บทคัดย่อ

ได้ทำการสังเคราะห์และพิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของแอนทราซีนที่มีหมู่ 2-((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl)aniline จำนวน 1 หมู่ และ 2 หมู่เป็นองค์ประกอบ (สารประกอบหมายเลข **(6)** และ **(10)**) ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ แมสสเปกโตรเมตรี และเอกซ์เรย์คริสตัลโลกราฟฟี จากการทำฟลูออเรสเซนต์ไทเทรชั่นพบว่าลิแกนด์ทั้งสองดังกล่าวให้สัญญาณฟลูออเรสเซนต์ที่ต่ำ เนื่องมาจากการเกิดกระบวนการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากหมู่เอมีนมายังโมเลกุลของแอนทราซีนที่สถานะกระตุ้น (photoinduced electron transfer หรือ PET) แต่ในสภาวะที่มีไอออนของสังกะสี (II) พบว่าความเข้มของสัญญาณของฟลูออเรสเซนต์ของลิแกนด์ทั้งสองมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันของลิกแกนด์ทั้งสองกับไอออนของสังกะสี (II) ด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี นอกจากนี้แล้วจากการศึกษาอัตรกิริยาของสารประกอบโคออร์ดิเนชั่นทั้งสองกับกรดอะมิโนชนิดต่าง ๆ พบว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชั่นดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงกับกรดอะมิโนฮิสทิดีน โดยที่ทำให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนต์ของสารประกอบมีค่าลดลง

จากการพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน $[Zn(C_{20}H_{17}N_4O_3)_2(H_2O)_2]$ **(12)** พบว่ามีแกนหมุน C_2 อยู่บนอะตอมของสังกะสี (II) และมีเลขโคออร์ดิเนชั่นเท่ากับ 6 จึงทำให้โครงสร้างของสารประกอบที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นรูป distorted octahedral geometry โดยที่โมเลกุลของลิแกนด์ดังกล่าวใช้อะตอมออกซิเจน 2 อะตอมจากหมู่ฟีนอลเลท และอะตอมของออกซิเจนอีก 2 อะตอมจากหมู่คาร์บอนิล และอะตอมของออกซิเจนอีก 2 อะตอมจากโมเลกุลของน้ำ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาโครงสร้างในระบบสามมิติพบว่ามีพันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยา π - π ระหว่างวงไพริดินเกิดขึ้นอีกด้วย โดยที่มีระยะห่างระหว่างวงไพริดีนคือ 3.666(3) Å

ได้ทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบของไพริดีนที่มีไทโอยูเรียเป็นองค์ประกอบ (สารประกอบ **(13)** และ **(14)**) พบว่าสารประกอบ **(13)** มีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก มี space group คือ $P2_1/c$ โดยมีความยาวของหน่วยเซลล์คือ a = 16.091(3) Å b = 11.368(2) Å และ c = 7.4364(14) Å มีมุม β = 100.489(4)° มีปริมาตรของหน่วยเซลล์เท่ากับ 1337.5(4) $Å^3$ และมี z = 4 นอกจากนี้แล้วยังพบว่ามีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลเกิดขึ้นระหว่าง N-H···N hydrogen bond แล้วเกิดเป็นวงชนิด 7 เหลี่ยม (pseudo-seven-membered ring) อีกด้วย สำหรับสารประกอบ **(14)** มีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก มี space group คือ $P2_1/c$ โดยมีความยาวของหน่วยเซลล์คือ a = 14.5408(15) Å b = 8.8508(9) Å c = 10.7959(11) Å มีมุม β = 106.435(2)° มีปริมาตรของหน่วยเซลล์เท่ากับ1332.6(2) $Å^3$ และมี z = 4

Abstract

Two anthracene derivative ligands having one and two 2-((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl)aniline units, **(6)** and **(10)**, have been synthesized and fully characterized by NMR, ESI-MS and X-ray crystallography techniques. Fluorescence titration studies showed very weak emission of those two ligands, suggesting that photoinduced electron transfer (PET) from the amine group to the excited anthracene occurs. However, the emission intensities of ligands **(6)** and **(10)** are increased in the presence of Zn^{2+}. ESI-MS (positive mode) confirmed the formation of mononuclear and dinuclear zinc(II) complexes with ligands **(6)** and **(10)**, respectively. In addition, fluorescence titration experiments of those two complexes with various amino acids show the selective and strong binding toward histidine in aqueous solution *via* quenching process.

In the title compound, $[Zn(C_{20}H_{17}N_4O_3)_2(H_2O)_2]$ **(12)**, the Zn^{II} atom, lying on a twofold rotation axis, is six-coordinated in a distorted octahedral geometry by two phenolate O atoms and two carbonyl O atoms from two 2,6-bis[(pyridin-2-ylmethyl)-carbamoyl]phenolate ligands and by two water molecules. A three-dimensional network is built up from an extensive array of hydrogen bonds and π - π interactions between the pyridyl rings, with a centroid–centroid distance of 3.666(3) Å

The crystal structures of pyridine containing thiourea moieties as substituents, **(13)** and **(14),** have been determined. The *ortho*-substituted pyridine **(13)** crystallized in monoclinic space group $P2_1/c$ with a = 16.091(3) Å, b = 11.368(2) Å, c = 7.4364(14) Å, β = 100.489(4)°, V = 1337.5(4) $Å^3$, z = 4. In this structure an intramolecular N-H···N hydrogen bond forms a pseudo-seven-membered ring. The *meta*-substituted pyridine **(14)** crystallized in monoclinic space group $P2_1/c$ with a = 14.5408(15) Å, b = 8.8508(9) Å, c = 10.7959(11) Å, β = 106.435(2)°, V = 1332.6(2) $Å^3$, z = 4. Crystal packing revealed that compounds **(13)** and **(14)** can form dimeric structures via intermolecular H-bonding using N-H···S and N-H···N interactions, respectively