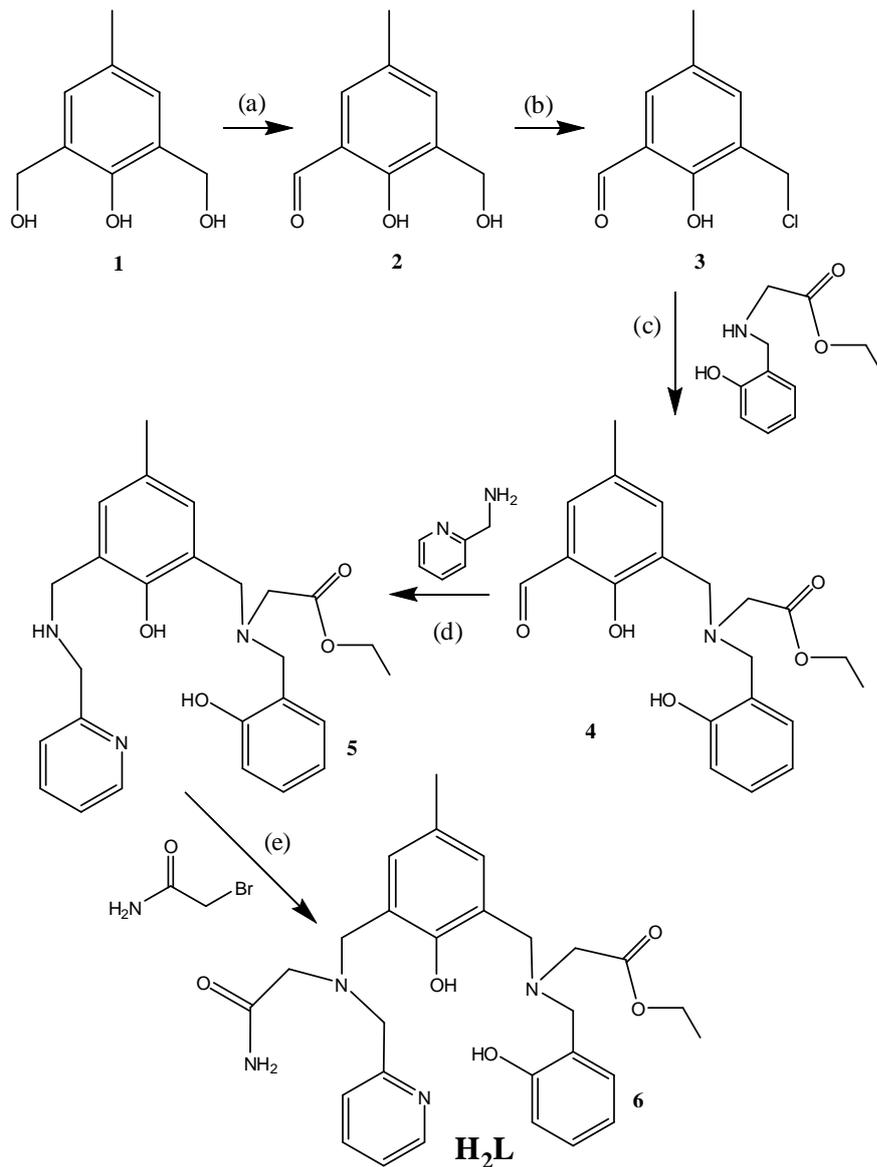


บทที่ 4
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

โครงการวิจัยในครั้งนี้ก่อนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนต้องเริ่มต้นจากการสังเคราะห์ลิแกนด์ H_2L ก่อน โดยวิธีการสังเคราะห์สรุปพอสังเขป ดังภาพที่ 1

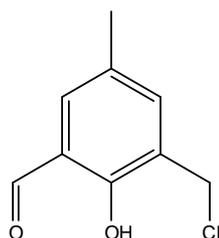


ภาพที่ 1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ H_2L ใช้สารเคมี คือ (a) MnO_2 และ $CHCl_3$, (b) HCl และ $EtOH$, (c) Et_3N และ THF , (d) $MeOH$ และ $NaBH_4$, (e) CH_3CN และ Na_2CO_3

สารตั้งต้น 2,6-Bis-hydroxymethyl-4-methy-phenol ทำปฏิกิริยากับ MnO_2 ได้สารประกอบ 2-hydroxy-3-(hydroxymethyl)-5-methylbenzaldehyde (2) จากนั้นนำสารประกอบ (2) ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก ได้สารประกอบ 3-(chloromethyl)-2-(2-hydroxyl-5-methylbenzaldehyde) (3) นำสารประกอบ (3) ทำปฏิกิริยากับ ethyl 2-(2-hydroxybenzylamino)acetate ก็จะได้สารประกอบ ethyl 2-((3-formyl-2-hydroxyl-5-methylbenzyl)(benzyl)amino)acetate (4) นำสารประกอบ (4) ที่ได้ทำปฏิกิริยากับ 2-bromomethyl-pyridine ได้สารประกอบ (5) นำโบรโมอะเซตาไมด์ ทำปฏิกิริยากับสารประกอบ (5) ก็จะได้ [(3-Carbamoylmethyl-pyridine-2-ylmethyl-amino)-methyl]-2-hydroxyl-5-methyl-benzyl-(2-hydroxy-benzyl)-amino]-acetic acid ethyl ester, H_2L (6) ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่ต้องการจากนั้นทำสารประกอบ (6) ให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี

การศึกษาสมบัติทางสเปกโทรสโกปีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

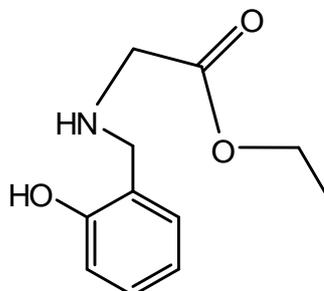
โครงสร้างของสารประกอบ 2-hydroxy-3-chloromethyl-5-methylbenzaldehyde และข้อมูลการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด แสดงดังตารางที่ 1



ตารางที่ 1 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารประกอบ 2-hydroxy-3-chloromethyl-5-methylbenzaldehyde

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
2982	$\nu(CH-sp^2)$
2929	$\nu(CH-sp^3)$
1651	$\nu(C=O)$
1622	$\nu(C=C)$
1470	$\delta(OH)$ in - of - plane
988	$\delta(=CH)$
769	$\delta(OH)$ out - of - plane

