



บทที่ 3

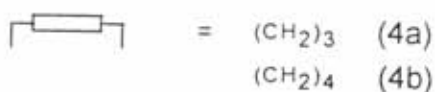
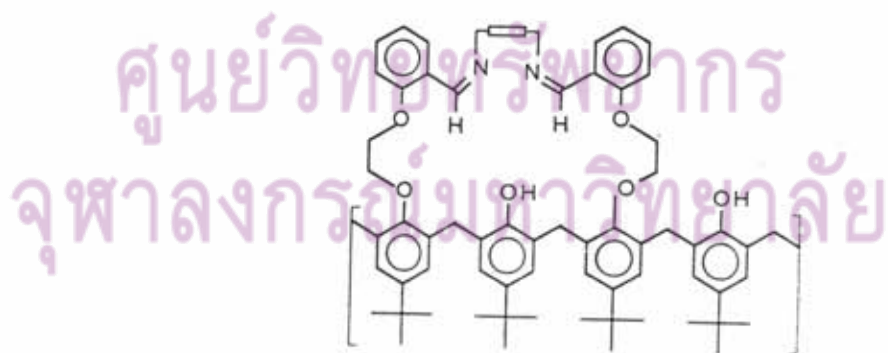
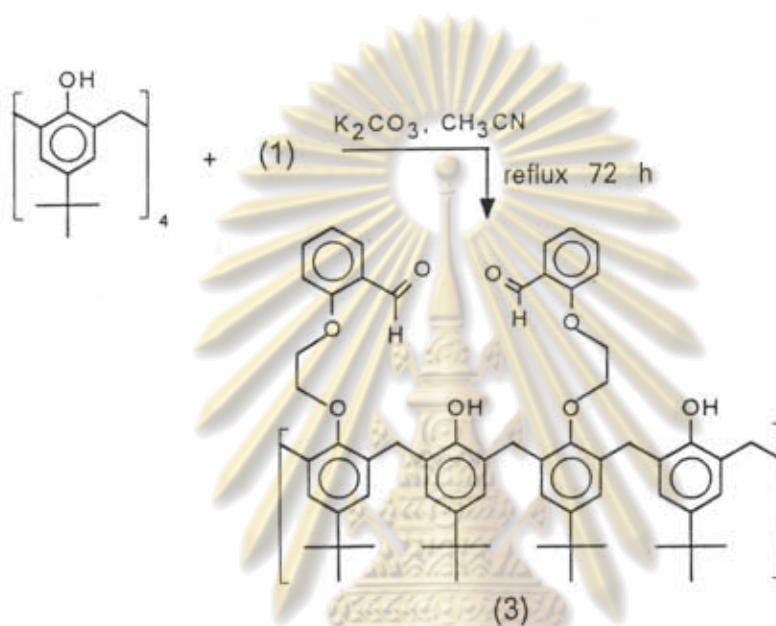
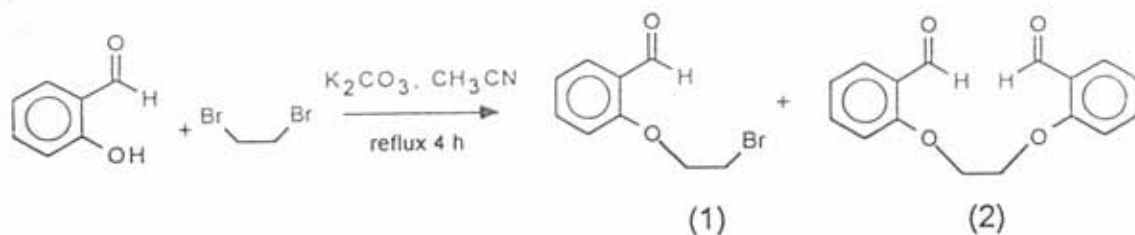
วิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์

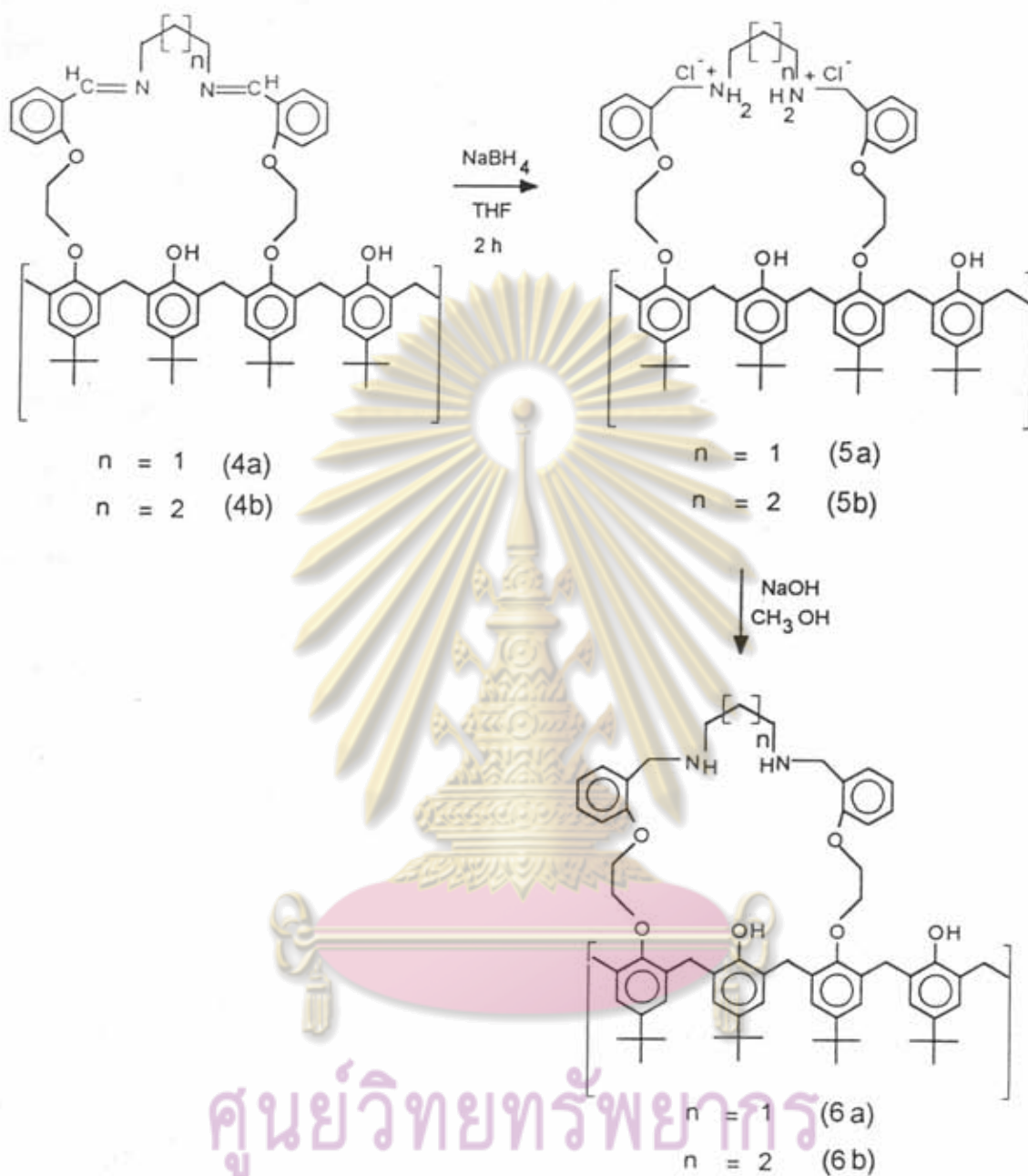
ขั้นตอนต่าง ๆ ของการเตรียม 25,27-N,N'-di-((2-ethoxy)benzyl)propylenediamine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (6a) และ 25,27-N,N'-di-((2-ethoxy)benzyl)butylenediamine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (6b) สรุปได้ดังในแผนภาพที่ 1 และแผนภาพที่ 2 สามารถสังเคราะห์ 25,27-di-((2-ethoxy)benzaldehyde)-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (3) จากปฏิกิริยาระหว่าง *p*-*tert*-butylcalix[4]arene กับ 2-(2'-bromoethoxy)benzaldehyde (1) ใน acetonitrile โดยการ reflux สารละลายผสมเป็นเวลา 72 ชั่วโมง [26] ภายหลังจากแยกบน silica gel column โดยมีตัวทำละลายผสม 2% acetone ใน methylene chloride เป็น eluent จะได้ (3) บริสุทธิ์ ผลผลิต 47% ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น alkylation OH group ในตำแหน่ง 1,3 บน calixarene จาก ¹H-NMR spectrum (รูปที่ 20 และตารางที่ 3) สามารถกล่าวได้ว่าสาร (3) ที่ได้เป็น 1,3-dialdehyde derivative ของ *p*-*tert*-butylcalix[4]arene ใน cone conformation เนื่องจาก CHO ปรากฏที่ตำแหน่งเดียวที่ 10.47 ppm และ สัญญาณของ *tert*-C₄H₉ ปรากฏที่ 1.23 และ 0.99 ppm นอกจากนี้แล้วยังปรากฏสัญญาณของ ArCH₂Ar ที่มีลักษณะเป็น AB system เพียงชุดเดียวที่ 4.28 และ 3.28 ppm โดยมีค่า J_{HH} = 13.0 Hz [26] เมื่อนำ dialdehyde (3) มาทำปฏิกิริยากับ 1,3-diaminopropane และ 1,4-diaminobutane จะได้สารประกอบ Schiff base 25,27-((2,2'-diethoxy)benzaldehyde)propylenediimine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (4a) และ 25,27-((2,2'-diethoxy)benzaldehyde)butylenediimine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (4b) ซึ่ง (4a) แสดง ¹H-NMR spectrum (รูปที่ 21 และตารางที่ 4) ซึ่งสัญญาณ CHO ในสารตั้งต้น (3) หายไป แต่ปรากฏสัญญาณของ imine proton HC=N แทนที่ที่ 8.73 ppm และสัญญาณของ NCH₂ ที่ 3.24 ppm (4b) แสดง ¹H-NMR spectrum (รูปที่ 22 และตารางที่ 5) ซึ่งสัญญาณ CHO ในสารตั้งต้น (3) หายไป เช่นเดียวกัน ปรากฏสัญญาณของ imine proton HC=N แทนที่ที่ 8.81 ppm และสัญญาณของ NCH₂ ที่ 3.15 ppm เมื่อทำการ reduce Schiff base (4a) และ (4b) ด้วย NaBH₄ ใน THF (แผนภาพที่ 2) หมู่ HC=N จะเปลี่ยนไปเป็น -H₂CNH- ภายหลังจากทำให้เป็นกรด amine ที่ได้จะเปลี่ยนไปเป็น ammonium ion -H₂CNH₂⁺ ในสาร (5a) และ (5b) โดยสัญญาณของ -NH₂⁺ ปรากฏในช่วง down field คือที่ 9.80 ใน (5a) (รูปที่ 23 และตารางที่ 6) และ 9.13 ppm ใน (5b) (รูปที่ 24 และตารางที่ 7) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากประจุบวกบนอะตอมของไนโตรเจนนั่นเอง นอกจากนี้แล้ว

