

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก สังกะสี และทองแดงกับลิแกนด์มัลติเดนเตต มีวัตถุประสงค์  
สารเคมี เครื่องมือที่ใช้ และวิธีการศึกษา ดังนี้

#### วัสดุ และอุปกรณ์

1. บีกเกอร์ ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. หลอดหยด
3. แท่งแก้วคนสาร
4. กระจกนาฬิกา
5. จุกยาง
6. ปิเปต ขนาด 10 มิลลิลิตร
7. ช้อนตักสาร
8. พาราฟิล์ม
9. กระดาษฟิโอะช
10. เตาอบ
11. เตาให้ความร้อน
12. ขวดไวอัล
13. หลอดทดลอง
14. น้ำกลั่น
15. แท่งแม่เหล็กคนสาร
16. กระดาษกรอง
17. ชุดรีฟลักซ์สาร
18. ขวดก้นกลม ขนาด 50 มิลลิลิตร
19. ปิเปตขนาด 1 และ 5 มิลลิลิตร
20. อะลูมิเนียมฟอยล์
21. เครื่องชั่งสารเคมี ความละเอียด 4 ตำแหน่ง
22. แผ่น TLC สำเร็จรูป

#### สารเคมี

1. Glycine ethyl ester hydrochloride ;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 139.58 กรัมต่อโมล  
เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\geq 98.5\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
2. 2,6-bis(hydroxymethyl)-p-cresol ;  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{OH}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 168.19 กรัมต่อโมล  
เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $95.0\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
3. Manganese(IV) oxide ;  $\text{MnO}_2$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 168.19 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $86.94\%$   
บริษัท Sigma - Aldrich
4. Celite บริษัท Sigma - Aldrich
5. Chloroform ;  $\text{CHCl}_3$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 119.38 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\geq 99.9\%$  บริษัท Sigma - Aldrich

6. Sodium perchlorate ;  $\text{NaClO}_4$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 122.44 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.8\%$   
บริษัท Sigma - Aldrich
7. เอทานอล (Ethanol;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) มวลโมเลกุลเท่ากับ 46.07 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.5\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
8. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid ;  $\text{HCl}$ ) มวลโมเลกุลเท่ากับ 36.46 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent บริษัท Sigma - Aldrich
9. Potassium hydroxide ;  $\text{KOH}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 56.11 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent บริษัท Sigma - Aldrich
10. Salicylaldehyde ;  $2\text{-(HO)C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 122.12 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $\square \geq 98.0\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
11. Glacial acetic acid ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 60.05 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.7\%$   
บริษัท Sigma - Aldrich
12. Dichloromethane ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 84.93 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.7\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
13. Sodium hydrogen carbonate ;  $\text{NaHCO}_3$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 84.01 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.5\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
14. Anhydrous sodium sulfate ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 142.04 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.0\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
15. Sodium borohydride ;  $\text{NaBH}_4$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 37.83 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.0\%$   
บริษัท Sigma - Aldrich
16. Tetrahydrofuran (THF) ;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 72.11 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.9\%$   
% บริษัท Sigma - Aldrich
17. Sodium acetate trihydrate ;  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 136.18 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.0\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
18. Triethylamine ;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 101.19 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.8\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
19. เมทานอล (Methanol ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) มวลโมเลกุลเท่ากับ 32.04 กรัมต่อโมล เกรด ACS reagent ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.8\%$  บริษัท Sigma - Aldrich
20. 2-Aminomethylpyridine ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 108.14 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $\square \geq 99.0\%$   
% บริษัท Sigma - Aldrich

21. Ethyl acetate ;  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 88.11 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์  $\geq 99.5\%$   
บริษัท Sigma - Aldrich

22. Ferrous(II) chloride tetrahydrate ;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 198.81 กรัมต่อโมล  
ความบริสุทธิ์  $\geq 99.0\%$  บริษัท Sigma - Aldrich

