors with high selectivity for specifically targeted guest molecules. Supramolecular chemistry plays an important role in a variety of applications such as environment, medicinal and industry. Chemical receptors must possess structural and chemical features for guest recognition. Like chemical receptors, chemical sensors consist of two parts: chemical receptors and sensory units. The sensory unit can be chromophores, fluorophores and redox-active molecules, which convert the binding event or recognition phenomena to their binding signals upon binding with guest molecules. In this review, three types of chemical sensors are described, namely, chromogenic sensors, Fluorogenic sensors and Electrochemical sensors, depends on types of sensory units used.

Keywords : supramolecular shemistry, shemical sensors, shromogenic sensors, Fluorogenic sensors, Electrochemical sensors

*E-mail: jomjai@buu.ac.th

บทนำ

เคมีซุปราโมเลกุลเป็นการศึกษาอันตรกิริยาแบบนอนโควาเลนท์ (non-covalent) ระหว่างโมเลกุลที่มีความสามารถในการเลือกจับหรือเรียกว่า *โฮสต์* กับโมเลกุลที่สนใจที่เรียกว่า *เกสต์* ตัวอย่างของอันตรกิริยาแบบนอนโควาเลนท์ได้แก่ พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) แรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) อันตรกิริยาแคทไอออน-ไพ (cation-π interaction) และอันตรกิริยาไพ-ไพ (π-π interaction) เป็นต้น ถึงแม้ว่าเคมีซุปราโมเลกุลเกี่ยวข้องโดยตรงกับอันตรกิริยาแบบนอนโควาเลนท์ ซึ่งจัดเป็นแรงกระทำอย่างอ่อน แต่ถือได้ว่าอันตรกิริยาดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงสูงในการที่โมเลกุลของโฮสต์จะเลือกจับโมเลกุลของเกสต์ หลักการพื้นฐานของเคมีซุปราโมเลกุล แสดงได้ดังภาพที่ 1 เมื่อโมเลกุลของโฮสต์จับกับโมเลกุลของเกสต์แล้วจะได้ซุปเปอร์โมเลกุล (supermolecule) เป็นสารผลิตภัณฑ์ซุปเปอร์โมเลกุลนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ใน 3 แนวทางใหญ่ๆ คือ ใช้ในการเลือกจับกับเกสต์ที่สนใจ (recognition) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และใช้ในการขนส่งสาร (transport)



ภาพที่ 1 หลักการพื้นฐานของเคมีซุปราโมเลกุล (Steed *et al.*, 2002)

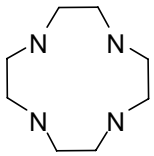
ในปัจจุบันนี้ความรู้ทางเคมีซุปราโมเลกุลได้ถูกนำมาศึกษาและพัฒนาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในด้านต่างๆ อาทิเช่น การพัฒนาทางด้านการแพทย์และสาธารณสุข การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอุตสาหกรรม และการพัฒนาทางด้านนาโนเทคโนโลยี ซึ่งนักเคมีสามารถสังเคราะห์โมเลกุลให้มีโครงสร้างและสมบัติที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวตรวจจับ (chemical receptor) กับไอออนชนิดต่างๆ หรือโมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น โมเลกุลของน้ำตาล (Arimori *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2004) และแอลกอฮอล์ (Rasberry *et al.*, 2008) นอกจากนี้แล้วนักเคมียังสามารถออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี (chemical sensor) ได้อีกด้วย สำหรับโมเลกุลที่นำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีนั้นต้องประกอบไปด้วยส่วนที่สำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับ (receptor) เพื่อใช้ในการเลือกจับกับโมเลกุลของเกสต์ที่เราสนใจ และอีกส่วนคือส่วนที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้สัญญาณ (sensory unit) ซึ่งมีสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกันออกไป เช่น ให้สัญญาณทางเคมีไฟฟ้า หรือให้สีที่แตกต่างกัน เมื่อโมเลกุลของเกสต์มาจับกับโมเลกุลของโฮสต์โดยเกิดอันตรกิริยาที่ตำแหน่งของตัวรับ ก็จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณในส่วนที่เป็นตัวให้สัญญาณ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณดังกล่าว สามารถตรวจวัดได้โดยใช้เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์ เช่น เคมีไฟฟ้า และ สเปกโตรโฟโตเมตรี เป็นต้น การทำงานของเซ็นเซอร์ทางเคมีแสดงได้ดังภาพที่ 2 จากภาพจะเห็นได้ว่าเมื่อโมเลกุลของโฮสต์มีการจับกับโมเลกุลของเกสต์ จะเกิดการเปลี่ยนสีในส่วนของหน่วยให้สัญญาณ