พบ $\text{ArCH}_2\text{NH}_2^+$ ปรากฏที่ตำแหน่ง 4.63 ppm ใน (5a) และ 4.60 ppm ใน (5b) ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่า methylene protons กลุ่มนี้ได้รับอิทธิพลแบบ deshielding จากประจุบวกบนอะตอมของไนโตรเจนด้วย การที่ mass spectrum ของ (5b) (1002, E^+) (รูปที่ 26) สอดคล้องกับสูตร $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{O}_6\text{N}_2$ (1001) ซึ่งปราศจาก 2HCl เนื่องจากโมเลกุล HCl หลุดออกจากโครงสร้างก่อนเข้าสู่เครื่องตรวจวัด ซึ่งสังเกตพบในกรณีของ (5a) เช่นเดียวกัน [25] เมื่อทำการ neutralize ammonium ion (5a) และ (5b) ด้วย NaOH ใน methanol จะได้สารประกอบ 25,27-N,N'-di-((2-ethoxy)benzyl)propylenediamine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (6a) และ 25,27-N,N'-di-((2-ethoxy)benzyl)butylenediamine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (6b) ซึ่งแสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum (รูปที่ 25 และ ตารางที่ 8) และ (รูปที่ 27 และ ตารางที่ 9) ตามลำดับ spectrum ของ (6a) แสดงสัญญาณของ NH ที่ 6.34 ppm และ ArCH_2NH ที่ 3.83 ppm แสดงให้เห็นถึงการหายไปของ deshielding effect จากประจุบวกบนไนโตรเจนอะตอม สัญญาณที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของ (6a) สอดคล้องกับโครงสร้างในแผนภาพที่ 2 [25] $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ (6b) มีลักษณะคล้ายคลึงกับ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ (6a) ถึงแม้ไม่พบสัญญาณของ NH เช่นเดียวกับใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ (6a) แต่ mass spectrum (รูปที่ 28) (1002, E^+) และการวิเคราะห์ปริมาณ C, H, N ยืนยันสูตรโมเลกุล $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{O}_6\text{N}_2$ ของ (6b)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



แผนภาพที่ 1 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Schiff base (4a) และ (4b)



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แผนภาพที่ 2 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ligand (6a) และ (6b)

3.2 การศึกษา Host-Guest Chemistry

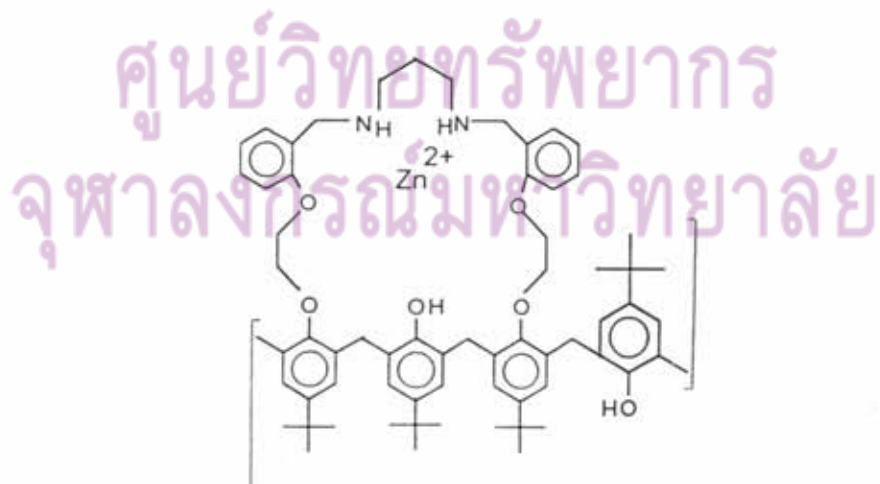
25,27-N,N'-di-((2-ethoxy)benzyl)propylenediamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene (6a) และ 25,27-N,N'-di-((2-ethoxy)benzyl)butylenediamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene (6b) ซึ่งจัดเป็นสารใหม่เป็นสารประกอบ calixarene ที่มี donor atom เป็น N และ O ที่แสดงสมบัติในการจับกับโลหะทรานซิชันไอออนได้ [1] การศึกษา host-guest chemistry หรือ inclusion study ของ (6a) กับ $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ โดย Seangprasertkij และคณะ [25] ด้วยเทคนิค ^1H-NMR spectroscopy แสดงการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนประเภท 1:1, ZnL และ 2:1, Zn_2L โดย Zn_2L จะเกิดเมื่อปริมาณ Zn(II) มีมากเกินไปและกลไกของการเข้าจับของ Zn(II) ตัวที่สองนี้จะเกิดได้ช้าโดยปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลภายหลัง 26 วัน ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น $\log K_1$ (ZnL) เท่ากับ 3.6 และ $\log K_2$ (Zn_2L) เท่ากับ 3.0 การจับกันของของ Zn(II) กับไนโตรเจนอะตอมของ calixarene unit สอดคล้องกับการจับกันของ Zn(II) กับ enzyme ที่มี Zn(II) เป็น coenzyme [28,29]