23. Ferric(III) chloride hexahydrate ;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 270.30 กรัมต่อโมล ความ  
บริสุทธิ์  $\geq 97.0\%$  บริษัท Sigma - Aldrich

24. Zinc(II) acetate dehydrate ;  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 219.51 กรัมต่อโมล ความ  
บริสุทธิ์  $\geq 99.99\%$  บริษัท Sigma - Aldrich

25. Copper(II) acetate monohydrate ;  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 199.65 กรัมต่อโมล  
บริษัท Sigma - Aldrich

### เครื่องมือที่ใช้

1. ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer เตรียมโดยวิธีอัด  
สารตัวอย่างเป็นแผ่น (Disc) โดยผสมสารตัวอย่างกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วนำไปวิเคราะห์  
ในช่วงเลขคลื่น  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$

2. นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Nuclear Magnetic  
Resonance Spectrometer; FT-NMR) ศึกษาทั้งชนิดโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ ( $^1\text{H-NMR}$ ) และคาร์บอน-  
13 เอ็นเอ็มอาร์ ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) ในตัวทำละลาย  $\text{CDCl}_3$

3. เครื่องวิเคราะห์หามวลโมเลกุล ด้วยเครื่อง Thermo Finnigan MAT 95XL โดยใช้เมทานอลเป็นตัว  
ทำละลายและทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนด้วยวิธี Electrospray Ionisation (ESI)

4. อัลตราไวโอเลต - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) ยี่ห้อ Shimadzu UV - 1601 เตรียมสาร  
ตัวอย่างละลายในตัวทำละลายเมทานอล จากนั้นนำไปวิเคราะห์ในช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible) ช่วงความ  
ยาวคลื่นตั้งแต่ 390 - 800 นาโนเมตร

### วิธีการทดลอง

**ตอนที่ 1 สังเคราะห์ลิแกนด์มัลติเดนเตรทรวมทั้งสารประกอบเชิงซ้อนหลัก สังกะสี และทองแดง**  
การสังเคราะห์สารประกอบ 2-hydroxy-3-chloromethyl-5-methylbenzaldehyde (3)

1,2,6-bis(hydroxymethyl)-p-cresol 10 กรัม ละลายในลายละลายคลอโรฟอร์ม 150 มิลลิลิตร เติม  
Manganese(IV) oxide จำนวน 50 กรัม คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องตลอดเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลาย  
ที่ได้มารองแบบลดความดันด้วยซีไลต์ สารละลายที่ผ่านการกรองนำมาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีการระเหย

ตัวทำละลายแบบลดความดัน หลังจากนั้นทำการสกัดด้วยโทลูอีนร้อนจำนวน 50 มิลลิลิตร จะได้สารประกอบ  
ได้สาร 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde (2)

2. นำสารประกอบ 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde (2) ที่ได้จากข้อ 1 มา  
6.00 กรัมละลายในตัวทำละลายเอทานอล 54 มิลลิลิตร จากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 140  
มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส คนสารละลายเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้มาระเหยตัว  
ทำละลายด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลายแบบลดความดัน จะได้สารประกอบ 2-hydroxy-3-chloromethyl-  
5-methylbenzaldehyde (3)

การสังเคราะห์สารประกอบ *N*-(2-hydroxybenzyl)glycine ethyl ester (3 - 1)