ภาพที่ 2 การทำงานของเซ็นเซอร์ทางเคมี

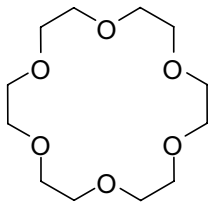
ในการออกแบบโมเลกุลของโฮสต์ให้มีความสามารถในการจับกับโมเลกุลเกสต์ได้อย่างจำเพาะเจาะจงนั้น ต้องพิจารณาถึงความเหมาะสมทั้งในด้านสเตอริกและทางอิเล็กโทรนิก โดยองค์ประกอบสำคัญที่มีผลต่อการเลือกจับ ได้แก่ ขนาดและรูปร่างของเกสต์ ขนาดโพรงของโฮสต์ ทิศทางของโมเลกุลในการจัดเรียงตัวเพื่อจับกับเกสต์โดยมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างน้อยที่สุดหลังการจับกับเกสต์ (preorganize) อะตอมที่ทำหน้าที่ในการเกิดอันตรกิริยา และอิทธิพลของตัวทำละลาย เป็นต้น นอกจากนี้การออกแบบโมเลกุลของโฮสต์นั้นขึ้นกับความต้องการนำไปใช้งาน เช่น ถ้าต้องการนำไปจับกับแคทไอออนหมู่ 1A โมเลกุลของโฮสต์จะประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น คราวอีเธอร์ หรือคาลิกซ์[4]เอรีน โดยที่โมเลกุลของโฮสต์จะเกิดอันตรกิริยาแบบไดโพล-ไดโพล กับเกสต์ หรือถ้าต้องการนำโฮสต์ไปจับกับแอนไอออน โมเลกุลของโฮสต์จะมีหมู่ฟังก์ชัน เอไมด์ (amide) ยูเรีย (urea) หรือไทโอยูเรีย (thiourea) เป็นส่วนประกอบ เนื่องจากโมเลกุลของโฮสต์ดังกล่าวจะจับกับแอนไอออนโดยอาศัยอันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding interaction) หรือโมเลกุลของโฮสต์อาจเป็นไอออนที่มีประจุบวก เช่น กัวนิดิเนียมไอออน (guanidium ion) หรือแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ซึ่งจะจับกับแอนไอออนได้ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) และสำหรับโฮสต์ที่นำมาใช้ในการเลือกจับกับโมเลกุลที่เป็นกลางนั้นอาจจะอาศัยอันตรกิริยาการเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ด้วยเช่นกัน หรืออาจจะใช้อันตรกิริยาแบบพันธะไพ (π-π interaction) หรืออันตรกิริยาแบบไฮโดรโฟบิก (hydrophobic interaction) ก็ได้ขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีของเกสต์ที่ต้องการทำการเลือกจับ ตัวอย่างโฮสต์โมเลกุลชนิดนี้ได้แก่ ไซโคลเฟน (cyclophane) และไซโคลเดกซ์ทริน (cyclodextrin) โครงสร้างของโมเลกุลที่นิยมนำมาใช้เป็นโฮสต์สำหรับแคทไอออนแอนไอออน และโมเลกุลที่เป็นกลาง แสดงได้ดังภาพที่ 3

ในการสังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์นั้นทำได้โดยการนำเอาโมเลกุลของรีเซบเตอร์มาเชื่อมต่อกับหน่วยให้สัญญาณโดยตรงโดยอาศัยพันธะโควาเลนต์ หรืออาจจะนำโมเลกุลของรีเซบเตอร์มาเชื่อมต่อกับหน่วยให้สัญญาณโดยอาศัยอันตรกิริยาที่ไม่ใช่พันธะโควาเลนต์ก็ได้เช่น การเกิดอันตรกิริยาแบบไดโพล-ไดโพลของโมเลกุลของอินดิเคเตอร์กับโมเลกุลโฮสต์ โดยที่สีของสารละลายที่เกิดขึ้นในขั้นแรกนั้นจะเป็นสีของสารประกอบของโฮสต์กับอินดิเคเตอร์ และเมื่อมีเกสต์โมเลกุลที่สามารถแทนที่โมเลกุลของอินดิเคเตอร์ได้โมเลกุลของเกสต์ดังกล่าวจะเข้าไปจับกับโฮสต์และโมเลกุลของอินดิเคเตอร์จะถูกปลดปล่อยออกมาอยู่ในสารละลายในรูปของอินดิเคเตอร์อิสระ ซึ่งจะทำให้สีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีของอินดิเคเตอร์อิสระ และเรียกกลไกในการเปลี่ยนแปลงสัญญาณประเภทนี้ว่าการแทนที่ของเกสต์โมเลกุล (displacement of guest molecule) (Wiskur *et al*., 2001) ในบทความนี้ได้ทำการแบ่งชนิดของเซ็นเซอร์ทางเคมีออกได้เป็น 3 ชนิด ตามชนิดของหน่วยที่ให้สัญญาณ คือ โครโมจีนิกเซ็นเซอร์ (chromogenic sensor) ฟลูออโรจีนิกเซ็นเซอร์ (fluorogenic sensor) และเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical sensor)