ในการศึกษานี้ได้เปลี่ยนชนิดของ counter anion จาก ClO_4^- เป็น Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , และ PO_4^{3-} และพบว่า การจับกันของ Zn(II) กับ calixarene unit แสดงพฤติกรรมที่ต่างไปจากเมื่อ anion เป็น ClO_4^- ในกรณีของ Cl^- , Br^- และ I^- เมื่อศึกษา ^1H-NMR spectrum ของสารละลายผสมของ ZnX_2 ใน CD_3OD และ (6a) ใน $CDCl_3$ ที่อัตราส่วนโมล Zn:(6a) ตั้งแต่ 0:1 ถึง 3.0:1 พบการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณต่าง ๆ ไปจากสัญญาณของ (6a) และ จากกรณีของ ClO_4^- นั่นคือในกรณีของ ClO_4^- จะสังเกตเห็น down field shift ของ $ArCH_2NH-$ และ $-NCH_2CH_2$ เมื่อปริมาณ Zn(II) เพิ่มมากขึ้น โดยที่ $t-C_4H_9ArOH$ ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด แต่ในกรณีของ Cl^- จะสังเกตเห็นการแยกออกของสัญญาณของ $t-C_4H_9ArOH$ ที่ 1.25 ppm เป็น 2 สัญญาณที่ 1.29 และ 1.20 ppm โดย integration ของ 2 สัญญาณนี้มีค่าเท่ากันและเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนโมล Zn:(6a) เพิ่มมากขึ้น (ตารางที่ 23) ในขณะที่ integration ของสัญญาณที่ 1.25 ppm ซึ่งแสดงถึงลิแกนด์อิสระที่เหลืออยู่จะลดลงอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้แล้วยังพบการแยกออกของสัญญาณอื่น ๆ อีกด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลเกิดขึ้นนอกเหนือไปจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) การแยกของสัญญาณของ $t-C_4H_9ArOH$ ออกเป็นสองสัญญาณนี้ไม่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาของ Zn(II) จะเกิดที่ N และ O ที่ไม่ได้ต่อโดยตรงกับหน่วย calixarene [30] ซึ่งส่งผลโดยตรงได้กับ $t-C_4H_9ArOR$ เท่านั้น (สังเกตเห็น down field shift เล็กน้อย) แต่เป็นผล

เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลง conformation ของ calixarene unit จาก cone เป็น partial cone (รูปที่ 263) โดย aromatic unit 1 หน่วยเกิดการหมุนเป็นมุมประมาณ 180° ทำให้ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ArOH}$ ตารางที่ 23 Mole fraction ของ cone และ partial cone ที่อัตราส่วนโมล $\text{ZnCl}_2 : (6a)$

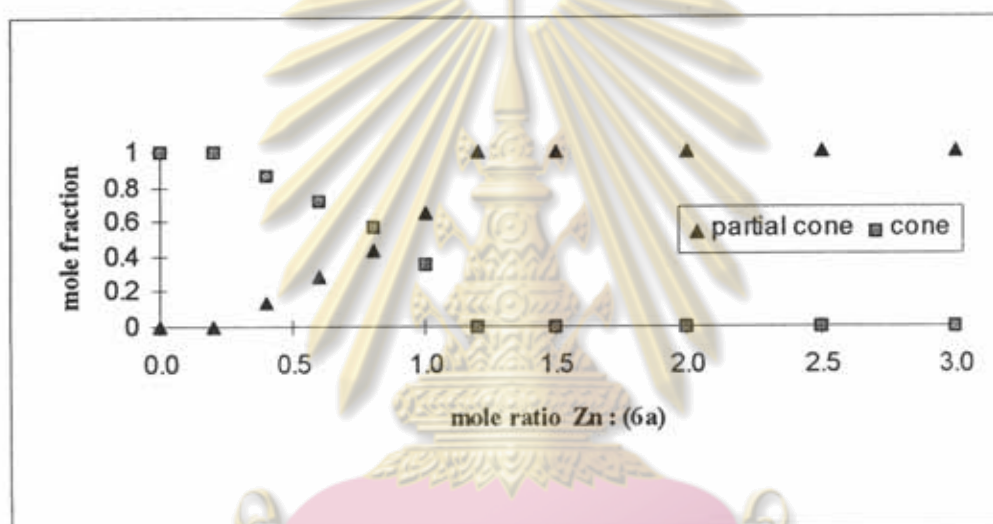
0:1 ถึง 3.0:1

Mole ratio $\text{ZnCl}_2 : (6a)$	Mole fraction	
	partial cone	cone
0:1	0	1
0.2:1	0	1
0.4:1	0.137	0.863
0.6:1	0.2187	0.713
0.8:1	0.437	0.563
1.0:1	0.652	0.348
1.2:1	1	0
1.5:1	1	0
2.0:1	1	0
2.5:1	1	0
3.0:1	1	0



รูปที่ 263 Partial cone conformation ของ ZnL^{2+} , $L = (6a)$

2 กลุ่ม ไม่สมมูลกันต่อไป ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโมล Zn:(6a) กับปริมาณของ cone และ partial cone conformation สำหรับ Cl⁻ แสดงในรูปที่ 264 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นประเภท 1:1 (ZnL) โดยเมื่อให้อัตราส่วนโมล Zn:(6a) สูงจนถึง 3.0:1 ไม่สังเกตพบการเกิด species ประเภท 2:1 ซึ่งต่างจากกรณีของ ClO₄⁻ จึงสันนิษฐานว่าภายหลังจากการเข้าจับของ Zn(II) แล้ว Cl⁻ จะเข้าใกล้กับ Zn²⁺ โดยเข้าไปในบริเวณช่องว่างของสะพาน OONNOO และเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยน conformation เพื่อให้ช่องว่างสามารถรับ Cl⁻ ได้ ทำให้สารประกอบเชิงซ้อน ZnLCl₂ เสถียร ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (ภาคผนวก ข.) สำหรับ ZnLCl₂ แสดงในตารางที่ 24

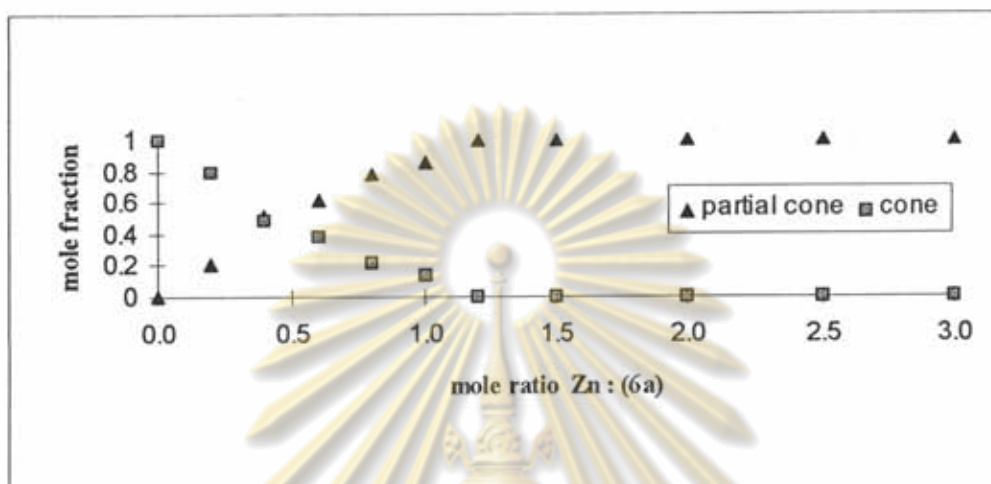


รูปที่ 264 พลอตแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโมล ZnCl₂:(6a) กับปริมาณของ conformation ต่าง ๆ

