



การสังเคราะห์ และคุณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อน เอซาวงแหวนขนาดใหญ่*

สุรัชย์ คงชู** อานอบ คันทะชา***

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ 14 เหลี่ยม ซึ่งเอมีนชนิดปฐมภูมิที่ใช้ คือ เอธิลีนไดเอมีน ทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ บิวทิลเอมีน และโลหะทรานซิชัน ได้แก่ คอปเปอร์(II) และนิกเกิล(II) โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีการรีฟลักซ์ในเอทานอล จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือฟูเรียรทรานส์ฟอร์มสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) นิวเคลียร์ แมกนีติก รีโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (NMR) พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 2 ชนิดนี้ มีสูตรทางเคมี คือ $[ML](ClO_4)_2$ เมื่อ M คือ Cu(II), Ni(II) และลิแกนด์ (L) คือ 1,8-dibutyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane โดยมีอะตอมไนโตรเจน 4 อะตอมสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับโลหะทรานซิชันแต่ละชนิด ทำให้โมเลกุล มีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ ส่วนเปอร์คลอเรต (ClO_4^-) ไอออน ทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออน (Counter Ion) และโลหะทรานซิชันทั้งสองมีประจุเท่ากับ +2 ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II) และนิกเกิล(II) มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 512 และ 452 นาโนเมตร ตามลำดับ

คำสำคัญ : เอมีนชนิดปฐมภูมิ โลหะทรานซิชัน สารประกอบเชิงซ้อนเอซาวงแหวนขนาดใหญ่

* ส่วนหนึ่งของวิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ

** นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ

*** อาจารย์ ดร. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ



Synthesis and Characterization of Aza Macrocylic Complexes *

Surachai Kongchoo ** Anob Kantacha ***

Abstract

In this work, the 14-membered aza macrocyclic Cu(II)/Ni(II) complexes have been synthesized by the reaction of ethylenediamine, formaldehyde and butylamine with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in ethanol. The obtained aza macrocyclic complexes were characterized by FT-IR, UV-Vis and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. The general chemical formula of two macrocyclic complexes is $[\text{ML}](\text{ClO}_4)_2$ where M referred to Cu(II), Ni(II) and L (1,8-dibutyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane). On the basis of these studies, four coordinate square-planar geometry for two complexes have been proposed in which two perchlorate ions are the counter ions. The visible spectra of copper(II) and nickel(II) ion has been found the absorption maxima as 512 and 452 nm, respectively.

Key words : Primary amine; Transition metal; Aza macrocyclic complex

* Part of Thesis for the degree of Master of Applied Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University

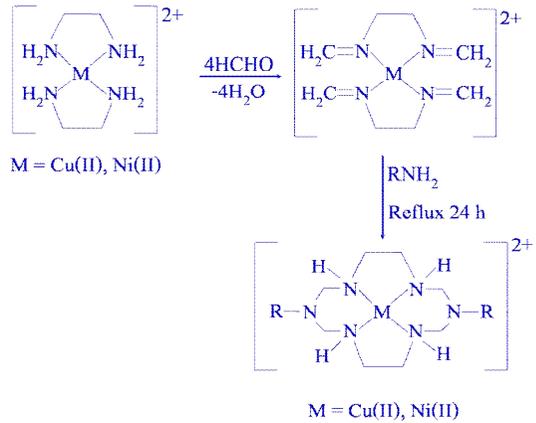
** Master degree student in Applied Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University