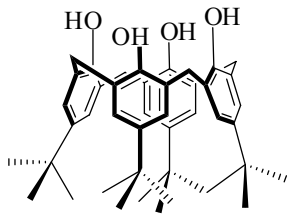
(ก)



ไซเคลน (cyclen)

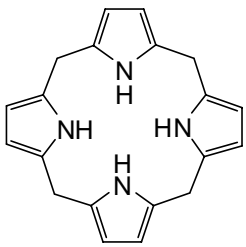


คราวน์ อีเธอร์ (crown ether)

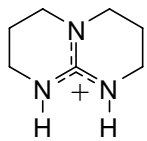


คาลิกซ์[4]เอรีน (calix[4]arene)

(ข)

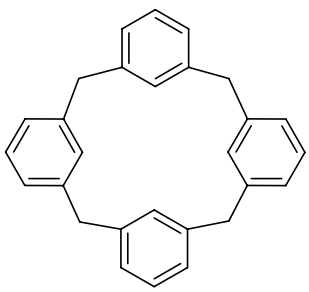


คาลิกซ์[4]ไพโรล (calix[4]pyrrole)

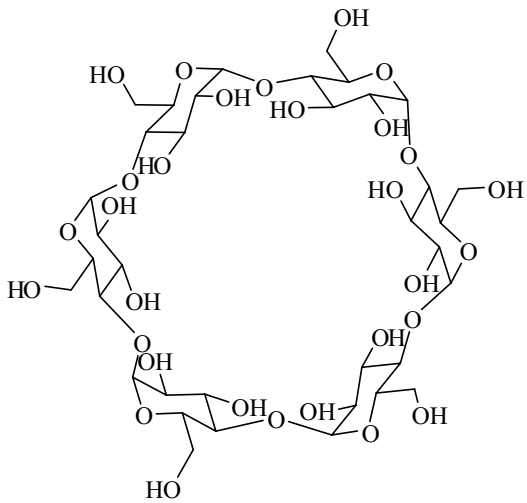


กัวนิดิเนียมไอออน (guanidium ion)

(ค)



ไซโคลเฟน (cyclophane)

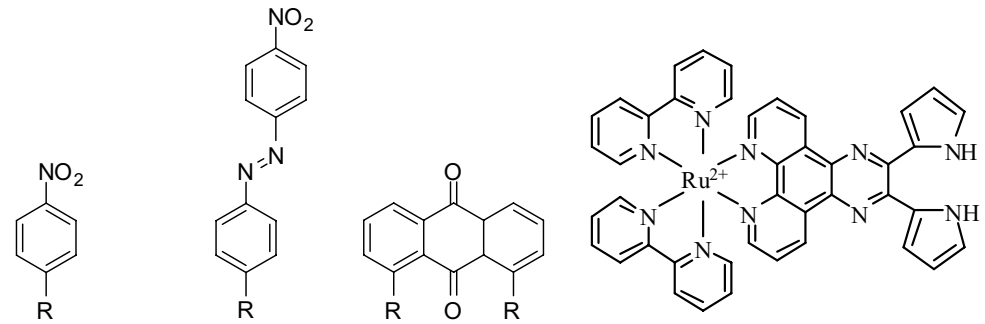


ไซโคลเดกซ์ทริน (cyclodextrin)

ภาพที่ 3 ตัวอย่างโมเลกุลของโฮสต์สำหรับ **(ก)** แคทไอออน **(ข)** แอนไอออน และ **(ค)** โมเลกุลที่เป็นกลาง (Steed *et al*., 2002)

โครโมจีนิกเซ็นเซอร์ (Chromogenic Sensor)