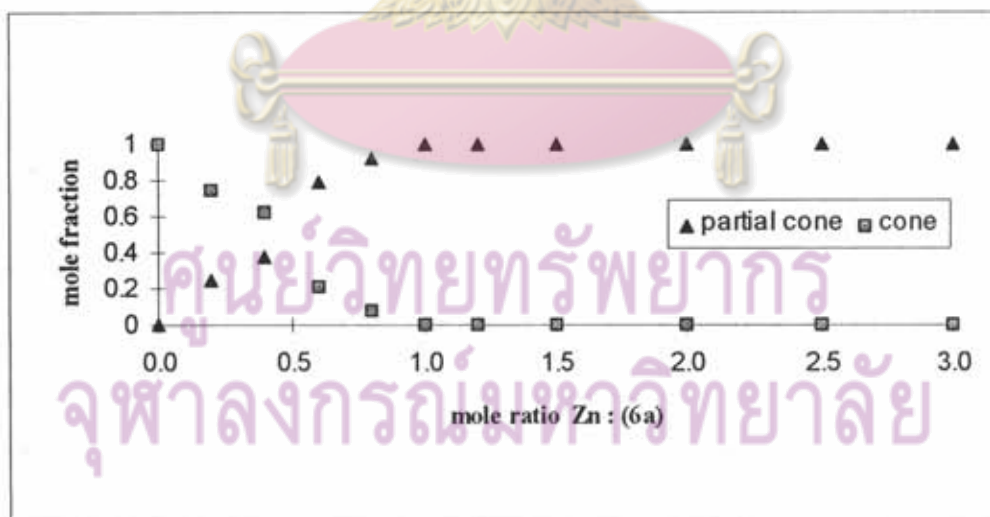
ตารางที่ 24 Log K ของสารประกอบเชิงซ้อน ZnLX₂, L = (6a) ใน CD₃OD+CDCl₃

X ⁻	Log K
Cl ⁻	1.6±0.1
Br ⁻	1.9±0.1
I ⁻	2.7±0.1
NO ₃ ⁻	6.0±0.1

Br⁻ และ I⁻ แสดงผลเช่นเดียวกับ Cl⁻ คือมีการเปลี่ยนแปลงของ conformation จาก cone ไปเป็น partial cone โดยสังเกตพบการแยกออกของ t-C₄H₉ArOH ที่ 1.25 ppm ใน (6a) ไปเป็น 1.28 และ



รูปที่ 265 ผลแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโมล ZnBr₂:(6a) กับปริมาณของ conformation ต่าง ๆ



รูปที่ 266 ผลแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโมล ZnI₂:(6a) กับปริมาณของ conformation ต่าง ๆ

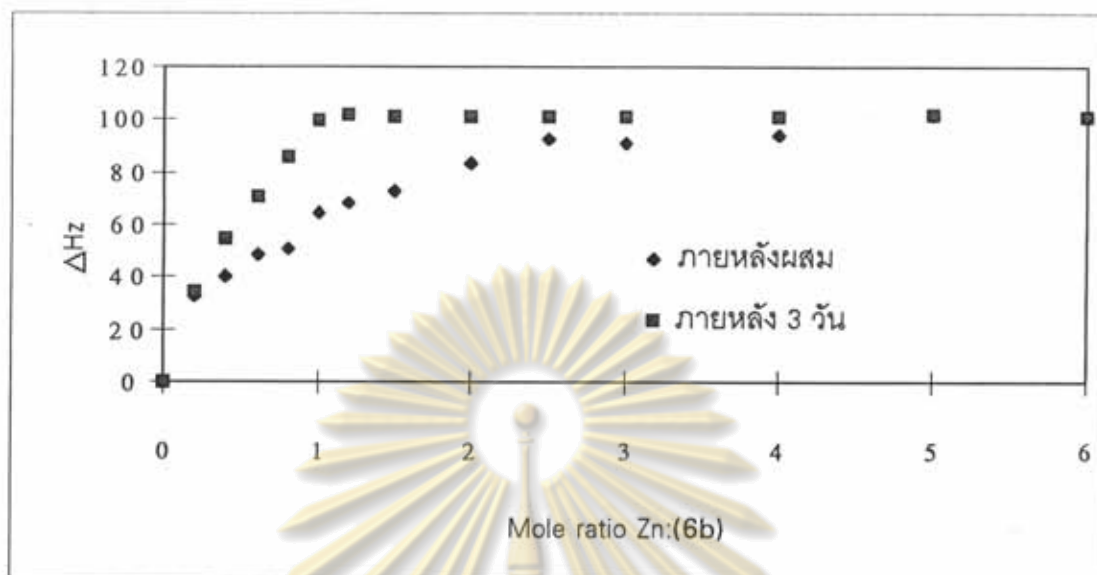
1.18 ppm ในกรณีของ Br^- และ 1.26 และ 1.18 ppm ในกรณีของ I^- จึงสันนิษฐานการเข้าไปอยู่ในช่องว่างของสะพาน OONNOO ของ counter anion เช่นเดียวกับ Cl^- ซึ่งอาจจะเข้าเพียงบางส่วนหรือทั้งไอออนก็ได้ สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นประเภท 1:1, ZnLBr_2 และ ZnLI_2 (รูปที่ 265 และ 266) โดยมีค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่สูงกว่า ZnLCl_2 อยู่เล็กน้อย (ตารางที่ 24) การที่สารประกอบเชิงซ้อน ZnLX_2 สามารถเกิดได้ดีกว่าเมื่อ X^- มีขนาดใหญ่ขึ้น น่าจะแสดงให้เห็นว่าช่องว่างสำหรับการเข้าไปของ halide ion มีขนาดใหญ่พอเหมาะสำหรับ I^- การเข้าไปในช่องว่างของ X^- นี้มีส่วนทำให้สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพดีขึ้น ถึงแม้ว่าจำเป็นจะต้องใช้พลังงานส่วนหนึ่งในการเปลี่ยน conformation ของลิแกนด์ก็ตาม การที่สังเกตพบสารประกอบเชิงซ้อนเพียงหนึ่งชนิด (1:1) เท่านั้นน่าจะมาจากการเข้าไปของ counter anion ภายหลังจาก Zn(II) ตัวที่หนึ่งเข้าจับกับลิแกนด์ทำให้ลิแกนด์ไม่สามารถรองรับการเข้ามาของ Zn(II) ตัวที่สองได้ ขนาดที่ใหญ่กว่าของ ClO_4^- อาจทำให้ counter anion ไม่สามารถเข้าไปในช่องว่างได้ จึงทำให้ไม่สังเกตพบการเปลี่ยน conformation $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ยังคงให้สัญญาณเพียง 2 ตำแหน่งเช่นเดียวกันกับในลิแกนด์ (6a) [25]