*** Faculty member Doctor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University



บทนำ

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ (Macrocyclic Complex) ประกอบด้วยลิแกนด์ชนิดมัลติเดนเตต (Multidentate Ligands) ทำให้มีสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมีเฉพาะ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ เช่น สมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติการนำไฟฟ้า การดูดซับก๊าซพิษ และประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ เป็นต้น การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ เช่น ขนาดของวง 14-18 เหลี่ยม จะใช้วิธีการรีฟลักซ์ โดยใช้ความร้อน ซึ่งมีข้อดี คือ ประหยัดค่าใช้จ่าย สามารถทำได้ง่ายในขั้นตอนเดียว ที่สำคัญให้ค่าร้อยละผลผลิตที่ได้สูง ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ จะใช้โลหะทรานซิชัน ฟอรั่มัลดีไฮด์ และเอมีนชนิดปฐมภูมิ (Primary Amine) ดังภาพที่ 1 ในการทำปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ เริ่มต้นจากเอริลีนไดเอมีนทำปฏิกิริยากับโลหะทรานซิชันรอบอะตอมกลางได้โครงสร้างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ (Square Planar) จากนั้นอะตอมคาร์บอนของฟอรั่มัลดีไฮด์ จะทำหน้าที่เชื่อมอะตอมคาร์บอนของอะตอมไนโตรเจนของเอริลีนไดเอมีน ทำให้เกิดพันธะ C-N ขึ้นในขณะเดียวกันเมื่อเติมเอมีนชนิดปฐมภูมิลงไป เช่น เอริลเอมีน แอมโมเนีย เบนซิลเอมีน (Kang, S. G. 1999) จะทำให้เกิดการเชื่อมปิดของวงเกิดขึ้นในลักษณะวงแหวน คือ (-N-CH₂-N)



ภาพที่ 1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่

โดยงานวิจัยนี้ ได้ทำสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ ที่มีโลหะทรานซิชัน เป็นคอปเปอร์(II) และนิกเกิล(II) และใช้ลิแกนด์ชนิดไบเดนเตต (Bidentate Ligand) คือ เอริลีนไดเอมีน (C₂H₈N₂) และ บิวทิลลามีน (C₄H₁₁N) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ต่อไปในอนาคต

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ โดยใช้โลหะคอปเปอร์(II) และนิกเกิล(II) ฟอรั่มัลดีไฮด์ และเอมีนชนิดปฐมภูมิเป็นลิแกนด์ คือ บิวทิลลามีน และเอริลีนไดเอมีน โดยวิธีการรีฟลักซ์ให้ความร้อน
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น ฟูเรียทรานส์ฟอรั่มสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ยูวี-วิสิเบิล



สเปกโทรสโกปี (UV-Visible) นิวเคลียร์แมกเนติก รีโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) ชนิดโปรตอน

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่

1.1 ซังคอปเปอร์อะซีเตต มอนอไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) น้ำหนัก 1.997 กรัม ละลายใน 95% เอทานอลบริสุทธิ์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นใช้แท่งแม่เหล็ก (Magnetic Bar) คนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จะได้สารละลายสีเขียวใส

1.2 ปีเปต์เอธิลีนไดเอมีน ปริมาตร 1.3 มิลลิลิตร ละลายใน 95% เอทานอลบริสุทธิ์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จะได้สารละลายสีใส

1.3 นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1.2 ค่อยๆ หยดในสารละลายข้อ 1.1 และคนสารละลายตลอดเวลา ประมาณ 30 นาที สารละลายจะเปลี่ยนจากสีเขียวใสเป็นสารละลายสีม่วงใส

1.4 ปีเปต์ 70% ฟอรั่มัลดีไฮด์ ปริมาตร 2.2 มิลลิลิตร ค่อยๆ หยดลงในสารละลายในข้อ 1.3 และคนสารละลายตลอดเวลา ประมาณ 30 นาที สารละลายจะเปลี่ยนสีจากสีม่วงใสเป็นสารละลายสีม่วงเข้ม

1.5 ปีเปต์ บิวทิลลามีน ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ละลายใน 95% เอทานอลบริสุทธิ์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ค่อยๆ หยดลงในสารละลายในข้อ 1.4 และคนสารละลายตลอดเวลา ประมาณ 30 นาที สารละลายจะเปลี่ยนแปลงจากสีม่วงเป็นสารละลายสีม่วงเข้ม