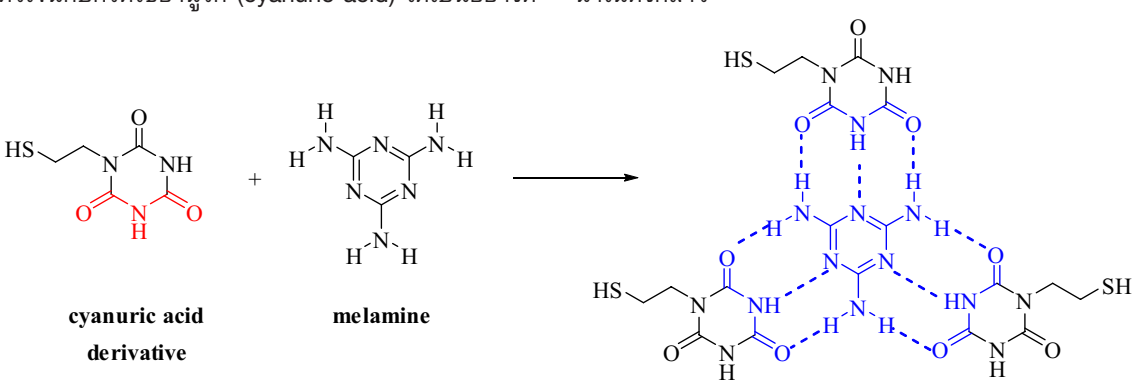
โครโมจีนิกเซ็นเซอร์คือโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีโครโมฟอร์เป็นหน่วยให้สัญญาณ ดังนั้นเราจึงสามารถติดตามอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์และเกสต์โมเลกุลได้จากการเปลี่ยนแปลงสีของโฮสต์ ข้อดีของเซ็นเซอร์ชนิดนี้คือสามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า (ซึ่งเราสามารถเรียกเซ็นเซอร์ชนิดนี้ว่า naked-eye sensor) ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือตรวจวัดที่มีราคาแพง (Suksai *et al.*, 2003) โครโมฟอร์ที่นิยมนำมาใช้สำหรับนำมาเตรียมเป็นโครโมจีนิกเซ็นเซอร์ได้แก่สารประกอบไนโตรเบนซีน (nitrobenzene) และโมเลกุลของสีย้อมบางชนิด ตัวอย่างเช่น เอโซเบนซีน (azobenzene) และแอนทราควิโนน (anthraquinone) นอกจากการนำเอาสารประกอบอินทรีย์มาใช้เป็นโครโมฟอร์แล้วยังได้มีการนำเอาสารประกอบโคออร์ดิเนชันมาใช้เป็นโครโมฟอร์ด้วยเช่นกัน อาทิเช่น สารประกอบโคออร์ดิเนชันของรูทิเนียม (II) โครงสร้างของโครโมฟอร์ดังกล่าวแสดงได้ดังภาพที่ 4



(ก) **(ข)** **(ค)** **(ง)**

ภาพที่ 4 โครโมฟอร์ที่นิยมนำมาใช้เป็นหน่วยให้สัญญาณในโมเลกุลของโครโมจีนิกเซ็นเซอร์ **(ก)** ไนโตรเบนซีน **(ข)** เอโซเบนซีน **(ค)** แอนทราควิโนน และ **(ง)** สารประกอบโคออร์ดิเนชันรูทิเนียม (II)

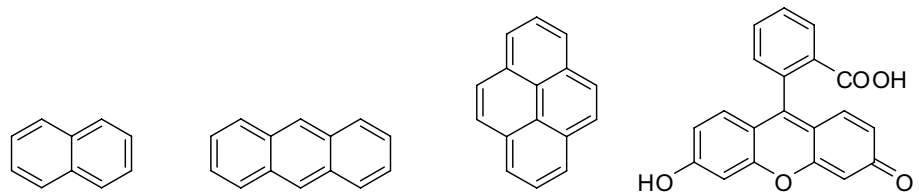
โครโมจีนิกเซ็นเซอร์อีกชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจอยู่ในขณะนี้คืออนุภาคนาโนของทองคำ (gold nanoparticle) เนื่องจากพบว่าสีของสารละลายแขวนลอยของอนุภาคนาโนของทองคำจะเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับค่า refractive index เมื่อต้นปีที่ผ่านมากลุ่มวิจัยของ Ai และคณะได้พัฒนาโครโมจีนิกเซอร์ที่ยึดติดอยู่บนอนุภาคนาโนของทองคำเพื่อใช้ในการตรวจสอบสารเมลามีน (Ai *et. al.*, 2009) ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนในนมผงเด็กในประเทศจีน โดยอาศัยความรู้พื้นฐานที่ว่าเมลามีนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับกรดไซยานูริก (cyanuric acid) ได้เป็นอย่างดี โดยมีอัตราส่วนของเมลามีน : กรดไซยานูริก คือ 1 : 3 ดังแสดงในภาพที่ 5 จากความรู้ดังกล่าวทางผู้วิจัยจึงได้เตรียมอนุภาคนาโนของทองคำที่มีกรดไซยานูริกอยู่บนพื้นผิวขึ้นมาและพบว่าเมื่ออนุภาคดังกล่าวแขวนลอยอยู่ในสารละลายจะได้สารละลายที่มีสีแดง แต่ในสภาวะที่มีเมลามีนอยู่ด้วยสีของสารละลายแขวนลอยจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินโดยที่การเปลี่ยนแปลงสีดังกล่าวเกิดจากการที่เมลามีนเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอนุภาคนาโนของทองคำแล้วทำให้เกิดการรวมตัวกัน (aggregrate) ของอนุภาคนาโนดังกล่าว



ภาพที่ 5 การเกิดพันธะไฮโดรเจนของกรดไซยานูริกและเมลามีน

ฟลูออโรจีนิกเซ็นเซอร์ (Fluorogenic Sensor)