เมื่อเปลี่ยน counter anion จาก halide ion เป็น oxoanion สังเกตพบการเปลี่ยนแปลงของกลไกการเข้าจับของ Zn(II) กับ (6a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของการศึกษา host-guest chemistry ระหว่าง (6a) กับ $\text{Zn(NO}_3)_2$ ไม่ปรากฏการแยกออกของสัญญาณของ $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ArOH}$ เหมือนในกรณีของ halide ion แต่จะเกิดการเคลื่อนย้ายของสัญญาณต่าง ๆ ในลักษณะเดียวกันกับกรณีของ ClO_4^- นั่นคือ $\text{ArCH}_2\text{NH}-$ และ $-\text{NCH}_2\text{CH}_2$ จะเกิด down field shift อย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณของ Zn(II) เพิ่มขึ้น จาก 3.77 และ 2.48 ppm ไปเป็น 4.31 และ 3.31 ppm ภายหลังจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล (3 วัน) แสดงถึงอิทธิพลของประจุบวกบน Zn(II) ที่มีต่อโปรตอนดังกล่าวโดยตรง โปรตอนที่ตำแหน่งอื่น ๆ เกิด down field shift ด้วยเช่นกัน แต่ในปริมาณที่น้อยกว่า $\text{ArCH}_2\text{NH}-$ และ $-\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ในขณะที่สัญญาณของ $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ArOH}$ และ HArOH คงอยู่กับที่ ตารางที่ 25 แสดง down field shift (ΔHz) ของ $\text{ArCH}_2\text{NH}-$ ที่อัตราส่วนโมล $\text{Zn}:(6a)$ ต่าง ๆ ซึ่งแสดงได้โดยพลอตในรูปที่ 267

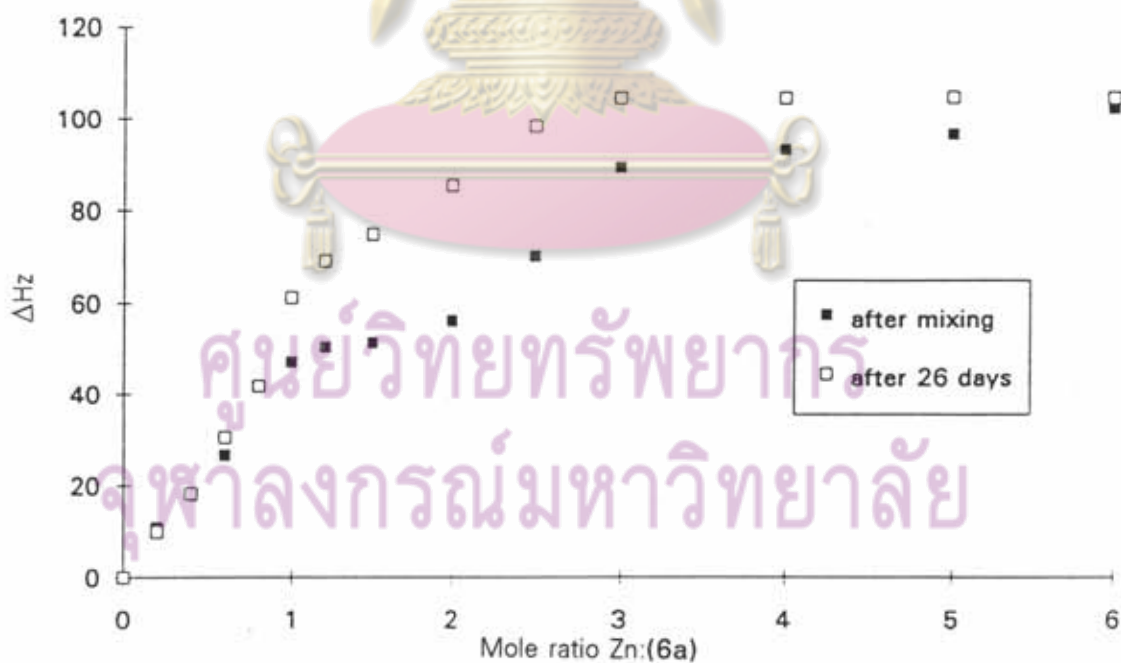
ตารางที่ 25 Down field shift (ΔHz) ของ $\text{ArCH}_2\text{NH-}$ ที่อัตราส่วนโมล $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:(6a)$ 0:1 ถึง 6.0:1

Mole ratio $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:(6a)$	ΔHz	
	ภายหลังผสม	ภายหลัง 3 วัน
0:1	0	0
0.2:1	32.528	34.392
0.4:1	40.518	54.726
0.6:1	48.386	70.322
0.8:1	51.072	85.498
1.0:1	64.472	99.334
1.2:1	68.159	101.498
1.5:1	73.170	101.274
2.0:1	83.250	101.168
2.5:1	92.470	101.162
3.0:1	91.311	101.029
4.0:1	94.448	100.872
5.0:1	101.475	101.418
6.0:1	101.304	100.782

ถึงแม้จะเพิ่มปริมาณ $\text{Zn}(\text{II})$ เป็น 6 เท่าของ (6a) ไม่พบ species 2:1 $[\text{Zn}:(6a)]$ เช่นในกรณีของ ClO_4^- (รูปที่ 268) [25] NO_3^- อาจจะวางตัวในตำแหน่งที่กันไม่ให้ $\text{Zn}(\text{II})$ ตัวที่สองเข้าจับกับลิแกนด์ได้ แต่ในขณะเดียวกันมีขนาดใหญ่เกินกว่าที่จะเข้าไปในช่องว่างของสะพาน OONNOO ได้ จึงพบแต่เพียง $\text{ZnL}(\text{NO}_3)_2$ เท่านั้นโดย calixarene unit อยู่ใน cone conformation ซึ่งแสดงสัญญาณ AB system ของ ArCH_2Ar 2 ตำแหน่ง ค่า coupling constant เท่ากับ 13.0 Hz ค่าคงที่ของการเกิด $\text{ZnL}(\text{NO}_3)_2$ มีค่าเท่ากับ $\log K = 6.0 \pm 0.1$ (ภาคผนวก ข.) ซึ่งสูงกว่า ค่าของ ZnLX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) อยู่ประมาณ 10^3 - 10^4 เท่า



รูปที่ 267 ผลแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ $\text{ArCH}_2\text{NH-}$ กับอัตราส่วนโมล $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:(6a)$ 0:1 ถึง 6.0:1



รูปที่ 268 ผลแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ $\text{ArCH}_2\text{NH-}$ กับอัตราส่วนโมล $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:(6a)$ 0:1 ถึง 6.0:1 [25]

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ แสดงแนวโน้มเช่นเดียวกับ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ นั่นคือสัญญาณของ $ArCH_2NH-$ และ NCH_2CH_2 เกิด down field shift จากการเข้าจับของ $Zn(II)$ (ตารางที่ 26) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ $Zn(II)$ มากจนถึง 0.6:1 ^1H-NMR spectrum ของสารละลายที่ได้เกิดการ collapse ของ

ตารางที่ 26 Down field shift (ΔHz) ของ $ArCH_2NH-$ และ $-NCH_2CH_2$ ที่อัตราส่วนโมล $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$:(6a) 0:1 ถึง 3.0:1