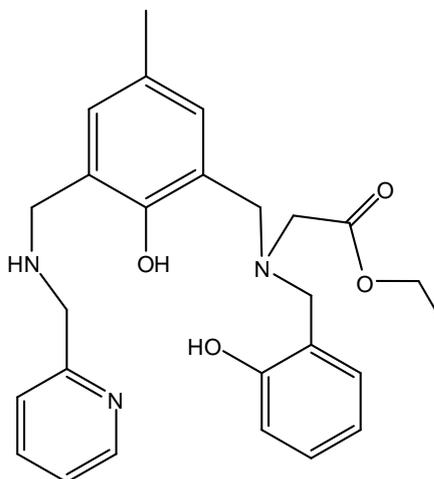
โครงสร้างของสารประกอบ *N*-(2-hydroxybenzyl)glycine ethyl ester



ตารางที่ 2 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารประกอบ *N*-(2-hydroxybenzyl)glycine ethyl ester

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
3330	$\nu(\text{N-H of secondary amine})$
3058	$\nu(\text{CH-sp}^2)$
2988	$\nu(\text{CH-sp}^3)$
1739	$\nu(\text{C=O})$
1613	$\nu(\text{C=C})$
1492	$\delta(\text{OH in - of - plane})$
1128, 1027	$\nu(\text{C-O})$
1378	$\delta(\text{CH}_3)$
1257	$\delta(\text{CH}_2)$
936	$\delta(=\text{CH})$
757	$\delta(\text{C-H out - of - plane})$
615	$\delta(\text{N-H wagging})$

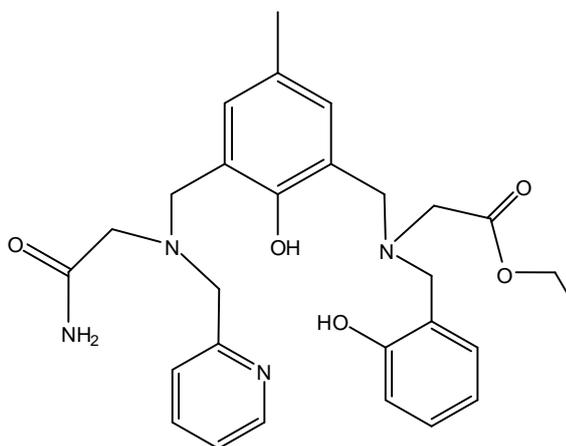
โครงสร้างของสารประกอบ Methyl 2 - ((2 - hydroxy - 5 - methyl - 3 - ((pyridine - 2 - ylmethylamino) methyl)benzyl)(2 - hydroxybenzyl)amino] - acetate (HHPBMA)



ตารางที่ 3 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารประกอบ Methyl 2 - ((2 - hydroxy - 5 - methyl - 3 - ((pyridine - 2 - ylmethylamino) methyl)benzyl)(2 - hydroxybenzyl)amino] - acetate (HHPBMA)

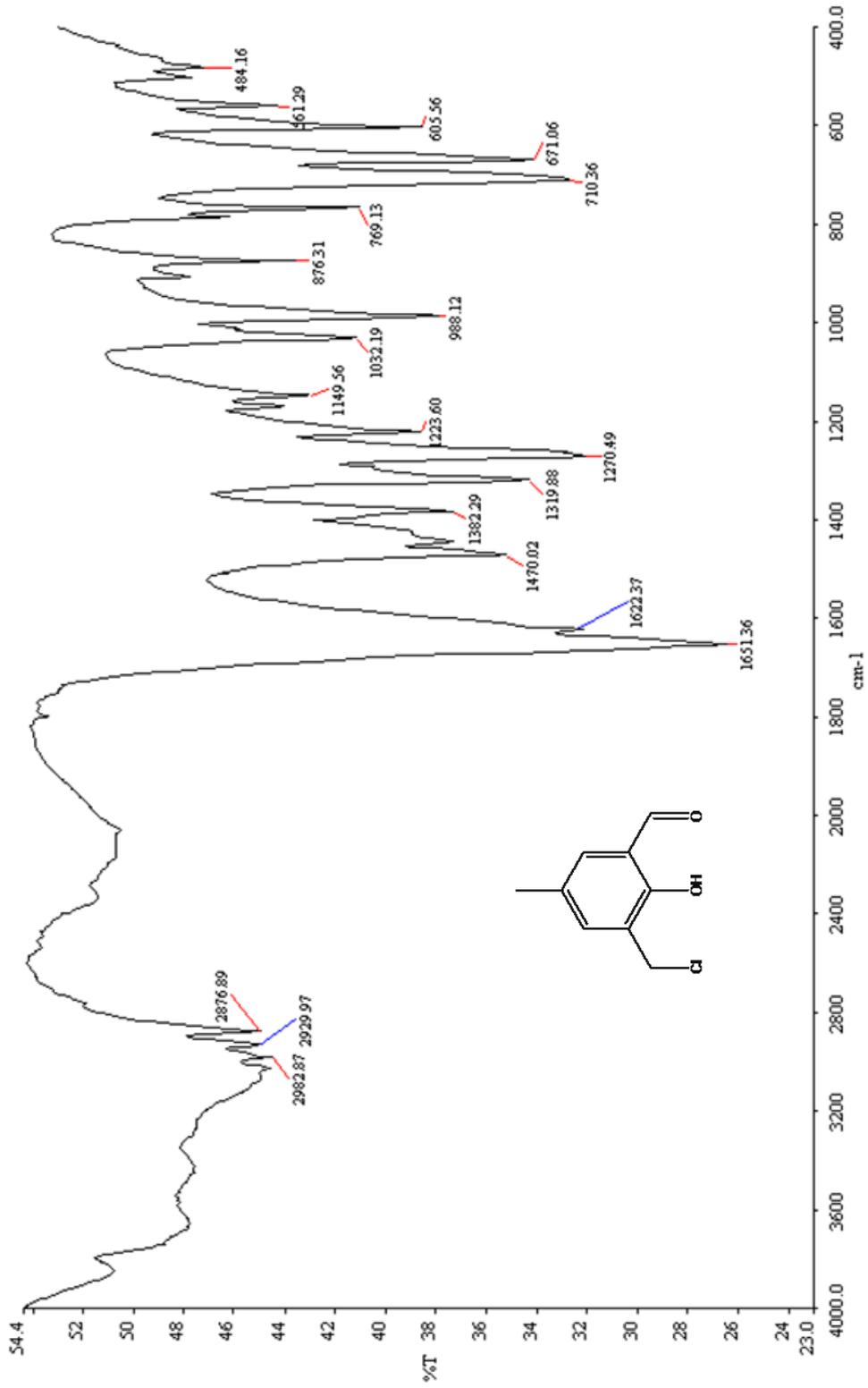
เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
3054	$\text{V}(\text{CH-sp}^2)$
1748	$\text{V}(\text{C=O})$
1596	$\text{V}(\text{C=C})$
1490	$\delta(\text{OH})$ in - of - plane
1102, 1042	$\text{V}(\text{C-O})$
1259	$\delta(\text{CH}_2)$
868	$\delta(=\text{CH})$
757	$\delta(\text{C-H})$ out - of - plane