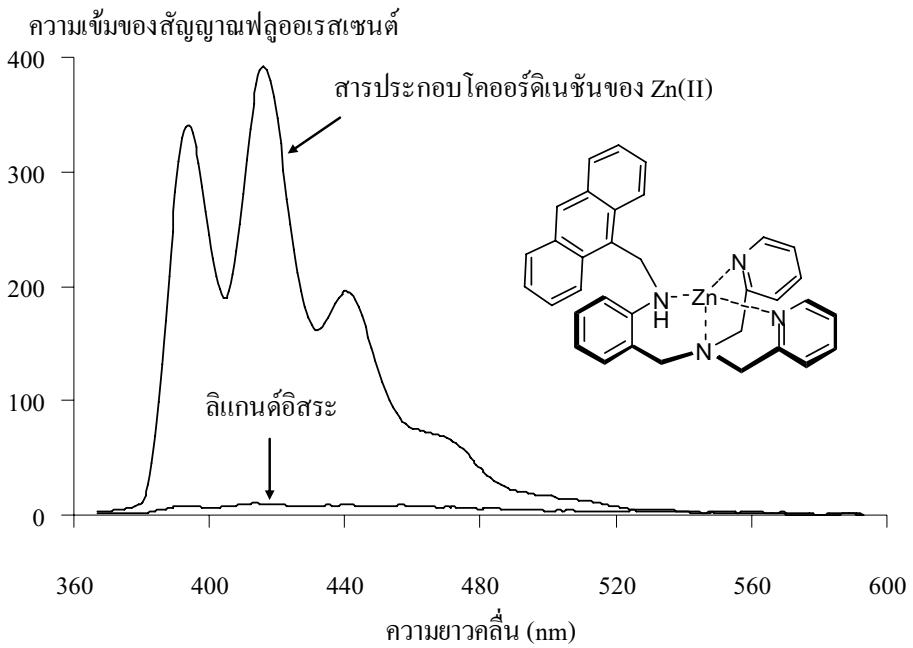
ฟลูออโรจีนิกเซ็นเซอร์คือโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่มีโมเลกุลที่สามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนต์ (หมู่ฟลูออโรฟอร์) เป็นหน่วยให้สัญญาณ ตัวอย่างของหมู่ฟลูออโรฟอร์ที่นิยมใช้กันแสดงได้ดังภาพที่ 6 (Valeur *et al*., 2000) ซึ่งเราสามารถติดตามอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์และเกสต์โมเลกุลได้จากการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ที่เกิดขึ้น ข้อดีของเซ็นเซอร์ชนิดนี้คือมีขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ระดับความเข้มข้นต่ำ



(ก) **(ข)** **(ค)** **(ง)**

ภาพที่ 6 ฟลูออโรฟอร์ที่นิยมนำมาใช้เป็นหน่วยให้สัญญาณของฟลูออโรจีนิกเซ็นเซอร์ **(ก)** แนฟทาลีน **(ข)** แอนทราซีน **(ค)** ไพรีน และ **(ง)** ฟลูออเรสซีน

สำหรับกลไกของการเกิดสัญญาณฟลูออเรสเซนต์อันเนื่องมาจากอันตรกิริยาของเซ็นเซอร์กับโมเลกุลของเกสต์นั้นมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด อาทิเช่นเกิดจากกระบวนการ photoinduced electron transfer (PET) ซึ่งผลที่ได้จากกระบวนการนี้คือทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ของโฮสต์โดยที่ไม่ทำให้ความยาวคลื่นของการเกิดฟลูออเรสเซนต์ของโฮสต์มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด ดังแสดงในภาพที่ 7 จะเห็นได้ว่าในสภาวะที่อยู่ในรูปของลิแกนด์อิสระจะมีความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ที่ต่ำ แต่ในสภาวะที่อยู่ในรูปของสารประกอบโคออร์ดิเนชันกับสังกะสี (II) จะทำให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ของลิแกนด์ดังกล่าวมีค่าเพิ่มขึ้น (Suksai *et al*., 2009) สำหรับการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนต์อันเนื่องจากกระบวนการ fluorescence resonance energy transfer (FRET) นั้นจะเกิดเฉพาะกับโมเลกุลของโฮสต์ที่มีหมู่ฟลูออโรฟอร์อย่างน้อย 2 หมู่อยู่ภายในโมเลกุลและต้องมีระยะห่างที่เหมาะสมระหว่างหมู่ฟลูออโรฟอร์ทั้งสอง และกระบวนการเกิด excimer ซึ่งจะเกิดเฉพาะในระบบของเซ็นเซอร์ที่มีการซ้อนทับหรือเหลื่อม (stack) ของหมู่ฟลูออโรฟอร์ที่เป็นสารประกอบอะโรมาติกเท่านั้น