ละลาย Glycine ethyl ester hydrochloride 8.34 กรัม ใน 1 M KOH จำนวน 60 มิลลิลิตร จากนั้นเติม  
ละลายดังกล่าวลงใน Salicylaldehyde ที่ละลายอยู่ในสารละลายเอทานอล 50 มิลลิลิตร คนสารละลาย 20  
นาที จะได้สารละลายที่เหลืองขุ่น จากนั้นเติมสารละลายเมทานอลลงไป 50 มิลลิลิตร คนสารละลายต่อเป็น  
เวลา 2 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้มาเติม Sodium borohydride จำนวน 4.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส  
คนสารละลายเป็นเวลา 20 นาที ปรับ pH ของสารละลายให้มี pH เท่ากับ 4 ด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น นำ  
สารละลายมาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลายแบบลดความดันได้ตะกอนสีขาวเกิดขึ้น นำ  
ตะกอนสีขาวมาผสมน้ำกลั่น 90 มิลลิลิตร ทำการสกัดด้วยไดคลอโรมีเทนจำนวน 4 ครั้งๆละ 50 มิลลิลิตร  
นำสารละลายชั้นอินทรีย์มาสกัดด้วย Sodium hydrogen carbonate อิมตัว จำนวน 4 ครั้งๆละ 50 มิลลิลิตร  
จากนั้นนำสารละลายชั้นอินทรีย์มาเติม Anhydrous sodium sulfate กรองสารละลายที่ได้และนำสารละลาย  
มาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลายแบบลดความดัน จะได้สารประกอบ *N*-(2-  
hydroxybenzyl)glycine ethyl ester (3 - 1)

การสังเคราะห์สารประกอบ [(3-Formyl-2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-(2-hydroxy-benzyl)-amino]-  
acetic acid ethyl ester (4)

*N*-(2-hydroxybenzyl)glycine ethyl ester 2.30 กรัม (3 - 1) มาละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน  
(THF) 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติม 2-hydroxy-3-chloromethyl-5-methylbenzaldehyde 1.94 กรัม (ที่ได้จากการ  
ทดลองตอนที่ 1) ลงไป จะได้สารละลายสีเหลืองใส นำสารละลายที่ได้มาเติมไตรเอทิลลามีน จำนวน 4.5  
มิลลิลิตร คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเวลา 18 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้มาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีการ  
ระเหยตัวทำละลายแบบลดความดันจะได้ตะกอนสีขาว เติมน้ำลงในตะกอนสีขาวแล้วทำการสกัดด้วยไดคลอ  
โรมีเทน จำนวน 3 ครั้งๆละ 35 มิลลิลิตร เติม anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> จากนั้นระเหยตัวทำละลายออก ได้สารประกอบ [(3-  
Formyl-2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-(2-hydroxy-benzyl)-amino]-acetic acid ethyl ester (4)

การสังเคราะห์สารประกอบ Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-((pyridin-2-ylmethylamino)methyl)benzyl)(2-hydroxybenzyl)amino]-acetate (HHPBMA) (5)

[(3-Formyl-2-hydroxy-5-methyl-benzyl)(2-hydroxy-benzyl)-amino]-acetic acid ethyl ester 5.35 กรัม ละลายในตัวทำละลายเมทานอล 150 มิลลิลิตร จากนั้นเติม 2-aminomethylpyridine 1.64 กรัม จะได้สารละลายสีเหลืองใส คนสารละลายเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติม Sodium borohydride 2 กรัม รีฟลักซ์ สารละลายที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้องคนสารละลายต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ระเหยตัวทำละลายออกจะได้ตะกอนสีส้ม เติมน้ำจำนวน 100 มิลลิลิตร และไดคัลโลโรมีเทน จำนวน 100 มิลลิลิตร ปรับ pH = 4 ด้วยกรดเกลือเข้มข้น จากนั้นทำการสกัดด้วยไดคัลโลโรมีเทนจำนวน 2 ครั้ง ๆ ละ 75 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายชั้นอินทรีย์มาเติม Anhydrous sodium sulfate กรองสารละลายที่ได้และนำสารละลายมาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลายแบบลดความดัน จะได้สารประกอบ Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-((pyridin-2-ylmethylamino)methyl)benzyl)(2-hydroxybenzyl)amino]-acetate (5)

การสังเคราะห์สารประกอบ Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-(((2-amino-2-oxoethyl)pyridin-2-ylmethylamino)methyl)benzyl)(2-hydroxybenzyl)amino]-acetate [H<sub>2</sub>L] (6)

Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-((pyridin-2-ylmethylamino)methyl)benzyl)(2-hydroxybenzyl)amino]-acetate 300 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ จำนวน 40 มิลลิลิตร เติมโซเดียมคาร์บอเนต จำนวน 75 มิลลิกรัม คนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมโบรโมอะเซตทาไมด์ 95 มิลลิกรัม คนสารละลายที่ได้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารละลายมาระเหยตัวทำละลาย นำสารที่ได้มาเติม sodium hydrogen carbonate อิมตัว ทำการสกัดด้วยไดคัลโลโรมีเทนจำนวน 3 ครั้ง ๆ ละ 25 มิลลิลิตร นำสารละลายชั้นอินทรีย์มาเติม anhydrous sodium sulfate กรองสารละลายที่ได้และนำสารละลายมาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลายแบบลดความดัน จะได้สารประกอบ [(3-Carbamoylmethyl-pyridine-2-ylmethyl-amino)-methyl]-2-hydroxy-5-methyl-benzyl-(2-hydroxybenzyl)-amino]-acetic acid ethyl ester] (6)

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>L เมื่อ M<sub>1</sub> คือ Fe(II), Fe(III), M<sub>2</sub> คือ Fe(III), Zn(II) และ L คือ ไอออนลบของ H<sub>2</sub>L

สารประกอบเชิงซ้อน (1) เตรียมดังนี้ นำลิแกนด์ H<sub>2</sub>L ปริมาณ 0.08 กรัม ละลายในตัวทำละลายเมทานอลจำนวน 20 มิลลิลิตร เติม FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ปริมาณ 0.207 กรัม และ FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O ปริมาณ 0.192 กรัม จะได้สารละลายสีม่วงดำ จากนั้นเติม CH<sub>3</sub>COONa·H<sub>2</sub>O ปริมาณ 0.11 กรัม คนสารละลายที่อุณหภูมิ 40

องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที เติม  $\text{NaClO}_4$  ปริมาณ 0.08 กรัม คนเป็นเวลา 30 นาที เติม  $\text{KOH}$  เข้มข้น 1 โมลาร์ คนสารละลายต่ออีก 5 นาที คนสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส กรองสารละลายตั้งที่ไว้ที่อุณหภูมิห้องจะปรากฏผงสีม่วงของ  $[\text{Fe}_2(\text{L})(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1)

สารประกอบเชิงซ้อน (2) เตรียมด้วยวิธีเดียวกันโดยใช้  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  กับ  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  จะปรากฏผงสีม่วงน้ำตาลของ  $[\text{Fe}_2\text{Zn}_2(\text{L})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{O-Ac})_2] \cdot \text{ClO}_4$  (2)

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะคู่เหล็ก - ทองแดงที่เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{H}_2\text{L}$  ผลการทดลอง พบว่า สารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิดไม่เกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้สารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่  $\text{Fe(III)} - \text{Cu(II)}$  ตามต้องการ

ตอนที่ 2 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก สังกะสี และทองแดงกับลิแกนด์มัลติเดนเตต

นำสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก สังกะสีและทองแดงกับลิแกนด์มัลติเดนเตตในแต่ละการทดลอง มาศึกษาสมบัติทางกายภาพด้วยเครื่องมือต่าง ๆ ดังนี้

1. พูรีयरานสเฟอร์มิอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ศึกษาลักษณะการสั่นพันธะในสารตัวอย่าง และบอกหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการเลขคลื่น (Wavenumber ;  $\text{cm}^{-1}$ )

2. นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer; FT-NMR) ศึกษาทั้งชนิดโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ ( $^1\text{H-NMR}$ ) และคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์ ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) ในตัวทำละลาย  $\text{CDCl}_3$

3. เครื่องวิเคราะห์มวลโมเลกุล ด้วยเครื่อง Thermo Finnigan MAT 95XL โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายและทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนด้วยวิธี Electrospray Ionisation (ESI)

4. อัลตราไวโอเลต - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV – Visible) ช่วงความยาวคลื่น 390 - 800 นาโนเมตร แสดงข้อมูลการเกิด inner-ligand charge transfer metal to ligand หรือ ligand to metal