โครงสร้างของสารประกอบ Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-(((2-amino-2-oxoethyl)pyridin-2-ylmethylamino)methyl)benzyl)(2-hydroxybenzyl)amino]-acetate [H₂L]

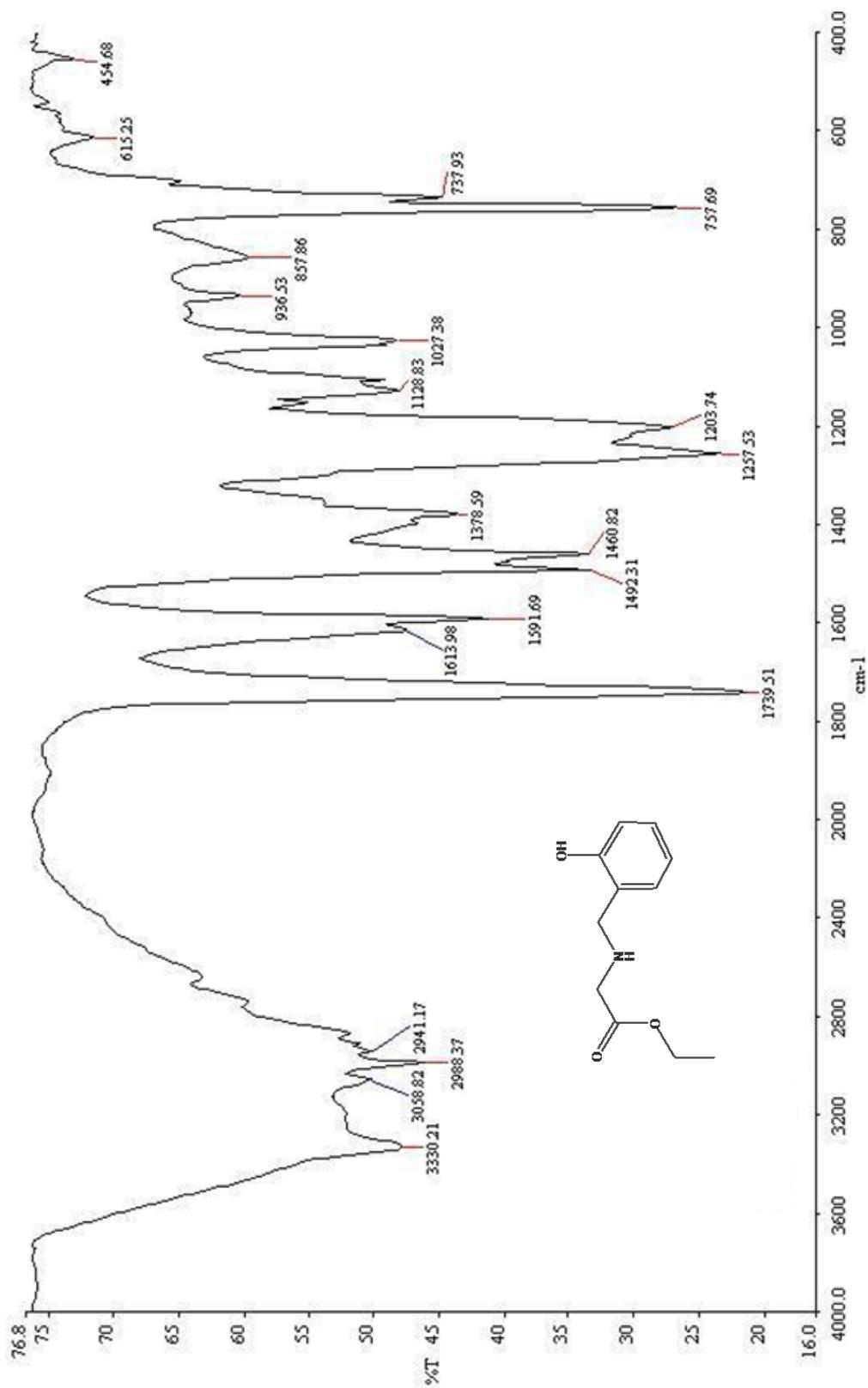


ตารางที่ 4 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารประกอบ Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-(((2-amino-2-oxoethyl)pyridin-2-ylmethylamino)methyl)benzyl)(2-hydroxybenzyl)amino]-acetate [H₂L]

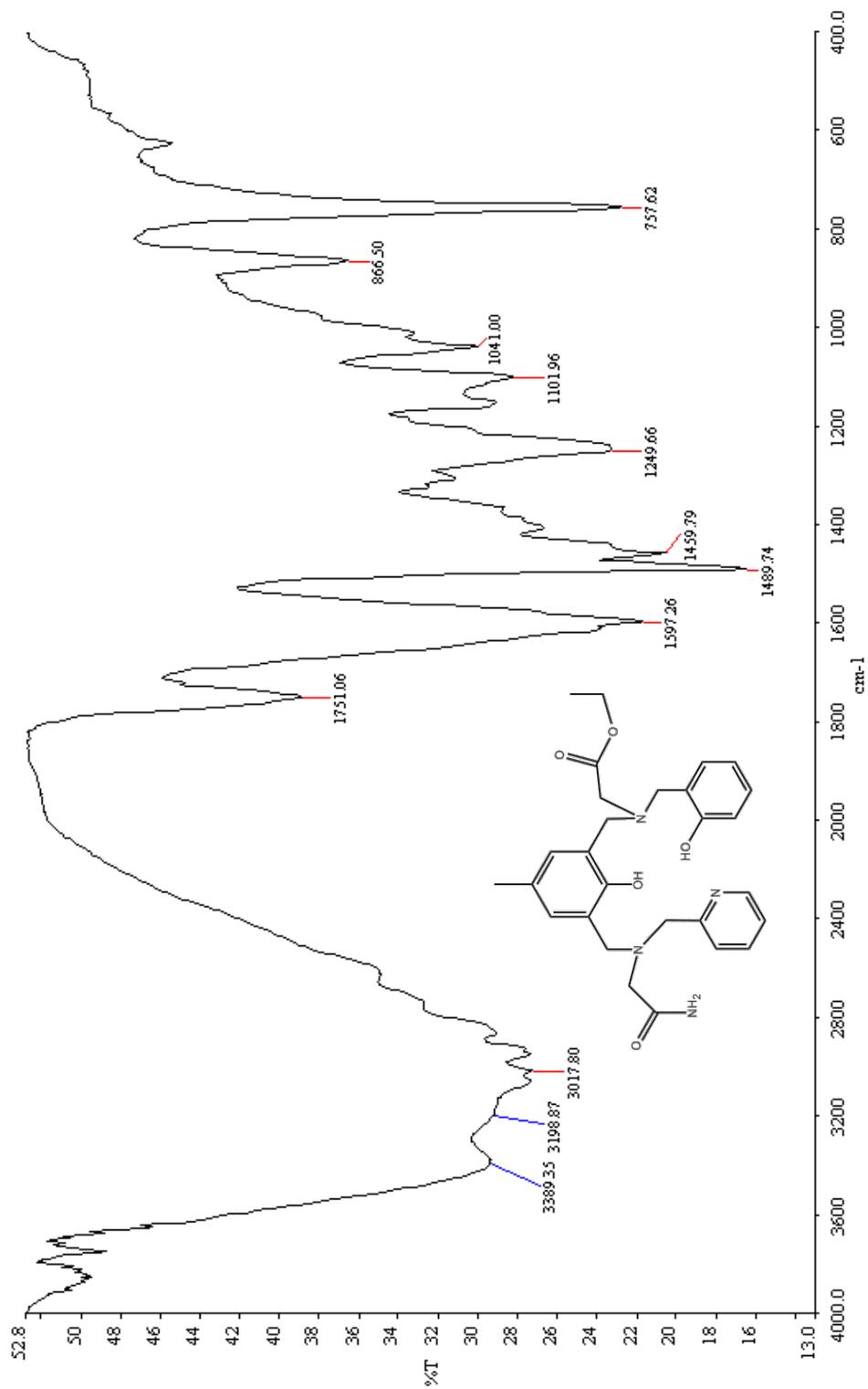
เลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3389	V (N-H primary amine)
3198	V (N-H primary amine)
3017	V(CH-sp ₂)
1751	V(C=O)
1597	V(C=C)
1459	δ(OH) in - of - plane
1101,1041	V(C-O)
1249	δ(CH ₂)
866	δ(=CH)
757	δ(C-H) out - of - plane



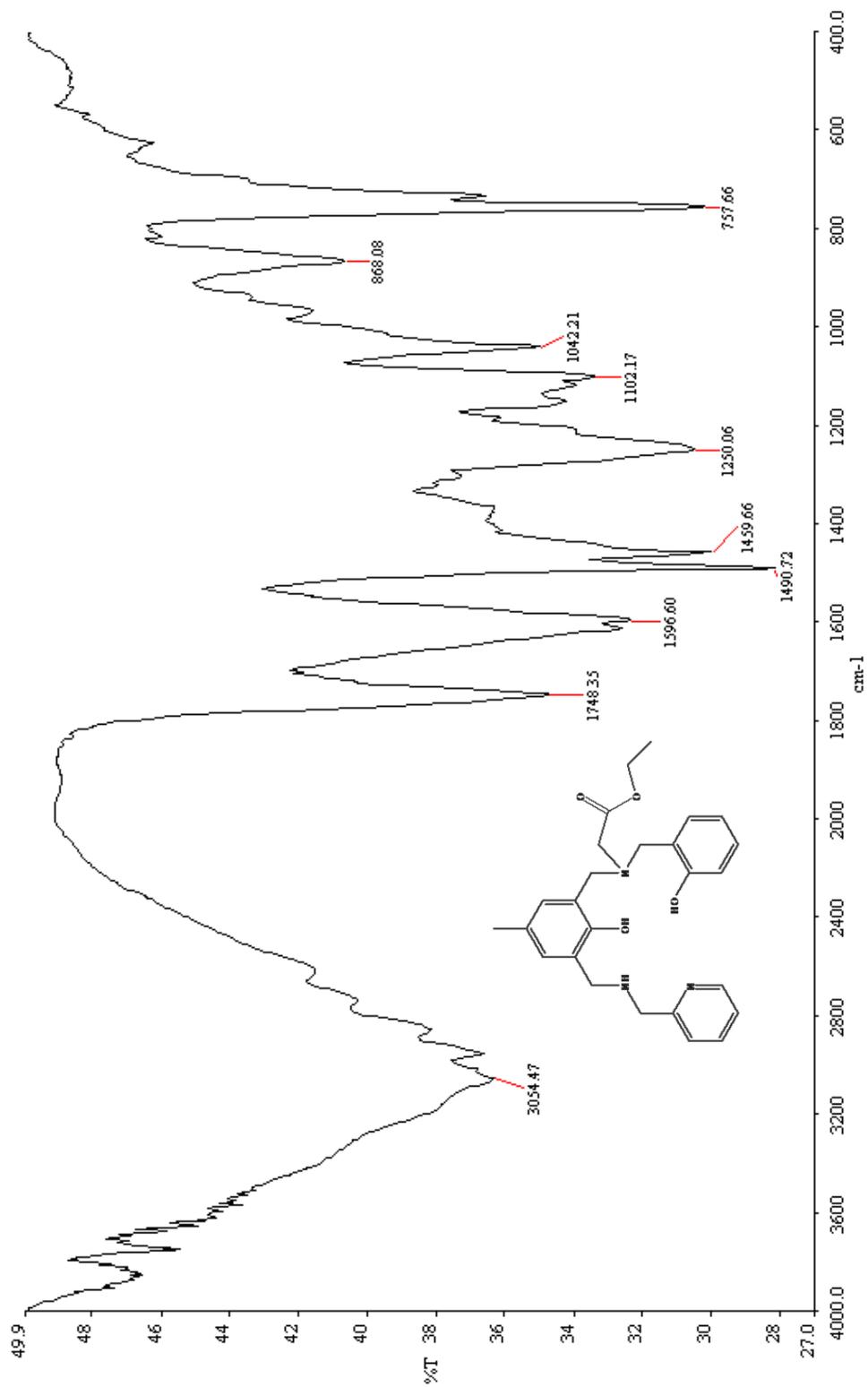
ภาพที่ 2 สเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบ 2-hydroxy-3-chloromethyl-5-methylbenzaldehyde



ภาพที่ 3 สเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบ N-(2-hydroxybenzyl)glycine ethyl ester



ภาพที่ 4 สเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบ Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-((2-amino-2-oxoethyl)pyridin-2-ylmethylamino)methyl)benzyl)(2-hydroxybenzyl)amino]acetate [H,L]