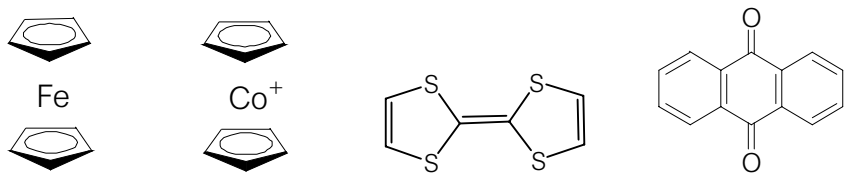


ภาพที่ 7 การเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนต์อันเนื่องจากกระบวนการ PET

ในปัจจุบันนี้ได้มีการพัฒนานำเอาฟลูออโรจีนิกเซ็นเซอร์มาใช้ในงานทางด้านการแพทย์ เช่นใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของไอออนของสังกะสี (II) ที่ปลดปล่อยออกมาจากเซลล์ของตับอ่อน (Crivat *et al*., 2006)

เซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Sensor)

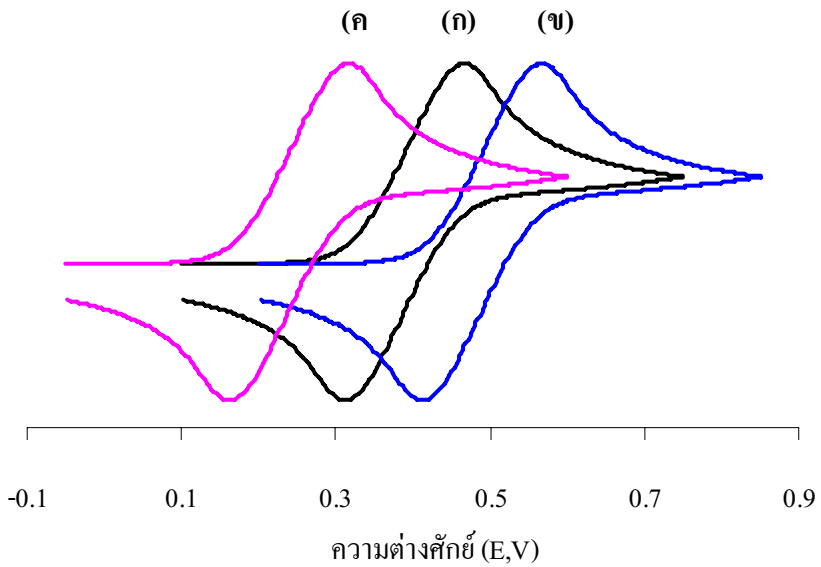
เซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าคือโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่หน่วยให้สัญญาณสามารถเกิดปฏิกิริยาที่มีการรับและให้อิเล็กตรอนได้ (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ดังนั้นเราจึงสามารถติดตามอันตรกิริยาระหว่างโฮสต์กับเกสต์โมเลกุลโดยอาจติดตามการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกระแสไฟฟ้า หรือค่าความต่างศักย์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีเกสต์อยู่ในระบบ ซึ่งโมเลกุลที่สามารถนำมาเป็นหน่วยให้สัญญาณของเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าแสดงได้ดังภาพที่ 8 (Beer *et al*., 1999)



(ก) **(ข)** **(ค)** **(ง)**

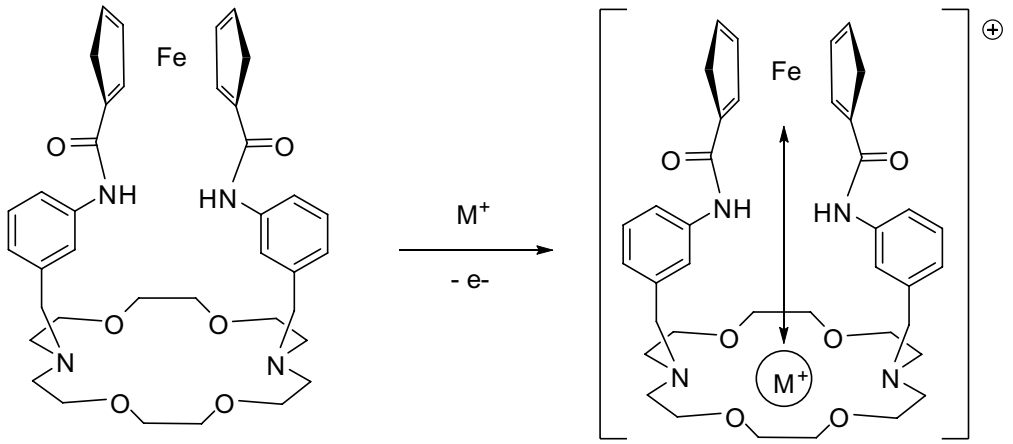
ภาพที่ 8 หน่วยให้สัญญาณทางเคมีไฟฟ้า **(ก)** เฟอร์โรซีน(ferrocene) **(ข)** โคบอลต์โตซีเนียม (cobaltocenium) **(ค)** เททระไทอาฟัลวาลีน (tetrathiafulvalene) และ **(ง)** แอนทราควิโนน (anthraquinone)