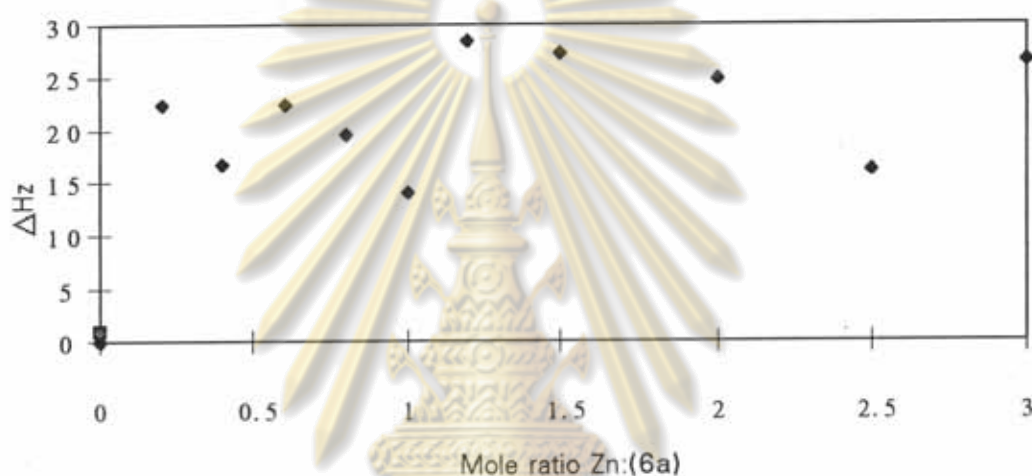
Mole ratio $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$:(6a)	ΔHz	
	$ArCH_2NH-$	$-NCH_2CH_2$
0:1	0	0
0.2:1	12.861	19.550
0.4:1	17.388	27.072
0.6:1	a	a
0.8:1	a	a
1.0:1	a	a
1.2:1	a	a
1.5:1	a	a
2.0:1	a	a
2.5:1	a	a
3.0:1	a	a

a ไม่สามารถอ่านสัญญาณจาก spectrum ได้

ของสัญญาณ จึงทำให้ไม่สามารถศึกษา host-guest chemistry ของระบบนี้ได้ แต่จากข้อมูลเบื้องต้นที่ได้ในตารางที่ 26 และจากการพิจารณา ^1H-NMR spectrum ที่ได้จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (รูปที่ 90-100) อาจกล่าวได้ว่า calixarene unit ใน $ZnLSO_4$ ที่เกิดขึ้นอยู่ในรูปของ cone conformation

^1H-NMR spectrum ของการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $Zn_3(PO_4)_2$ กับ (6a) (รูปที่ 101-111) แสดงให้เห็นถึง interaction ระหว่าง $Zn(II)$ กับ ลิแกนด์ (6a) โดยสัญญาณของ $ArCH_2NH-$ และ $-NCH_2CH_2$ เกิด down field shift เช่นเดียวกับในกรณีของ NO_3^- และ SO_4^{2-}

แต่การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดน้อยมากและไม่สม่ำเสมอ (รูปที่ 269) ซึ่งอาจหมายถึง kinetic effect แต่เนื่องจากเวลาอันจำกัดจึงทำให้ไม่ได้ศึกษาปฏิกิริยานี้ไปจนถึงที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารละลายผสมที่อัตราส่วนโมลสูง ๆ จะพบสัญญาณใหม่เกิดขึ้นที่ 0.91 ppm สัญญาณนี้แสดงถึง $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ArOR}$ ที่แตกต่างไปจาก $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ArOR}$ ของลิแกนด์ (0.84 ppm) โดยที่ integration ของทั้งสองสัญญาณยังคงเป็น 18 โปรตอนเท่าเดิม จึงอาจสันนิษฐานได้ว่า $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ArOR}$ ชุดใหม่นี้เป็นของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นและแตกต่างจาก $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ArOR}$ ของลิแกนด์บน NMR time scale

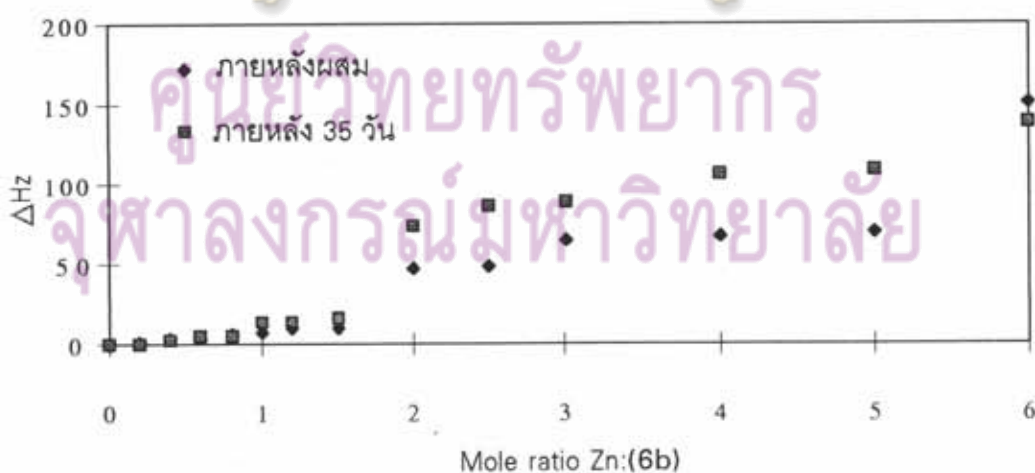


รูปที่ 269 พล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ ArCH_2NH^- กับอัตราส่วนโมล $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:(6a)$ ภายหลังจากการผสมสารละลาย

25,27-N,N'-di-((2-ethoxy)benzyl)butylenediamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene (6b) มีขนาดช่องว่างใหญ่กว่า (6a) เนื่องจากจำนวนคาร์บอนในสะพานเชื่อมที่เพิ่มขึ้น 1 อะตอม ขนาดที่ใหญ่ขึ้นนี้ส่งผลต่อ host-guest chemistry ให้แตกต่างจาก (6a) อย่างมาก โดยไม่สังเกตพบการเปลี่ยน conformation ของ calixarene unit ในกรณีที่มี counter anion เป็น Cl^- , Br^- และ I^- และอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะช้ากว่าในกรณีของ (6a) อย่างเห็นได้ชัด โดยปฏิกิริยาใช้เวลา 35, 32 และ 13 วัน ตามลำดับ ในการเข้าสู่สมดุล ในกรณีของ Cl^- ปฏิกิริยาดำเนินไปช้ามาก down field shift ของสัญญาณของ ArCH_2NH^- จะมีขนาดเล็กมากเมื่ออัตราส่วนโมล $\text{Zn}:(6b)$ ต่ำกว่า 1:1 (ตารางที่ 27 และรูปที่ 270) เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลแล้วจะสังเกตพบการเปลี่ยนแปลงที่อัตราส่วนโมลสูงกว่า 1:1 เท่านั้น เมื่อ anion เป็น Br^- และ I^- ปฏิกิริยาระหว่าง Zn(II) กับ (6b) เกิดได้เร็วขึ้น (ตารางที่ 27 และรูปที่ 271 และ ตารางที่ 28 และรูปที่ 272 ตามลำดับ)

ตารางที่ 27 Down field shift (ΔHz) ของ NCH_2CH_2 ที่อัตราส่วนโมล ZnCl_2 : (6b) 0:1 ถึง 6.0:1