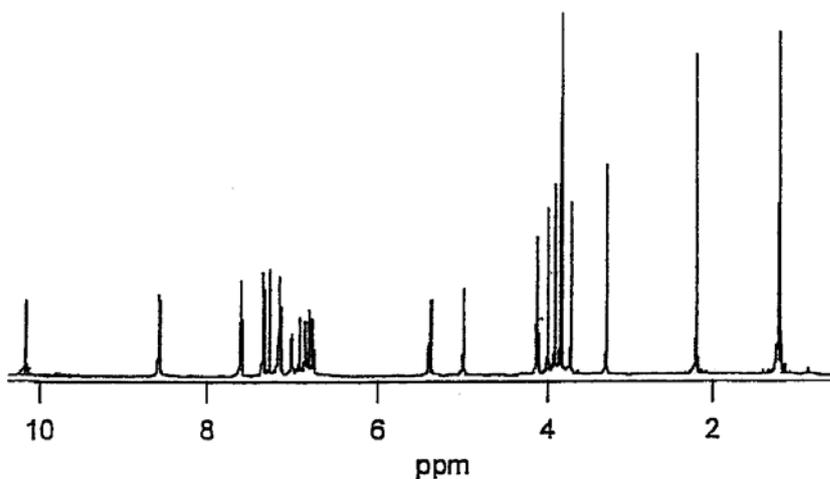
ภาพที่ 5 สเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบ Methyl 2-((2-hydroxy-5-methyl-3-((pyridine-2-yl(methylamino)methyl)benzyl))amino)-acetate (HHPBMA)

การศึกษาสมบัติทางสเปกโทรสโกปีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

การศึกษาเอ็นเอ็มอาร์ชนิดโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$) เป็นเทคนิคที่ใช้ยืนยันความถูกต้องในการพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุซึ่งมีพลังงานอยู่ในช่วงที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง “สปิน” ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของนิวเคลียสแต่ละชนิด

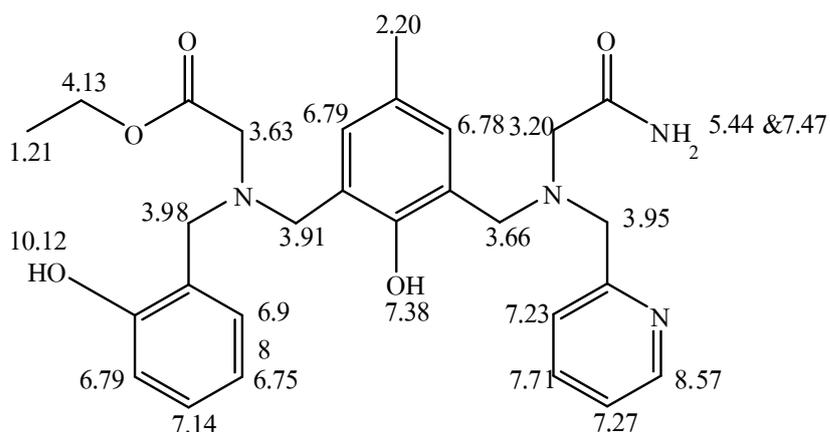
ในการวัดสัญญาณ NMR จะต้องนำตัวอย่างที่ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม (ซึ่งจะต้องปราศจากนิวเคลียสชนิดเดียวกับที่กำลังจะตรวจวัดสัญญาณ NMR ตัวอย่างเช่นหากจะวัดสัญญาณของโปรตอนในสารตัวอย่างตัวทำละลายจะต้องไม่มีโปรตอน เช่น CCl_4 หรือต้องเป็นตัวทำละลายที่มีดิวิตีเรียมแทน เช่น CDCl_3) อยู่ในหลอดแก้วเล็ก ๆ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตรและยาวประมาณ 7 หรือ 8 นิ้วไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กที่มีความแรงมาก ซึ่งโปรตอนอิสระจะเรโซแนนซ์ที่ความถี่ 60 MHz ในปัจจุบันจะนิยมใช้แม่เหล็กแบบซูเปอร์คอนดักเตอร์ ซึ่งจะต้องหล่อเย็นที่อุณหภูมิประมาณ 4 K ด้วยฮีเลียมเหลวตลอดเวลาจึงจะทำงานได้ แม่เหล็กแบบนี้จะสร้างสนามแม่เหล็กที่เข้มกว่าแบบแม่เหล็กไฟฟ้าปกติมาก และความแรงสนามแม่เหล็กนี้เองที่เป็นตัวบ่งชี้ประสิทธิภาพของเครื่อง NMR โดยมักจะเปรียบเทียบกับตัวเลขสัญญาณความถี่ของโปรตอน เช่นเครื่อง 500 MHz, 200 MHz หรือ 60 MHz โดยถ้ายิ่งตัวเลขมาก แสดงถึงประสิทธิภาพที่สูงกว่าทั้งความละเอียด (resolution) และความไว (sensitivity) ของการวัด

ตำแหน่งค่าเคมีคัลชิฟท์ของลิแกนด์ H_2L ทั้งชนิด $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ แสดงดังภาพที่ 6 และภาพที่ 7

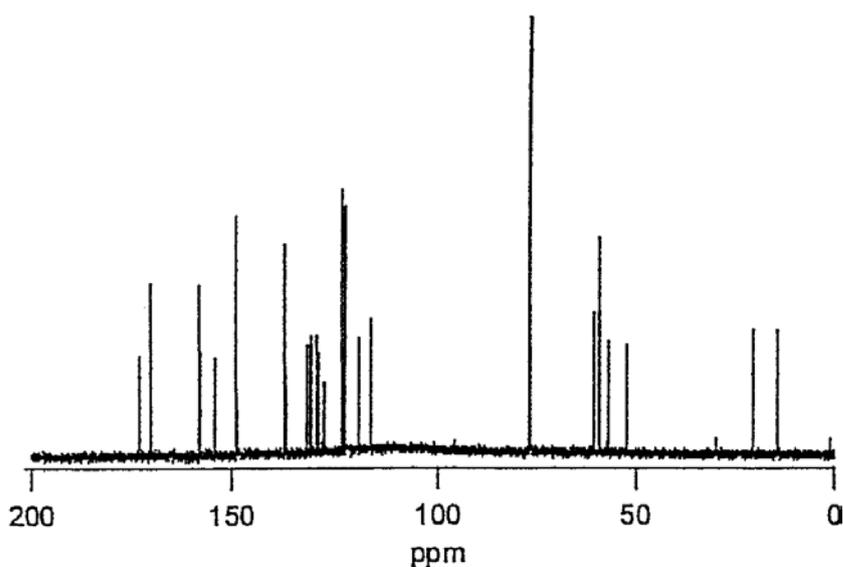


ภาพที่ 6 $^1\text{H-NMR}$ ของลิแกนด์ H_2L

จากภาพที่ 6 แสดงข้อมูล $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz) δ : 1.21 (3H, s), 2.20 (3H, s), 3.20 (2H, s), 3.63 (2H, s), 3.66 (3H, s), 3.91 (2H, s) 3.95 (2H, s), 3.98 (2H, s), 4.13 (2H, s) 5.44 (1H, s), 6.75 (1H, td, $J=7.5\text{Hz}, 1.5\text{Hz}$), 6.78 (1H, s), 6.79 (1H, m), 6.89 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.14 (1H, td, $J=8\text{Hz}, 1.5\text{Hz}$), 7.23 (1H, d, $J=7.5\text{Hz}$), 7.27 (1H, dd, $J=7\text{Hz}, 5.5\text{Hz}$), 7.38 (1H, s), 7.47 (1H, s), 7.71 (1H, td, $J=7.5\text{Hz}, 1.5\text{Hz}$), 8.57 (1H, m). 10.12 (1H, s) ppm