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้เกิดจากอันตรกิริยาของเกสต์กับโมเลกุลของโฮสต์ในสภาวะที่มีการรับหรือให้อิเล็กตรอน (ขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นของโมเลกุลว่าอยู่ในรูปของออกซิไดส์หรือรีดิวซ์) ตัวอย่างของการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ของเซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีที่มีเฟอร์โรซีนเป็นองค์ประกอบแสดงได้ดังภาพที่ 9 (Suksai *et al*., 2005)



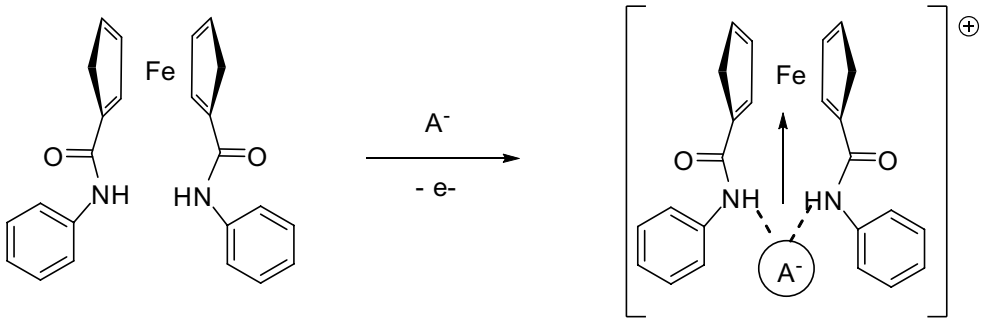
ภาพที่ 9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram) แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของเซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีที่มีเฟอร์โรซีนเป็นองค์ประกอบในสภาวะ **(ก)** ไม่มีโมเลกุลของเกสต์ **(ข)** สภาวะที่มีแคทไอออนและ **(ค)** สภาวะที่มีแอนไอออนอยู่ในระบบ

จากรูปจะเห็นได้ว่าในสภาวะที่มีแคทไอออนและแอนไอออนอยู่ในระบบการเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์จะมีค่าที่ตรงข้ามกัน ซึ่งสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณได้ดังนี้ ในสภาวะปกติเฟอร์โรซีน (Fc) อะตอมของเหล็กจะอยู่ในรูปของ Fe^{2+} เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะกลายเป็นเฟอร์โรซีเนียมไอออน (Fc^{+}) และอะตอมของเหล็กจะอยู่ในรูปของ Fe^{3+}โดยมีค่าความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (E_{ox}) ประมาณ 0.45 โวลต์ ในกรณีที่มีแคทไอออนอยู่ในระบบจะเห็นได้ว่าค่าความต่างศักย์ที่วัดได้จะมีค่าสูงกว่าในสภาวะเริ่มต้น (E_{ox} ~ 0.6 โวลต์) หรืออาจกล่าวได้ว่าโมเลกุลของเฟอร์โรซีนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากขึ้น (ภาพที่ 9ข) ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเฟอร์โรซีนถูกออกซิไดส์แล้วจะเกิดแรงผลักระหว่างประจุของ (Fc^{+}) และแคทไอออน ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีความเสถียรน้อยลง กลไกที่เกิดขึ้นแสดงได้ในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 กลไกการเกิดแรงผลักทางไฟฟ้าระหว่างไอออนของโลหะกับอะตอมของ Fe^{3+} โดยที่ลูกศร ↕ แสดงแรงผลัก

ในขณะที่เมื่อมีแอนไอออนอยู่ในระบบนั้นค่าความต่างศักย์ที่วัดได้จะมีค่าต่ำลง (E_{ox} ~ 0.3 โวลต์) หรือเฟอร์โรซีนจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายขึ้น (ภาพที่ 9ค) ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออยู่ในรูปของ Fc^{+} แล้วจะเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่าง (Fc^{+}) และแอนไอออนซึ่งจะส่งผลให้โมเลกุลมีความเสถียรมากขึ้น กลไกที่เกิดขึ้นแสดงในภาพที่ 11 ซึ่งในปัจจุบันนี้ได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้นำเอาโมเลกุลของเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าไปพัฒนาเป็นอิเล็กโทรดสำหรับการตรวจวัดไอออนที่สนใจได้เป็นผลสำเร็จ (Anne *et al*., 2003)



ภาพที่ 11 กลไกการเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างแอนไอออนกับอะตอมของ Fe^{3+} โดยที่ลูกศร ↑ แสดงแรงดึงดูด