1.6 จากนั้นนำสารละลายในข้อ 1.5 รีฟลักซ์ให้ความร้อนแก่สารละลาย 24 ชั่วโมง

1.7 เมื่อครบ 24 ชั่วโมง กรองสารละลายแล้วหยด 70% กรดเปอร์คลอริกที่มากเกินพอ จนเกิดการตกตะกอน (หมายเหตุ : 70% กรดเปอร์คลอริก สามารถออกซิไดส์กับอากาศ และทำปฏิกิริยากับลิแกนด์อินทรีย์ อาจทำให้เกิดการระเบิด ควรใช้อย่างระมัดระวัง)

1.8 นำผงตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส (ใช้อุณหภูมินี้ เนื่องจากจุดเดือดของตัวทำละลายเอทานอลบริสุทธิ์ ประมาณ 78 องศาเซลเซียส)

1.9 ซังน้ำหนักของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ที่สังเคราะห์ได้ คำนวณหาค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้

1.10 สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ โดยวิธีเดิม แต่เปลี่ยนจากคอปเปอร์อะซีเตต มอนอไฮเดรต เป็นนิกเกิลคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต สารละลายซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนสีในข้อ 1.3 จากสีเขียวใสเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินขุ่นมีตะกอน และในข้อ 1.4 จากสีน้ำเงินขุ่นมีตะกอนเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินใสเข้ม และในข้อ 1.5 เปลี่ยนสีจากน้ำเงินใสเข้มเปลี่ยนเป็นสีเหลืองใส

ตอนที่ 2 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ที่สังเคราะห์ได้

2.1 พูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ ศึกษาลักษณะการสั่นของพันธะในสารที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งจะยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นได้จากเลขคลื่นที่สังเคราะห์ได้ดูคลื่น



รังสีอินฟราเรดแล้วปรากฏสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$

2.2 อัลตราไวโอเล็ต – วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ให้ข้อมูลในช่วงที่ตามองเห็น (Visible) ในช่วงความยาวคลื่น $800-400$ นาโนเมตร แสดงข้อมูลการเกิด d-d Transition ของโลหะแทรนซิชัน

2.3 นิวเคลียร์ แมกนีติก รีโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ ชนิดโปรตอนให้ข้อมูลเกี่ยวกับโปรตอนที่อยู่ในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน นำไปสู่การวิเคราะห์ข้อมูลออกมาเป็นจำนวนโปรตอนในโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ได้จากการสังเคราะห์โลหะแทรนซิชัน คือ Cu(II) และ Ni(II) ทำปฏิกิริยากับเอธิลีนไดเอมีนฟอร์มัลดีไฮด์ และบิวทิลลามีน ใช้วิธีรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในอัตราส่วน 1 : 2 : 4 : 2 มิลลิโมลตามลำดับ สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิดละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ คือ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) และอะซีโตนไนด์ (MeCN) ซึ่งมีสูตรทางเคมี คือ $[\text{ML}](\text{ClO}_4)_2$ เมื่อโลหะแทรนซิชัน (M) คือ Cu(II) และ Ni(II) โดยมีลิแกนด์ (L) คือ 1,8-dibutyl-1, 3, 6, 8, 10, 13-hexaazacyclotetradecane ผลจากการวิเคราะห์ในเบื้องต้นด้วยฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ทั้ง 2 ชนิด เกิดแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่สำคัญดังตารางที่ 1 จากข้อมูลอินฟราเรดพบว่าไม่เกิด

พีคการดูดกลืนของหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl Group) แต่เกิดพีคใหม่ บริเวณเลขคลื่น $3250-3200\text{ cm}^{-1}$ แสดงให้เห็นการสั่นของพันธะ N-H แบบยืด-หด (Stretching) ที่มีลักษณะแหลม (Sharp) จำนวน 1 พีค แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของเอมีนชนิดทุติยภูมิ (Secondary Amine) และพบพีคบริเวณเลขคลื่น $2970-2880\text{ cm}^{-1}$ และ $1460-1440\text{ cm}^{-1}$ แสดงให้เห็นการสั่นของพันธะ C-H แบบยืด-หด และ C-H แบบงอตามลำดับ นอกจากนี้ยังปรากฏพีคบริเวณ $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ แสดงให้เห็นการสั่นแบบยืด-หดของไอออนเปอร์คลอเรต (ClO_4^-) ซึ่งรูปร่างของพีคค่อนข้างกว้าง (Broad) และพีคบริเวณ $500-450\text{ cm}^{-1}$ รูปร่างของพีคเตี้ย (Weak) แสดงให้เห็นการสั่นแบบยืด-หดของพันธะ M-N เมื่อ M เป็น Cu(II) และ Ni(II)

ตารางที่ 1 แสดงข้อมูลสเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่

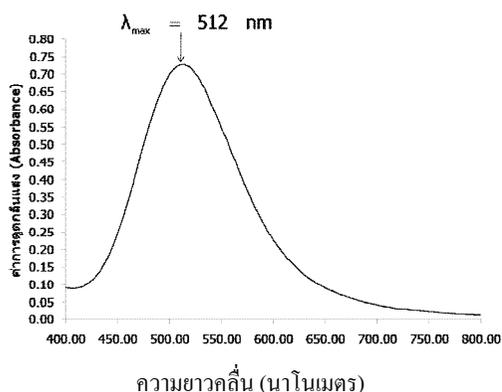
สารประกอบ	พีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (cm^{-1})			
	V(N-H)	V(C-H)	V(Cl-O)	V(M-N)
(1) ^a	3247	2966 2879	1122 1002	446
(2) ^b	3207	2964 2879	1100 1020	505

^a คือ $[\text{CuL}](\text{ClO}_4)_2$ และ ^b คือ $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$

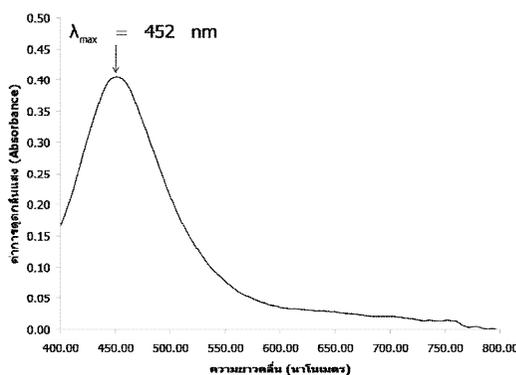
ผลจากการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible) โดยใช้ตัวทำละลายคือ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) พบว่า



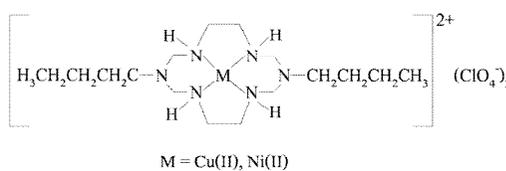
สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ของคอปเปอร์(II) ได้สารละลายสีม่วงแดง และนิกเกิล(II) ได้สารละลายสีเหลือง มีค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูงสุดเท่ากับ 512 นาโนเมตร ($\lambda_{\max} = 512 \text{ nm}$) ดังภาพที่ 2 และ 452 นาโนเมตร ($\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$) ภาพที่ 3 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองชนิดมีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ ดังโครงสร้างในภาพที่ 4 ถ้าในกรณีนี้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ของ Cu(II) และ Ni(II) มีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบทรงแปดหน้า (octahedral) สารประกอบเชิงซ้อนของ Cu(II) และ Ni(II) จะมีค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูงสุด 654 นาโนเมตร และ 535 นาโนเมตร ตามลำดับ (Cromie, T. J., Hay, R.W., Lightfoot, P., Richens, D.T. & Crayston, J.A., 2001)



ภาพที่ 2 แสดงสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{CuL}](\text{ClO}_4)_2$



ภาพที่ 3 แสดงสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$



ภาพที่ 4 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่

สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ชนิดโปรตอนของ $[\text{CuL}](\text{ClO}_4)_2$ ปรากฏสัญญาณในช่วง 3.20-3.29 ppm แสดงให้เห็นถึงโปรตอนของเอมีนชนิดทุติยภูมิ (C-NH-C) คือ เอธิลีนไดเอมีน และสัญญาณในช่วง 2.35-2.65 ppm และ 1.23 ppm มีพีคเกิดขึ้นหลายพีค แสดงให้เห็นถึงโปรตอนของเมธิลีน (Methylene) คือ (N-CH₂-CH₂-N) และ (N-CH₂-N) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ 0.73 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมธิล (-CH₃) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ของ $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ ให้ผลการวิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$ ชนิดโปรตอนในลักษณะคล้ายกัน



สรุป

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีวงแหวนขนาดใหญ่ของ Cu(II) และ Ni(II) คือ $[ML](ClO_4)_2$ เมื่อ M คือ Cu(II), Ni(II) และ L คือ 1,8-dibutyl-1, 3, 6, 8, 10, 13 - hexaazacyclotetradecane สังเคราะห์โดยวิธีการรีฟลักซ์ โดยใช้สารตั้งต้นคือ เอทิลีนไดเอมีน พอร์มัลดีไฮด์ และบิวทิลลามีน จากการวิเคราะห์โดยเครื่องมือฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ และนิวเคลียร์ แมกนีติกรีโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ พบว่าลิแกนด์ชนิดวงแหวนขนาดใหญ่นี้ใช้อะตอมไนโตรเจน 4 อะตอมสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับโลหะแทรนซิชันทั้งสอง เป็นแบบเตตระเดนเทตทำให้โครงสร้างโมเลกุลมีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ และมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 โดยมีไอออนเปอร์คลอเรต จำนวน 2 ไอออน ทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออน และโลหะแทรนซิชันทั้งสองประจุเท่ากับ +2

เอกสารอ้างอิง

Cromie, T.J., Hay, R.W., Lightfoot, P., Richens, D.T. & Crayston, J.A. (2001). Synthesis and crystal structure of *cis*-[NiL(en)](ClO₄)₂·en·H₂O (L = 3-hydroxyethyl-1,3,5,8,12-penta-azacyclo-tetradecane) and solution studies of the planar-*cis*-folding equilibrium. *Polyhedron*, 20 (3-4), 307-312.

He, Y., Kou, H.Z., Li, Y., Zhou, B.C., Xiong, M. & Li, Y. (2003). One-pot template synthesis and crystal structure of two

new polyaza copper(II) complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (1), 38-42.

Kang, S.G., Ryu, K., Jung, S.K. & Kim, J. (1999). Template synthesis, crystal structure, and solution behavior of a hexaaza macrocyclic nickel(II) complex containing two *N*-aminoethyl pendant arms. *Inorganic Chimica Acta*, 293 (2), 140-146.

Raman, N., Raja, J. D. & Sakthivel, A. (2008). Template synthesis of novel 14-membered tetraazamacrocyclic transition metal complexes: and cleavage and antimicrobial studies. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53 (3), 1568-1571.

Salavati-Niasari, M. & Najafian, H. (2003). One pot template synthesis and properties of Ni(II) complexes of 16-membered hexaaza macrocycles. *Polyhedron*, 22(18), 2633-2638.

Shakir, M., Ajax, K. M., Saji, P. V., Omar, S. M. & Zafar, A.S. (1995). Preparation and structural characterization of 14-16-membered pendent arm macrocyclic complexes of transition metal ions. *Polyhedron*, 14 (10), 1277-1282.