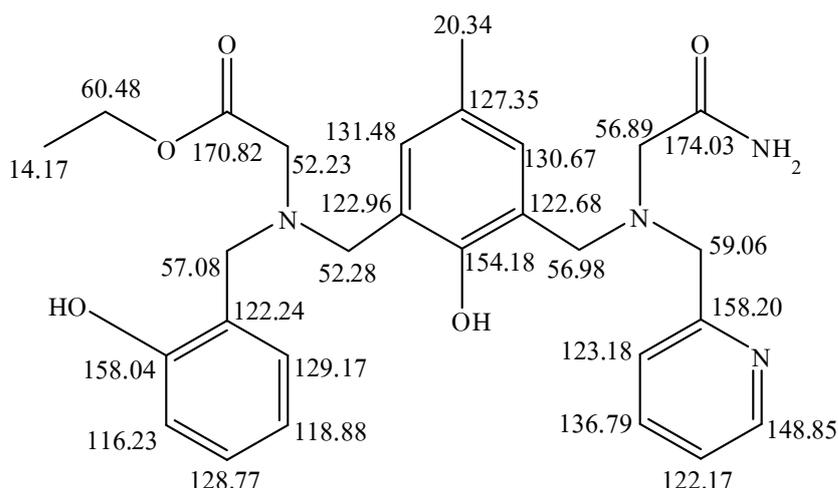


ภาพที่ 7 ตำแหน่งค่าเคมีคัลชิฟท์ $^1\text{H-NMR}$ ของลิแกนด์ [H_2L]



ภาพที่ 8 $^{13}\text{C NMR}$ ของลิแกนด์ H_2L

จากภาพที่ 8 แสดงข้อมูล ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125MHz) δ : 14.17, 20.34, 52.23, 52.28, 56.89, 56.98, 57.08, 59.06, 60.48, 116.23, 118.88, 122.17, 122.24, 122.68, 122.96, 123.18, 127.35, 128.77, 129.17, 130.67, 131.48, 136.79, 148.85, 154.18, 158.04, 158.20, 170.82, 174.03 ppm

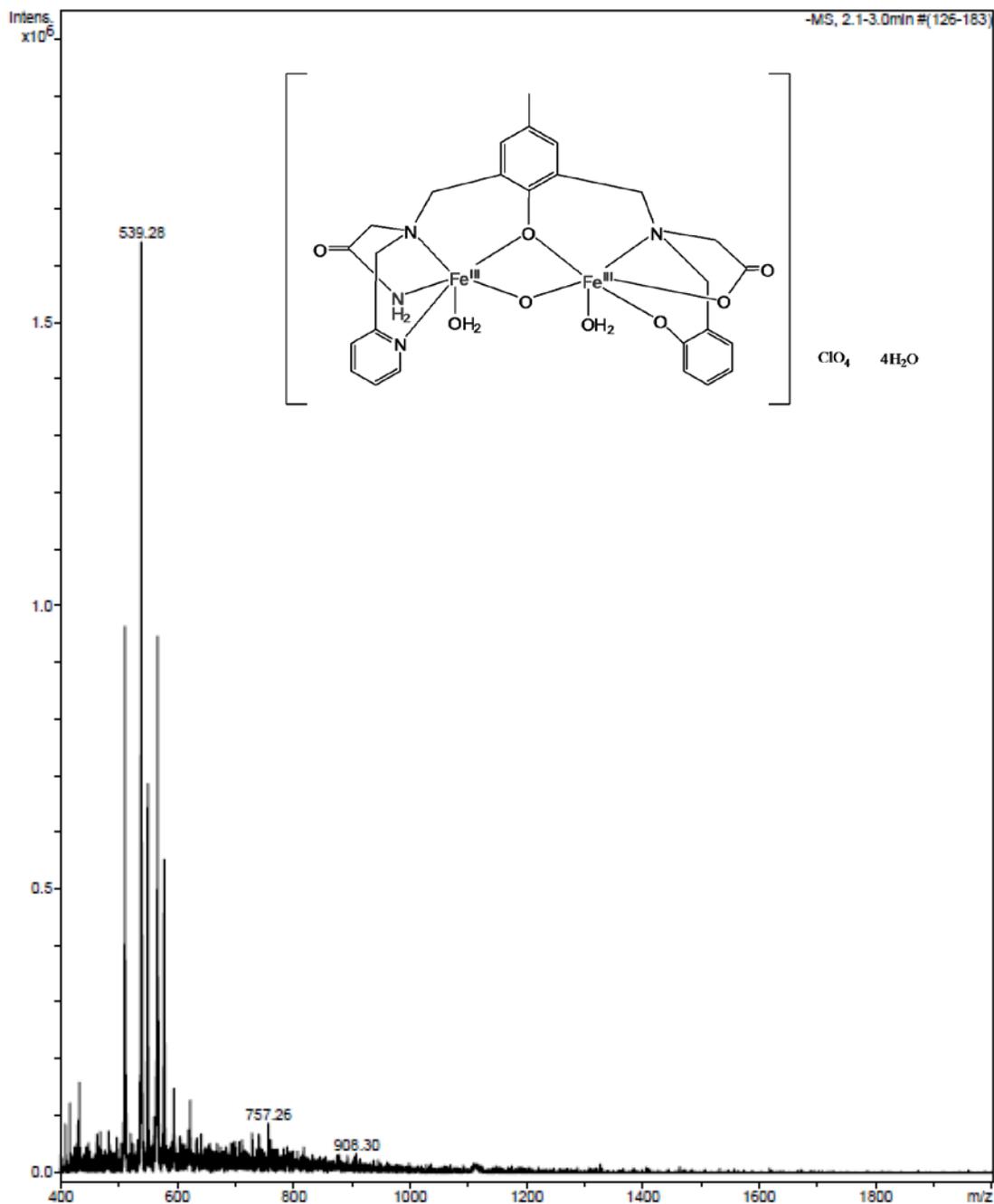


ภาพที่ 9 ตำแหน่งค่าเคมีคัลลิตี้ ^{13}C -NMR ของลิแกนด์ [H_2L]

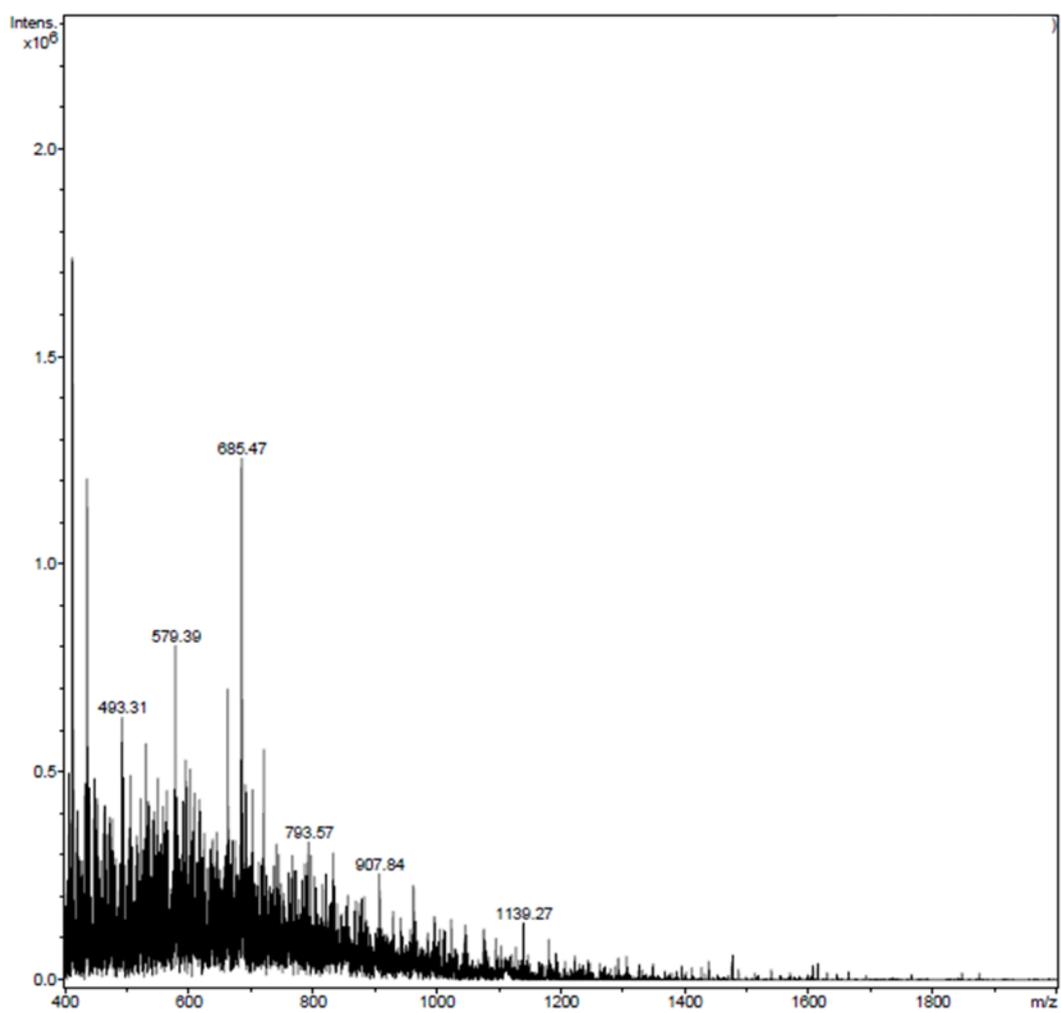
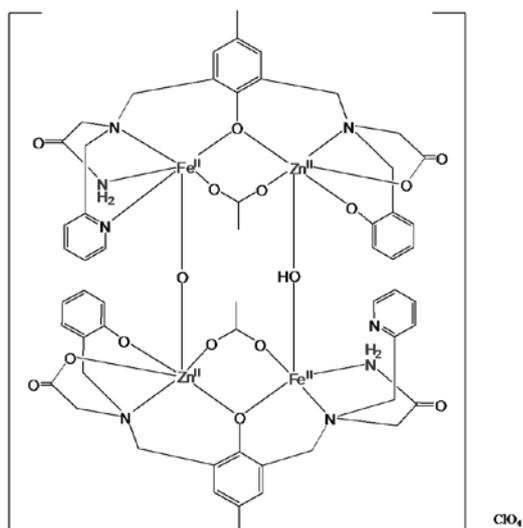
การศึกษาสมบัติทางสเปกโทรสโกปีด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี

ใช้หลักการการเปลี่ยนสารตัวอย่างให้เป็นไอออน (Ionization) ในส่วนประกอบแรกของเครื่องมือที่เรียกว่า ส่วนผลิตไอออน (Ionization Source) โดยมีวิธีการเปลี่ยนสารตัวอย่างหลายวิธี เช่น ใช้ลำอิเล็กตรอนเข้าชน (Electron Impact) เป็นต้น เมื่อสารตัวอย่างเปลี่ยนไปเป็นไอออนแล้วจะผ่านเข้าสู่ส่วนวิเคราะห์มวล (Mass Analyzer) ที่มีหลายประเภทเช่นกัน ตัวอย่างเช่น ควอดรูโพล (Quadrupole) ที่ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าและคลื่นความถี่วิทยุในการจำแนกมวล ส่วนประกอบสุดท้ายได้แก่ ส่วนตรวจวัด (Detector) ทำหน้าที่เป็นฉากรับเมื่อมีไอออนมาตกกระทบเพื่อส่งข้อมูลไปยังส่วนประมวลผล ได้แก่ระบบคอมพิวเตอร์ควบคุม เพื่อจะแสดงผลออกมาในกราฟที่มีชื่อเรียกเฉพาะว่า แมสสเปกตรัม (Mass Spectrum) ที่มีแกนตั้งเป็นค่า Relative Intensity และแกนนอนเป็นค่ามวลต่อประจุ (m/z) เทคนิคนี้ใช้ในการหามวลโมเลกุล (Molecular Mass) องค์ประกอบของธาตุ โครงสร้าง และเคมีคอลสปีชีส์ (Chemical Species)

ผลจากการหามวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน (1) และสารประกอบเชิงซ้อน (2) แสดงดังภาพที่ 10 และภาพที่ 11 ตามลำดับ



ภาพที่ 10 แมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน (1)



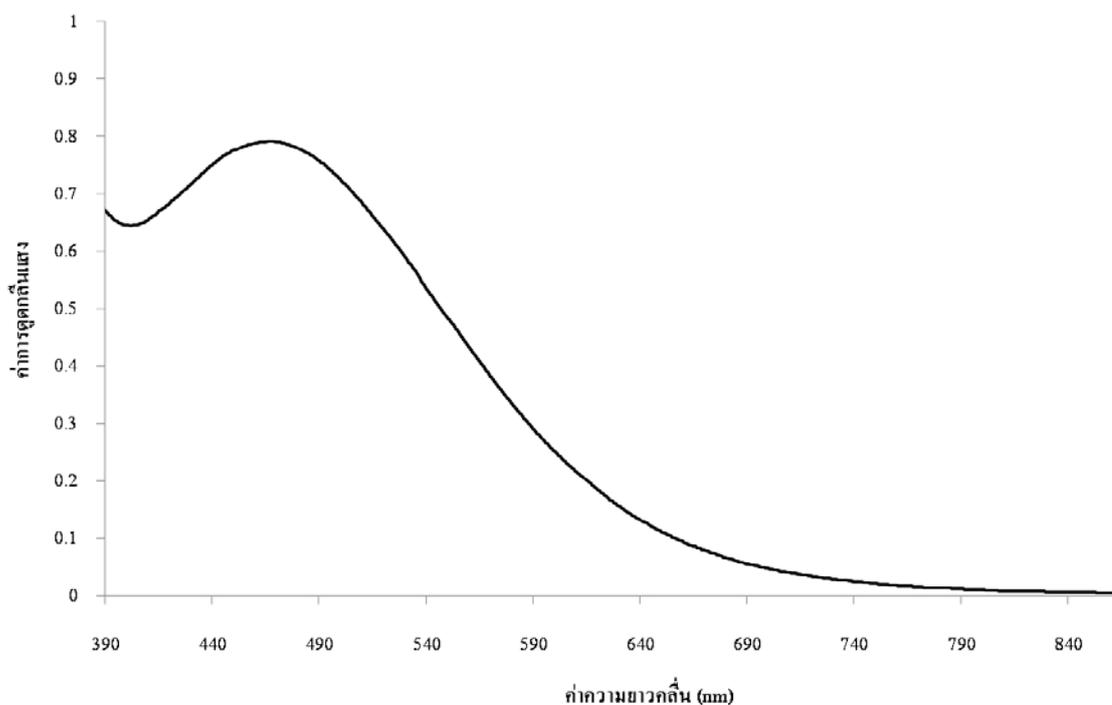
ภาพที่ 11 แมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน (2)

การศึกษาสมบัติทางสเปกโทรสโกปีด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การศึกษาคูณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กและสังกะสีกับลิแกนด์มัลติเดนเตต (H_2L) ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนโดยละลายในตัวทำละลายเมทานอลทำการตรวจวัดในช่วงความยาวคลื่น 390 – 800 นาโนเมตร ปรากฏความยาวคลื่นแถบการดูดกลืนสูงสุด ดังภาพที่ 12 และภาพที่ 13 ซึ่งแสดงให้เห็นลักษณะของ charge transfer จากโลหะสู่ลิแกนด์ โดยอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของอะตอมเหล็ก(III) ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในออร์บิทัลแบบต้านพันธะของออกซิเจนและไนโตรเจนของลิแกนด์ ซึ่งลักษณะของแถบการดูดกลืนกว้างมากเนื่องจากอิเล็กตรอนขึ้นไปอยู่ในสภาวะกระตุ้นชนิด π^*

ตารางที่ 5 แสดงข้อมูลการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารประกอบเชิงซ้อน (1)

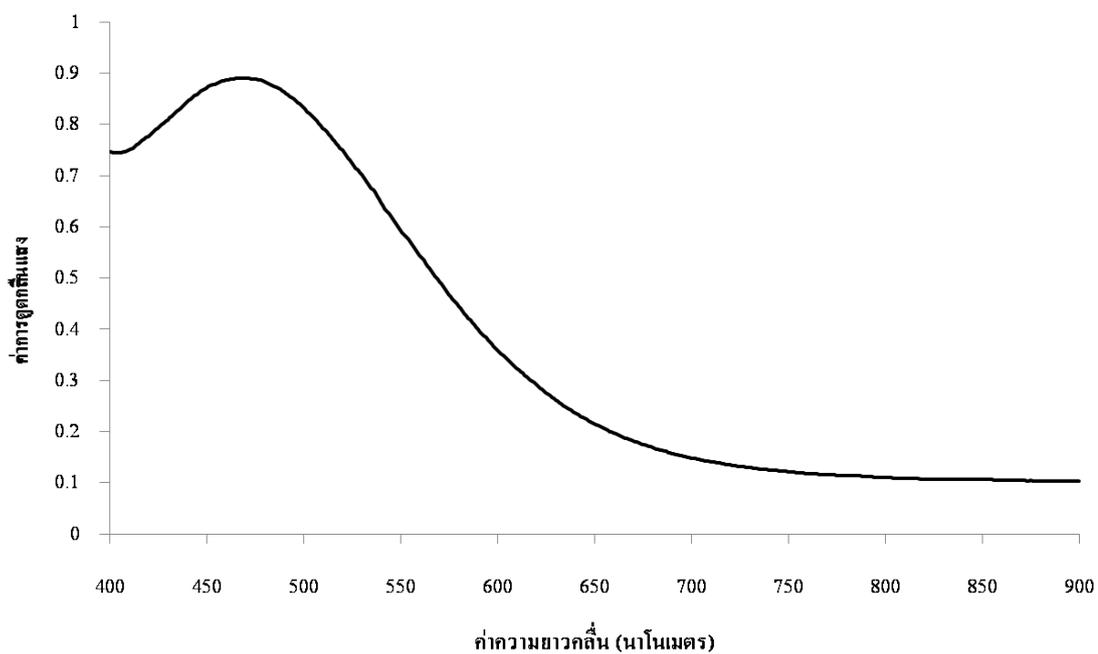
สารประกอบเชิงซ้อน	ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max} , nm)	ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)
$[Fe_2(L)(\mu-O)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (1)	456	0.782



ภาพที่ 12 สเปกตรัมแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน (1)

ตารางที่ 6 แสดงข้อมูลการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารประกอบเชิงซ้อน (2)

สารประกอบเชิงซ้อน	ความยาวคลื่น สูงสุด (λ_{max} , nm)	ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)
$[\text{Fe}_2\text{Zn}_2(\text{L})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{O-Ac})_2]\cdot\text{ClO}_4$ (2)	471	0.891



ภาพที่ 13 สเปกตรัมแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน (2)