สรุป

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าเซ็นเซอร์ทางเคมีเป็นการนำเอาความรู้พื้นฐานทางเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ เคมีอนินทรีย์ เคมีเชิงแสงและเคมีไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้งาน ซึ่งในปัจจุบันนี้เซ็นเซอร์ทางเคมีได้ถูกพัฒนาไปอย่างรวดเร็ว มีการนำเอาโมเลกุลเคมีเซ็นเซอร์ไปพัฒนาต่อยอดเป็นอุปกรณ์อิเล็กโทรนิก การพัฒนาดังกล่าวนี้เป็นการเพิ่มคุณค่าของสารที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาอีกทางหนึ่ง และตราบใดที่มนุษย์เรายังต้องเผชิญกับปัญหาสิ่งแวดล้อมและโรคภัยไข้เจ็บการสังเคราะห์และการสร้างเซ็นเซอร์สำหรับตรวจสอบก็ยังคงเป็นสิ่งจำเป็นต่อไปในอนาคต

กิติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตรจารย์ ดร. ธวัชชัย ตันฑุลานิ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นอย่างสูง ที่ได้ตรวจทานความถูกต้องของบทความนี้ เนื่องจากท่านเป็นผู้ริเริ่มงานวิจัยเกี่ยวกับการนำเอาความรู้ทางเคมีซุปราโมเลกุลมาประยุกต์ใช้เป็นเคมีเซ็นเซอร์ในประเทศไทย

เอกสารอ้างอิง

Ai, K., Liu, Y., & Lu, L. (2009) Hydrogen-bonding recognition-induced color change of gold nanoparticles for visual detection of melamine in raw milk and infant formula. *Journal of the American Chemical Society*, *131*, 9496-9497.

Anne, A., Bouchardon, A., & Moiroux, J. (2003) 3'-Ferrocene-labeled oligonucleotide chains end-tethered to gold electrode surfaces: novel model systems for exploring flexibility of short DNA using cyclic voltammetry. *Journal of the American Chemical Society*, *125*, 1112–1113.

Arimori, S., Bell, M. L., Oh, C. S., & James, T. D. (2002) A modular fluorescence intramolecular energy transfer saccharide sensor. *Organic Letters*, *4*, 4249–4251.

Beer, P. D.; Gale, P. A., & Chen, G. Z. (1999) Mechanisms of electrochemical recognition of cations, anions and neutral guest species by redox-active receptor molecules. *Coordination Chemistry Reviews, 185-186*, 3-36.

Crivat, G., Kikuchi, K., Nagano, T., Priel, T., Hershfinkel, M., Sekler, I., Rosenzweig, N., & Rosenzweig, Z. (2006) Fluorescence-based zinc ion sensor for zinc ion release from pancreatic cells. *Analytical Chemistry, 78*, 5799-5804

Martnez-Mez, R., & Sancenn, F. (2003) Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical Reviews, 103*, 4419-4476.

Rasberry, R. D., Smith, M. D., & Shimizu, K. D. (2008) Origins of selectivity in a colorimetric charge-transfer sensor for diols. *Organic Letters*, *10*, 2889–2892.

Steed, J. W., & Atwood, J. L. (2002) *Supramolecular chemistry*, England : John Wiley & Sons. Suksai, C., & Tuntulani, T. (2003) Chromogenic anion sensors. *Chemical Society Reviews, 32*, 192-202.

Suksai, C., Leeladee, P., Jainuknan, D., Tuntulani, T., Muangsin, N., Chailapakul, O., Kongsaeree, P., & Pakavatchai, C. (2005) A new heteroditopic receptor and sensor highly selective for bromide in the presence of a bound cation. *Tetrahedron Letters, 46*, 2765-2769.

Suksai, C., Watchasit, S., Tuntulani, T., & Pakawatchai, C. (2009) Synthesis and characterization of mononuclear and dinuclear zinc(II) complexes with anthracene containing ligands for amino acid fluorescence sensors. *To be submitted*

Szymanska, I., Radecka, H., Radecki, J., Gale, P. A., & Warriner, C. N. (2006) Ferrocene-substituted calix[4]pyrrole modified carbon paste electrodes for anion detection in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *591*, 223-228.

Valeur, B., & Leray, I. (2000) Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. *Coordination Chemistry Reviews, 205*, 3-40.

Wiskur, S. L., Ait-Haddou, H., Lavigne, J. J., & Anslyn, E. V. (2001) Teaching old indicators new tricks. *Accounts of Chemical Research, 34*, 963-972.

Zhao, J., Davidson, M. G., Mahon, M. F., Gabriele Kociok-Khn, G., & James, T. D. (2004) An enantioselective fluorescent sensor for sugar acids. *Journal of the American Chemical Society, 126*, 16179–16186.