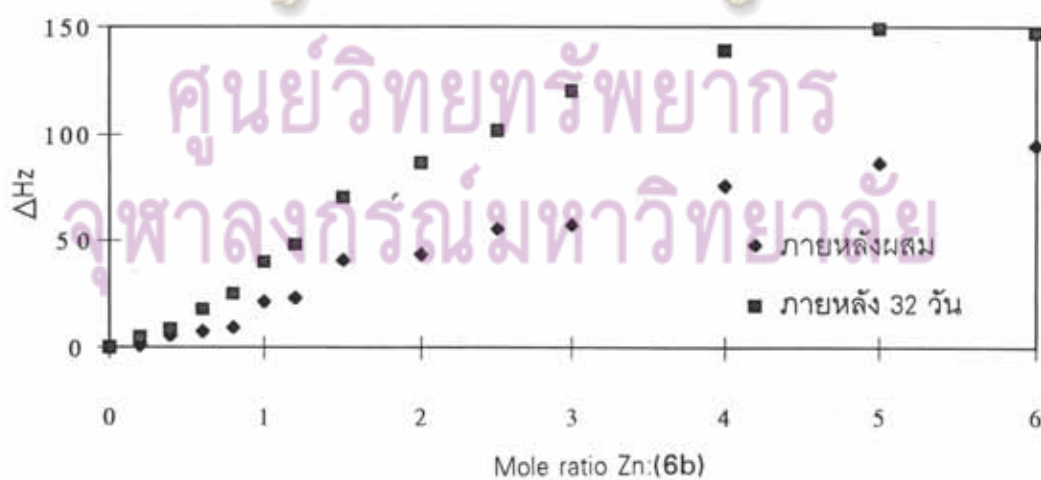
Mole ratio ZnCl_2 : (6b) 0:1	ΔHz	
	ภายหลังผสม	ภายหลัง 35 วัน
0:1	0	0
0.2:1	0.822	0.330
0.4:1	3.919	1.962
0.6:1	4.014	4.976
0.8:1	6.802	5.581
1.0:1	7.509	13.205
1.2:1	10.171	13.623
1.5:1	10.194	16.507
2.0:1	47.299	73.682
2.5:1	48.692	86.293
3.0:1	64.877	88.593
4.0:1	67.653	106.571
5.0:1	69.533	108.648
6.0:1	150.779	138.187



รูปที่ 270 พล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ NCH_2CH_2 กับอัตราส่วนโมล ZnCl_2 :(6b) 0:1 ถึง 6.0:1

ตารางที่ 28 Down field shift (ΔHz) ของ NCH_2CH_2 ที่อัตราส่วนโมล $\text{ZnBr}_2 : (6b)$ 0:1 ถึง 6.0:1

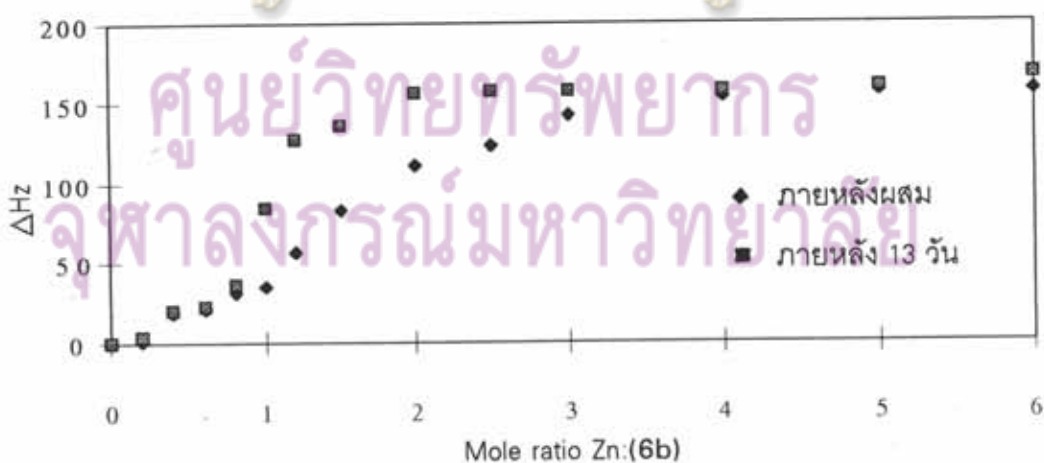
Mole ratio $\text{ZnBr}_2 : (6b)$ 0:1	ΔHz	
	ภายหลังผสม	ภายหลัง 32 วัน
0:1	0	0
0.2:1	1.395	4.454
0.4:1	5.177	8.235
0.6:1	7.017	17.570
0.8:1	9.575	25.087
1.0:1	21.460	40.321
1.2:1	23.295	48.183
1.5:1	41.374	70.952
2.0:1	44.064	86.402
2.5:1	55.676	101.274
3.0:1	57.664	120.344
4.0:1	76.172	139.091
5.0:1	86.687	148.823
6.0:1	95.190	147.028



รูปที่ 271 พล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ NCH_2CH_2 กับอัตราส่วนโมล $\text{ZnBr}_2:(6b)$ 0:1 ถึง 6.0:1

ตารางที่ 29 Down field shift (ΔHz) ของ NCH_2CH_2 ที่อัตราส่วนโมล ZnI_2 : (6b) 0:1 ถึง 6.0:1

Mole ratio ZnI_2 : (6b) 0:1	ΔHz	
	ภายหลังผสม	ภายหลัง 13 วัน
0:1	0	0
0.2:1	0.755	3.502
0.4:1	18.531	19.556
0.6:1	21.352	22.412
0.8:1	31.617	36.599
1.0:1	35.125	83.748
1.2:1	56.707	126.796
1.5:1	83.225	135.504
2.0:1	110.691	159.216
2.5:1	123.077	167.017
3.0:1	142.624	157.497
4.0:1	154.047	156.638
5.0:1	157.533	156.086
6.0:1	156.984	156.631



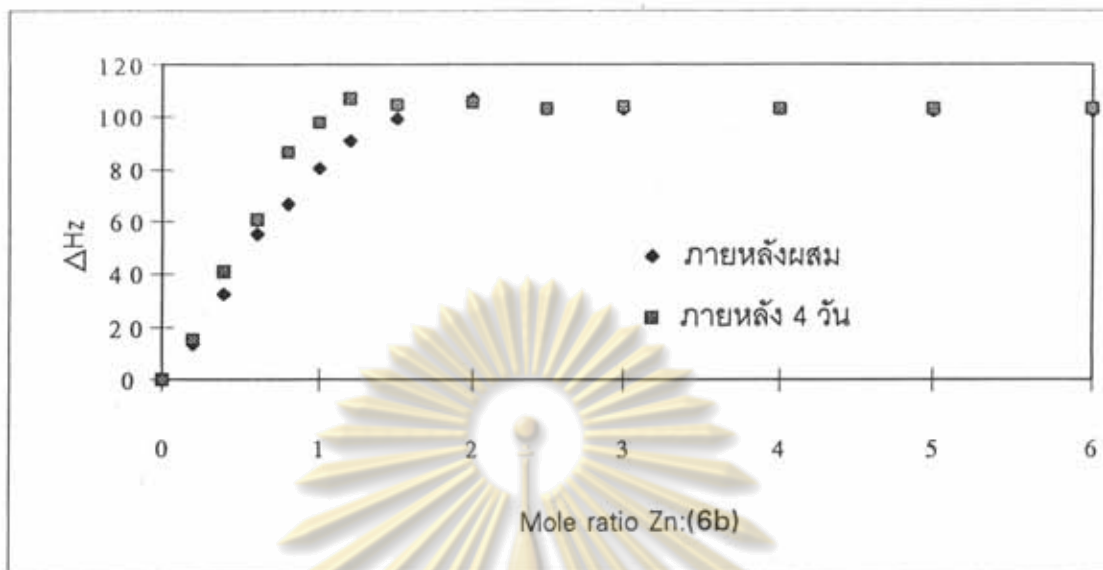
รูปที่ 272 พล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ NCH_2CH_2 กับอัตราส่วนโมล ZnI_2 :(6b) 0:1 ถึง 6.0:1

เมื่อพิจารณาพลอตในรูปที่ 270-272 สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นน่าจะเป็นชนิด 1:1, $ZnL'X_2$ ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในกรณีนี้ counter anion เป็น Cl^- , Br^- และ I^- มีค่าเท่ากับ $\log K = 1.4 \pm 0.1$, 1.7 ± 0.1 และ 2.2 ± 0.1 ตามลำดับ (ตารางที่ 31) ซึ่งแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของค่า $\log K$ เป็น $Cl^- < Br^- < I^-$ นี้สอดคล้องกับในกรณีของลิแกนด์ (6a)

สำหรับ oxoanion (6b) และ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ แสดง host-guest chemistry ที่เรียบง่าย เช่นเดียวกับในกรณีของลิแกนด์ (6a) ปฏิกริยาเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 4 วัน (ตารางที่ 30 และรูปที่ 273)

ตารางที่ 30 Down field shift (ΔHz) ของ $ArCH_2NH^-$ อัตราส่วนโมล $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O:(6b)$ 0:1 ถึง 6.0:1

Mole ratio $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O:(6b)$	ΔHz	
	ภายหลังผสม	ภายหลัง 4 วัน
0:1	0	0
0.2:1	13.598	15.337
0.4:1	32.707	40.904
0.6:1	55.161	61.065
0.8:1	67.125	86.662
1.0:1	80.137	98.010
1.2:1	91.353	106.833
1.5:1	99.575	105.146
2.0:1	106.927	105.350
2.5:1	103.241	103.325
3.0:1	103.160	103.916
4.0:1	103.263	103.086
5.0:1	102.637	103.608
6.0:1	102.373	103.601



รูปที่ 273 พล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ ArCH_2NH^- กับอัตราส่วนโมล $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:(6b)$ 0:1 ถึง 6:0:1

รูปที่ 273 แสดงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิด 1:1, $\text{ZnL}'\text{X}_2$ โดย calixarene unit ในสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นปรากฏอยู่ในรูป cone conformation ที่เสถียรโดยมี $\text{Log K} = 4.7 \pm 0.1$ (ตารางที่ 31)

ตารางที่ 31 Log K ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{ZnL}'\text{X}_2$, $\text{L} = (6b)$ ใน $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$

X'	Log K
Cl	1.4±0.1
Br	1.7±0.1
I	2.2±0.1
NO ₃	4.7±0.1

การที่สารประกอบเชิงซ้อน $\text{ZnL}'\text{X}_2$ มีความเสถียร น้อยกว่า ZnLX_2 อาจเนื่องมาจากการที่ช่องว่างใน (6b) มีขนาดใหญ่มากขึ้น ทำให้ interaction ระหว่าง Zn(III) กับ ไนโตรเจนอะตอมเกิดได้น้อยกว่าในกรณีของ (6a) และการที่ช่องว่างมีขนาดใหญ่ขึ้นนี้อาจเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ไม่สังเกตพบการเปลี่ยน conformation อีกด้วย

ปฏิกิริยาระหว่าง $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ กับ (6b) แสดงแนวโน้มเช่นเดียวกันกับปฏิกิริยากับ (6a) นั่นคือ ที่อัตราส่วนโมลสูง (>1.5:1) spectrum เกิดการ collapse $^1\text{H-NMR}$ spectrum ที่ค่าอัตราส่วนโมลต่ำกว่า 0.8:1 แสดง down field shift ขนาดเล็กมาก (<10 Hz) (ตารางที่ 32) ซึ่งสอดคล้องกับในกรณีอื่น ๆ ข้างต้นที่การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นได้น้อยมากเมื่อปริมาณ Zn(II) มีน้อย และเมื่อเปรียบเทียบกับ (6a) interaction ระหว่าง $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ กับ (6a) เกิดได้ดีกว่ากับ (6b)

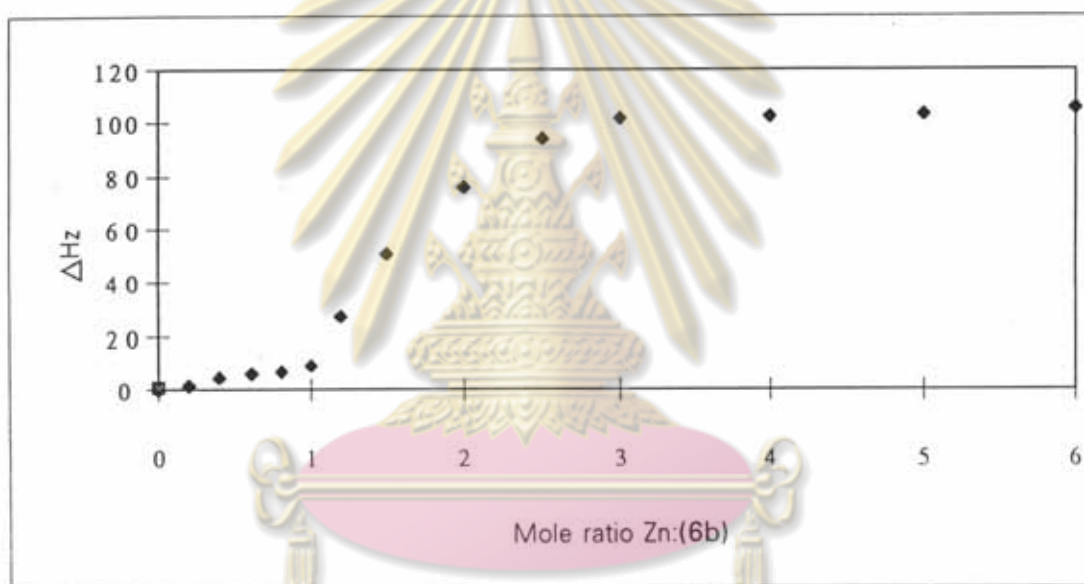
ตารางที่ 32 Down field shift (ΔHz) ของ $\text{ArCH}_2\text{NH-}$ และ NCH_2CH_2 ที่อัตราส่วนโมล $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:(6b)$ 0:1 ถึง 6.0:1

Mole ratio $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:(6b)$	ΔHz	
	$\text{ArCH}_2\text{NH-}$	NCH_2CH_2
0:1	0	0
0.2:1	0.235	1.494
0.4:1	1.767	3.387
0.6:1	3.853	7.365
0.8:1	10.723	12.433
1.0:1	17.014	22.066
1.2:1	22.029	29.076
1.5:1	37.975	47.747
2.0:1	a	a
2.5:1	a	a
3.0:1	a	a

a ไม่สามารถอ่านสัญญาณจาก spectrum ได้

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ แสดงแนวโน้มเช่นเดียวกันนั่นคือการเปลี่ยนแปลงของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum เกิดน้อยมาก ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงอาจสรุปได้ว่าการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Zn(II) กับ (6b) เมื่อ PO_4^{3-} เป็น counter ion เกิดได้ไม่ดึ๊ง

ในขณะที่ (6a) แสดงสมบัติในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $ZnL(ClO_4)_2$ และ $Zn_2L(ClO_4)_4$ [25] (รูปที่ 268) กับ $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ปฏิกิริยาของ (6b) กับ $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ กลับเกิดได้ไม่ดีเท่า รูปที่ 274 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการเข้าจับของ Zn(II) กับลิแกนด์ (6b) เริ่มเกิดเมื่ออัตราส่วนโมล Zn:(6b) สูงกว่า 1.0:1 ขึ้นไปและแสดงแนวโน้มการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนประเภท 1:1, Zn:(6b) ปฏิกิริยานี้มีแนวโน้มที่จะเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาของ (6a) ซึ่งใช้เวลา 26 วัน ในการที่ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล สารประกอบเชิงซ้อนประเภท 2:1 อาจเกิดขึ้นได้เช่นเดียวกับในกรณีของ (6a) แต่อาจใช้เวลานานกว่าและอาจต้องใช้ปริมาณ Zn(II) ที่มากกว่า 6.0:1 เท่า จึงจะสังเกตพบ ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจึงน่าจะต่ำกว่าในกรณีของ (6a) ด้วย เนื่องจากด้วยเวลาจำกัด จึงยังไม่ได้ศึกษามลทาง kinetic ของปฏิกิริยาระหว่าง $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ กับ (6b)



รูปที่ 274 พล็อตแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔHz ของ $ArCH_2NH-$ กับอัตราส่วนโมล $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O:(6b)$ 0:1 ถึง 6.0:1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย