

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากอนุพันธ์ของทริปพอดัลเอมีน
เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์

Synthesis of Transition Metal Complex from Tripodal Amine Derivative
as CO₂ Reduction Catalyst



โดย

นางสาวภาสินี แสงภัทราชัย
นางสาวปิยวรรณ ไพศรีสาร

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การส่งเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากอนุพันธ์ของทริปทอตัลเอมีน
เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์

โดย นางสาวภาสินี แสงภัทรราชย์ และ นางสาวปิยวรรณ ไพศรีสาร
ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ตันกุลานัน)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร. พรรณี ลีลาดี)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วัน 22 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2556

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากอนุพันธ์ของทริปโอดัลเอมีน เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวภาสินี แสงภัทรราชย์ เลขประจำตัว 543 31296 23

นางสาวปิยวรรณ ไพศรีสาร เลขประจำตัว 543 31170 23

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. พรรณี ลีลาดี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

การเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องของปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปัจจุบัน เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา นักวิทยาศาสตร์จึงให้ความสนใจในการวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อลดปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์สูง โดยมากจำเป็นต้องใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันที่มีราคาแพง งานวิจัยนี้จึงมุ่งหวังที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันในคาบที่ 1 ซึ่งมีราคาถูกและหาได้ง่ายคือ คอปเปอร์และนิกเกิล กับลิแกนด์พอลิพิริดีนที่เป็นสารประกอบประเภทมอนอนิวเคลียร์และไดนิวเคลียร์ คือ N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline (**L1**) และ N,N'-anthracene-9, 10-diylbis(methylene))bis(1-(pyridine-2-yl)-N-(pyridine-2-ylmethyl)methanamine) (**L2**) ตามลำดับ โดยสามารถสังเคราะห์ลิแกนด์ **L1** ผ่าน 6 ขั้นตอนปฏิกิริยา มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์รวมน้อยกว่า 4 ซึ่งสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารได้ด้วยเทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกโตรสโคปี แล้วนำลิแกนด์ **L1** ที่สังเคราะห์ได้ทำปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับนิกเกิลอะซิเตต ได้สารสีเทาเข้ม ซึ่งไม่สามารถระบุผลิตภัณฑ์ได้ ส่วนปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ **L2** กับนิกเกิลอะซิเตต เกิดการเปลี่ยนสีของสารละลายผสมซึ่งบ่งชี้ว่ามีสารชนิดใหม่เกิดขึ้น เมื่อนำไปตกตะกอนในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนและไดเอทิลอีเทอร์ ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเทาอมเขียว มีร้อยละผลิตภัณฑ์ 38 และจากผลของเทคนิคแมสสเปกโตรสโคปีสามารถระบุผลิตภัณฑ์ได้คือ $Ni_2[(L2)(OAc)_3](OAc)$ แต่ยังไม่สามารถระบุลักษณะของการจับกันระหว่างลิแกนด์และนิกเกิลได้ นอกจากนี้ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์อะซิเตตกับลิแกนด์ **L2** สามารถตกตะกอนสารผลิตภัณฑ์ได้เป็นสารผสมที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีเขียวเข้มและสีเขียวอ่อน ดังนั้นผู้วิจัยคาดว่าสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ไอออนกับลิแกนด์ **L1** และ **L2** จะเกิดได้ดีกว่า เมื่อใช้คอปเปอร์ไอออนจากสารประกอบอื่น เช่น คอปเปอร์เปอร์คลอเรต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปศึกษาสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าและทดสอบประสิทธิภาพในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ต่อไป

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์, สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันที่มีราคาถูก, ลิแกนด์พอลิพิริดีน

Title Synthesis of Transition Metal Complex from Tripodal Amine Derivative as CO₂ Reduction Catalyst

Student name Miss Parsinee Saengphatrachai ID 543 31296 23
 Miss Piyawan Paisrisarn ID 543 31170 23

Advisor Dr. Pannee Leeladee

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Academic year 2014

Abstract

Due to a continuous increase in carbon dioxide in atmosphere, which can lead to serious environmental problems, the development of carbon dioxide reduction catalysts has been an important goal in scientific community. However, most effective catalysts rely on expensive transition metal complexes. In this research project, we aim to prepare CO₂ reduction catalysts based on non-precious metal complexes with polypyridine ligands, N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline (**L1**) and N,N'-anthracene-9,10-diylbis(methylene))bis(1-(pyridine-2-yl)-N-(pyridine-2-ylmethyl)methanemine) (**L2**). **L1** and **L2** were used in order to prepare mononuclear and dinuclear complexes, respectively. **L1** was successfully synthesized through 6-step reactions with an overall yield of less than 4%. The structure of **L1** was confirmed by ¹H-NMR spectroscopy. Then, preparation of metal complexes with **L1** and **L2** was attempted. The reaction of the pale yellow solution of **L1** and Ni(OAc)₂ in CH₂Cl₂/MeOH (1:1) gave an unidentified dark gray species. Addition of Ni(OAc)₂ to the **L2** solution in CH₂Cl₂/MeOH (1:1) resulted in a color change to a bright green solution, indicating that a new species was formed. Precipitation of this new species with CH₂Cl₂/Et₂O gave a greenish-gray solid product with 38% yield. ESI-MS data suggested that the product could be [Ni₂(**L2**)(OAc)₃](OAc), however, the coordination sphere of the complex cannot be confirmed. In addition, the reaction of Cu(OAc)₂ and **L2** resulted in a mixture product of light-green and dark-green solid. We suggest that in order to obtain pure Ni²⁺ and Cu²⁺ complexes with **L1** and **L2**, M(OAc)₂ might have to be changed to other metal sources with non-coordinating anions such as Cu(ClO₄)₂. Then, electrochemical properties of these complexes will be studied with the aim to use these complexes for CO₂ reduction.

Keyword: CO₂ reduction catalyst, non-precious transition metal complex, polypyridine ligands

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. พรรณี ลีลาดี อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการเป็นอย่างสูง ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ความรู้ และความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ตลอดระยะเวลาในการดำเนินการทำวิจัย ทำให้งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ตลอดจนให้คำปรึกษา ข้อคิดต่างๆ และกำลังใจในทุกๆด้านแก่ผู้วิจัย

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ต้นทุลानी และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ ที่ได้กรุณาให้เกียรติเป็นกรรมการสอบ และสละเวลาตรวจสอบแก้ไขรายงานให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ นางสาวภัทริรา สุขทนารักษ์ และนายทศพงศ์ พวงบุรี รุ่นพี่ในหน่วยวิจัย Supramolecular Chemistry Research Unit (SCRU) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ ความรู้และกำลังใจทุกๆเรื่อง

ขอขอบคุณพี่ๆ ปริญาเอก-โท ในหน่วยวิจัย Supramolecular Chemistry Research Unit (SCRU) ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์ และให้ความช่วยเหลือตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องสถานที่ อุปกรณ์ เครื่องมือต่างๆ และโครงการการเรียนการสอนเพื่อเพิ่มประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัวและเพื่อนที่คอยเป็นกำลังใจและให้ความช่วยเหลือ จงงานวิจัยสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูป	ช
สารบัญแผนภาพ	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์	6
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	7
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
บทที่ 2 การทดลองและผลการทดลอง	8
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	8
2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร	8
2.2 สารเคมี	9
2.2.1 สารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร	9
2.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ L1	10
1. การสังเคราะห์ Bis-pyridine-2-ylmethylamine (2)	10
2. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]nitrobenzene (3)	11
3. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]aniline (4)	12
4. การสังเคราะห์ N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline, (L1)	12
2.4 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	14
1. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L1 ($[\text{Ni}(\text{L1})(\text{OAc})_2]$: C1)	14
2. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L2 ($[\text{Ni}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4]$: C2)	14
3. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์และลิแกนด์ L2 ($[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4]$: C3)	15

บทที่ 3 อภิปรายผลการทดลอง	16
3.2 การสังเคราะห์ลิแกนด์ N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline, (L1)	16
1. การสังเคราะห์ Bis-pyridine-2-ylmethylamine (2)	17
2. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]nitrobenzene (3)	19
3. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]aniline (4)	20
4. การสังเคราะห์ N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline, (L1)	21
3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	24
1.การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L1 ([Ni(L1)(OAc) ₂] : C1)	25
2.การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L2 ([Ni ₂ (L2)(OAc) ₄] : C2)	25
3. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์และลิแกนด์ L2 ([Cu ₂ (L2)(OAc) ₄] : C3)	26
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	28
4.1 สรุปผลการทดลอง	28
4.2 ข้อเสนอแนะ	28
เอกสารอ้างอิง	29
ภาคผนวก	30
ประวัติผู้วิจัย	37

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ M (M= Co ²⁺ , Ni ²⁺) กับลิแกนด์พทาโลไซยานิน	2
1.2	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมี [Ni(cyclam)] ²⁺ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	2
1.3	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมี [Re(bipy)(CO) ₃ Cl] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	3
1.4	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน Re(bpy-R)(CO) ₃	3
1.5	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน [Re(bipy) ₂ X ₂]	4
1.6	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์เป็นออกซาเลต โดยมีสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์กับลิแกนด์ประเภทพอลิไพริดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	4
1.7	โครงสร้างลิแกนด์ L1	5
1.8	โครงสร้างลิแกนด์ L2	5
1.9	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน C1, C2 (M = Ni ²⁺) และ C3 (M= Cu ²⁺)	5
1.10	การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากลิแกนด์พอลิไพริดีน (polypyridine) L1 และ L2	7
3.1	กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (1)	17
3.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (2)	18
3.3	¹ H-NMR สเปกตรัมของสาร (2)	18
3.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (3)	19
3.5	¹ H-NMR สเปกตรัมของสาร (3)	19
3.6	¹ H-NMR สเปกตรัมของสาร (4)	20
3.7	กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (5)	21
3.8	กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร L1	22
3.9	¹ H-NMR สเปกตรัมของสาร L1 (ไม่บริสุทธิ์)	22
3.10	¹ H-NMR สเปกตรัมของสาร L1 (บริสุทธิ์)	23
3.11	โครงสร้างผลึกของ [Cu(L1)Cl ₂]	24
3.12	สารประกอบเชิงซ้อน C1	25
3.13	สารประกอบเชิงซ้อน C2	25
3.14	แมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน C2	26
3.15	สารประกอบเชิงซ้อน C3	26
3.16	สารประกอบเชิงซ้อน [Cu ₂ (L2)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₄	27

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่

3.1

การสังเคราะห์ลิแกนด์ L1

หน้า

16



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สในบรรยากาศที่ถูกปลดปล่อยมาจากแหล่งธรรมชาติและมนุษย์ เช่น การสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ การหายใจของสิ่งมีชีวิต การเผาไหม้เชื้อเพลิงและอุตสาหกรรม โดยแก๊สนี้มีความสำคัญคือ เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืช เพื่อผลิตคาร์โบไฮเดรตและออกซิเจน แต่ในปัจจุบันการเพิ่มขึ้นของอุตสาหกรรมและปริมาณการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงที่สูงขึ้น ทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการเกิดภาวะเรือนกระจก และเป็นที่มาของปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญคือ ภาวะโลกร้อน

จากการศึกษาการนำปฏิกิริยาเคมีมาใช้เพื่อกำจัดหรือลดปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซาเลต กรดฟอร์มิก แก๊สมีเทนและเมทานอล เป็นต้น ซึ่งสามารถนำสารผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไปใช้ประโยชน์เพื่อเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรม เช่น การผลิตเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งสามารถลดปัญหาการขาดแคลนพลังงานในปัจจุบันได้อีกด้วย แต่เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์มีโครงสร้างที่เสถียร ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ยาก จึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหนึ่งในกระบวนการที่นักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจคือ การรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน เพราะเป็นปฏิกิริยาที่มีความจำเพาะเจาะจงของสารผลิตภัณฑ์

นอกจากนี้แล้ว ในธรรมชาติมีเอนไซม์บางชนิดที่สามารถรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และมีความจำเพาะเจาะจงของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา เช่น เอนไซม์คาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจีเนส (CODHs) ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหล็กและนิกเกิล สามารถรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และเอนไซม์ฟอร์เมตไฮโดรจีเนส (FDH1) ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทั้งสแตน สามารถรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มेट (Formate)

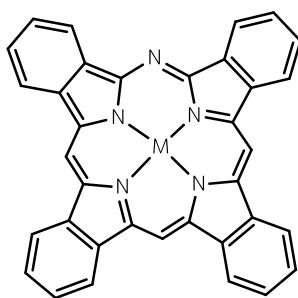
ที่ผ่านมาจึงมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาด้านการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์อย่างแพร่หลาย แต่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่ดียังมีการรายงานไว้ไม่มากนัก และ/หรือจำเป็นต้องใช้โลหะทรานซิชันที่มีราคาสูงซึ่งทำให้การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นเพื่อประยุกต์ใช้จริงเป็นไปได้ยาก

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันในคาบที่หนึ่ง คือนิกเกิลและโคบอลต์ ซึ่งหาได้ง่ายและมีราคาไม่แพงเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพสูง และมีต้นทุนต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น และสามารถนำไปพัฒนาสำหรับการประยุกต์ใช้ต่อไป

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

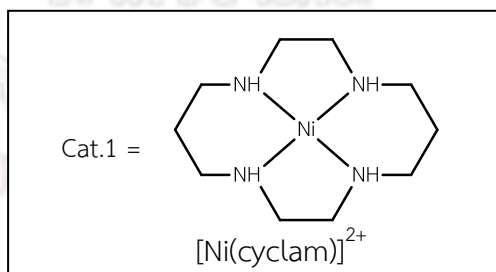
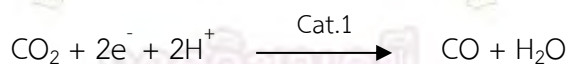
การวิจัยและพัฒนาสารประกอบเชิงซ้อนสำหรับเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ มีการศึกษาอย่างต่อเนื่อง โดยสามารถสรุปได้ดังนี้

ในปี 1974 Meshitsuka และคณะ [1] รายงานการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrocatalyst) ตัวแรกขึ้น ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์ (Co) และนิกเกิล (Ni) กับลิแกนด์พทาโลไซยานิน (phthalocyanine) ดังรูปที่ 1.1 ซึ่งเป็นลิแกนด์ประเภทมาโครไซคลิก (macrocyclic) อย่างไรก็ตามผลการวิจัยยังไม่สามารถระบุผลิตภัณฑ์ และค่าประสิทธิภาพการใช้กระแส (current efficiencies) ได้



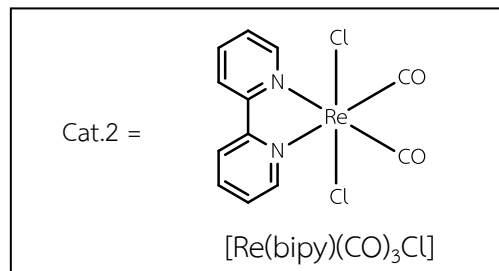
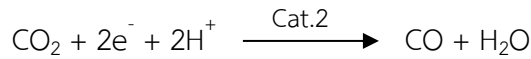
รูปที่ 1.1 สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ M ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) กับลิแกนด์พทาโลไซยานิน

ในปี 1984 Sauvage และคณะ [2] ได้ศึกษาปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลไซคลาม $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ และคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 1.2 โดยพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลไซคลามที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรสูง มีความจำเพาะเจาะจงของสารผลิตภัณฑ์ และมีค่าประสิทธิภาพการใช้กระแสสูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์



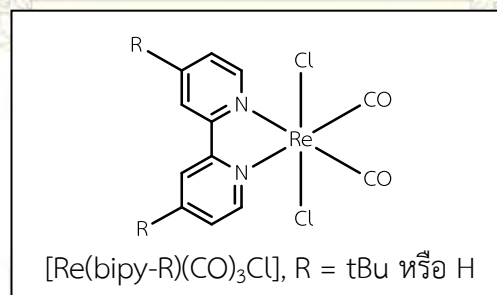
รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมี $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี 1984 Lehn และคณะ [3] ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรีเนียม (Re) กับลิแกนด์ไบไพรีดีน ($[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$) เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมี $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

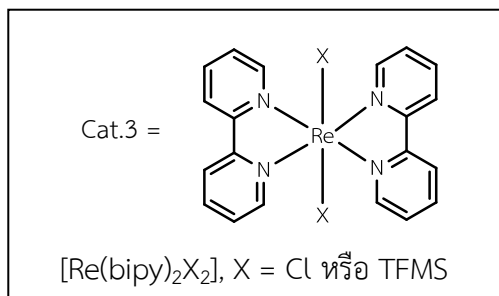
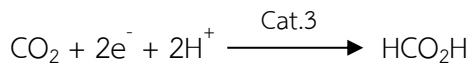
ซึ่งต่อมาในปี 2013 Kubiak และคณะ [5] ได้นำงานวิจัยของ Lehn และคณะ มาศึกษา ด้านจลนศาสตร์และกลไกการเกิดปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มเติม โดยใช้ สารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Re}(\text{bpy-R})(\text{CO})_3]$ มีโครงสร้างดังรูปที่ 1.4 โดยหมู่ R คือ เตตระบิวทิล แอลกอฮอล์ (tBu) หรือไฮโดรเจน (H) พบว่า $[\text{Re}(\text{bpy-tBu})(\text{CO})_3]$ สามารถเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์ คาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันโครงสร้างสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นระหว่างการเร่ง ปฏิกิริยาได้



รูปที่ 1.4 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Re}(\text{bpy-R})(\text{CO})_3$

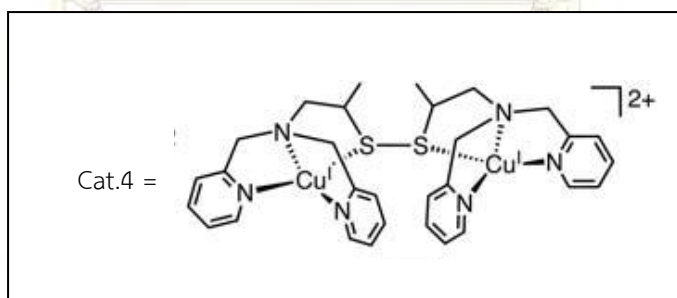
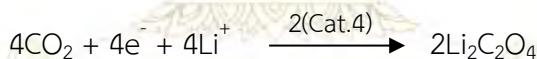
ในปี 1988 Meyer และคณะ [4] พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนของโรเดียม (Rh) หรือ อิริเดียม (Ir) กับลิแกนด์ไบไพรีดีน (2,2-bipyridine) สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์ คาร์บอนไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดฟอร์มิก แสดงดังรูปที่ 1.5 โดยศึกษาปฏิกิริยารีดักชันด้วย เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) และเตตระ บิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAH) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย (supporting electrolyte)

พบว่าปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -1.55 โวลต์ และมีประสิทธิภาพการใช้กระแส (current efficiency) เท่ากับ 80 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 1.5 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน [Re(bipy)₂X₂]

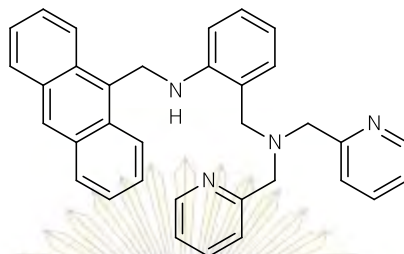
ในปี 2010 Angamuthu และคณะ [6] ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (Cu) ซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันในคาบที่หนึ่งที่ทำได้ง่าย และมีราคาไม่แพง กับลิแกนด์ประเภทพอลิไพริดีน (polypyridine) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สามารถกระตุ้นปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และได้ผลิตภัณฑ์เป็นออกซาเลตที่อยู่ในรูปของตะกอนลิเทียมออกซาเลตได้อย่างจำเพาะเจาะจง โดยเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 1.6 นอกจากนี้ยังพบว่า การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ จากคอปเปอร์ (II) เป็นคอปเปอร์ (I) เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา



รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์เป็นออกซาเลต โดยมีสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์กับลิแกนด์ประเภทพอลิไพริดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

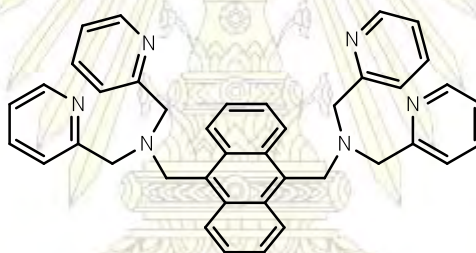
ในปี 2011 Tuntulani และคณะ [7] ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของทริปทอลเอมีน (L1) มีโครงสร้างดังรูปที่ 1.7 โดยมี anthracene หรือ calix[4]Arene ภายในโมเลกุลเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนของโลหะทรานซิชัน พบว่าตัวตรวจวัดที่สังเคราะห์ได้สามารถตรวจวัดไอออนโลหะทรานซิชันได้ จึงคาดว่า TPA จะสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทรานซิชันได้ดี

แต่อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาการนำสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์นี้มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของอนุพันธ์ของทรูปพอดัลเอมีน เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์



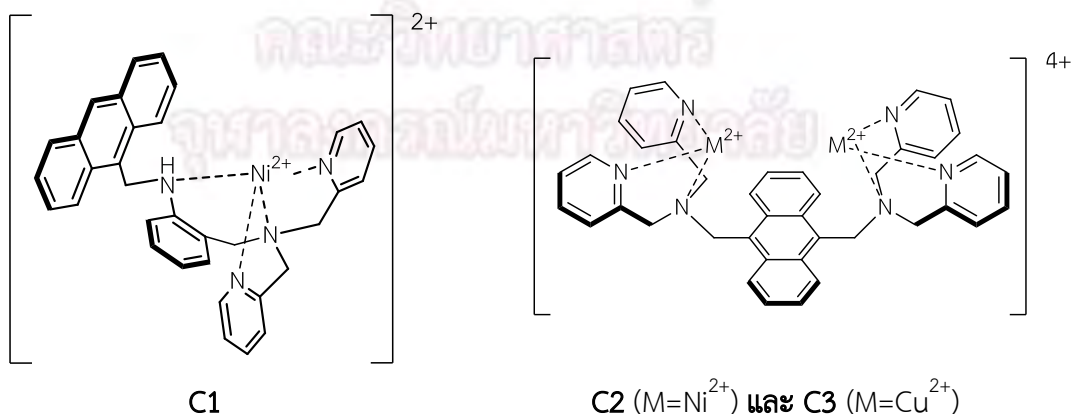
รูปที่ 1.7 โครงสร้างลิแกนด์ L1

สำหรับลิแกนด์ L2 เป็นลิแกนด์ที่ผู้วิจัยและพัฒนาจากลิแกนด์ L1 ซึ่งยังไม่ได้รับการตีพิมพ์ มีโครงสร้าง แสดงดังรูปที่ 1.8 ซึ่งสามารถเกิดเป็น dinuclear complex เมื่อทำปฏิกิริยากับโลหะทรานซิชันได้



รูปที่ 1.8 โครงสร้างลิแกนด์ L2

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ออกแบบและสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันจากลิแกนด์พอลิพีรีดีน (L1, L2) ได้แก่สารประกอบเชิงซ้อน C1, C2 และ C3 ดังรูปที่ 1.9 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์



C1

C2 (M=Ni²⁺) และ C3 (M=Cu²⁺)

รูปที่ 1.9 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน C1, C2 (M=Ni²⁺) และ C3 (M=Cu²⁺)

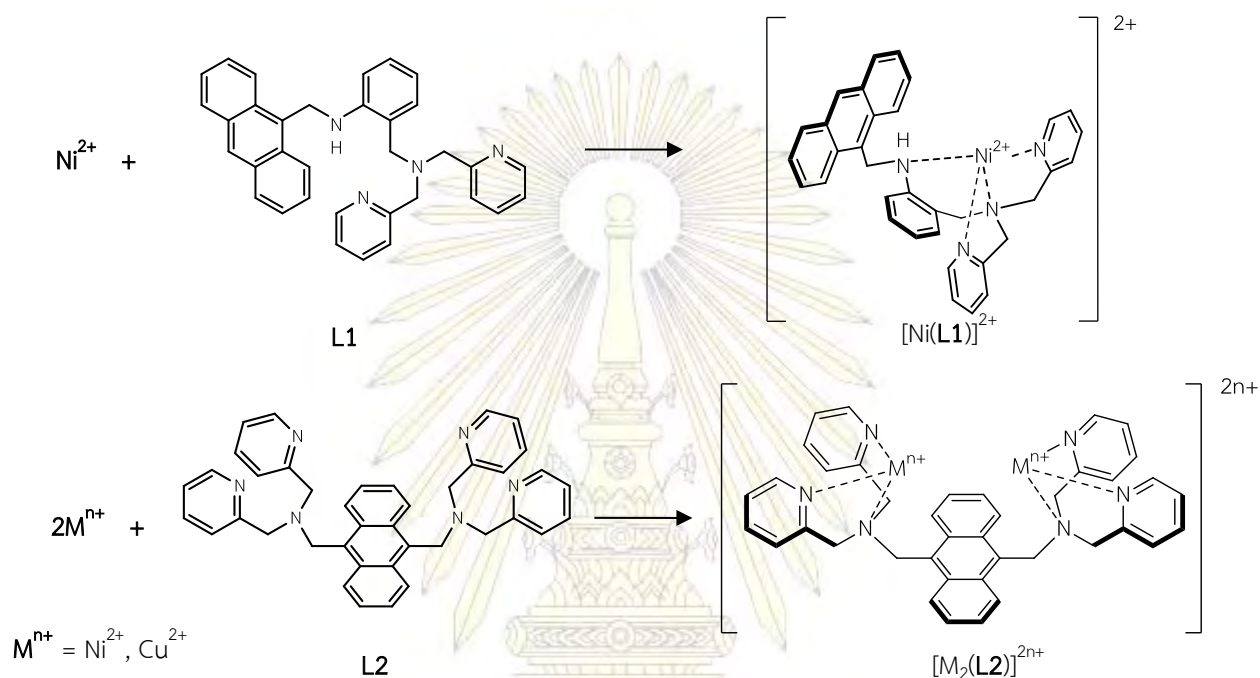
โดยผู้วิจัยได้ออกแบบให้สารประกอบเชิงซ้อนมีอะตอมกลางเป็นโลหะทรานซิชันในคาบที่ 1 คือคอปเปอร์ (Cu) และนิกเกิล (Ni) ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ราคาถูกและหาได้ง่าย ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์และนิกเกิลสามารถนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ [2,6] นอกจากนี้คอปเปอร์และนิกเกิลยังมีสมบัติการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แตกต่างกัน โดยเมื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยารีดอกซ์ของนิกเกิลมักจะเกิดผ่านกระบวนการ 2 อิเล็กตรอน (2-electron process) ระหว่าง Ni^{2+}/Ni^0 ในขณะที่ปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยคอปเปอร์มักจะเกิดผ่านกระบวนการ 1 อิเล็กตรอน (1-electron process) ระหว่าง Cu^{2+}/Cu^{1+} สำหรับลิแกนด์ที่เลือกใช้คือ ลิแกนด์ L1 และ L2 โดยสารประกอบเชิงซ้อนของ L1 จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนประเภทมอนอนิวเคลียร์ (mononuclear complex) ที่ถูกออกแบบจากงานวิจัยที่ผ่านมา [7] มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 1.7 ประกอบด้วยส่วนของทริพอดัลเอมีน (TPA) ซึ่งเป็นสารประเภทพอลิไพรีดีน และส่วนของแอนทราซีน (anthracene) เพื่อใช้สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะ และจากงานวิจัยที่ผ่านมา ในปี 2010 Angamuthu และคณะ [6] ได้ใช้ลิแกนด์ประเภทพอลิไพรีดีนในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนกับคอปเปอร์ และสามารถนำไปเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้สารผลิตภัณฑ์คือ ออกซาเลต และในปีเดียวกัน Fukuzumi และคณะ [8] ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์กับลิแกนด์ TPA ซึ่งสามารถนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์ออกซิเจน และสารผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ผู้วิจัยจึงคาดว่าจะสามารถนำลิแกนด์ L1 มาสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทรานซิชัน และพัฒนาเป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนของ L2 จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนประเภทไดนิวเคลียร์ (dinuclear complex) โดยผู้วิจัยคาดว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ L2 จะมีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ L1 เนื่องจากเมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วโลหะตัวที่ 2 ใน dinuclear complex จะช่วยตรึง CO_2 และ/หรือเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนและบริเวณเร่ง (active site) ในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ CO_2 ได้ดีขึ้น และอาจช่วยให้ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันลดลง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น หรือกล่าวได้ว่าสามารถเพิ่ม cooperative reactivity ให้กับระบบได้นั่นเอง ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดมอนอนิวเคลียร์และไดนิวเคลียร์จากลิแกนด์ L1 และ L2 ตามลำดับ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวต่อไป

1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากลิแกนด์พอลิไพรีดีน (polypyridine) L1 และ L2 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากลิแกนด์พอลิไพริดีน (polypyridine) L1 และ L2 ดังรูปที่ 1.10 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 1.10 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากลิแกนด์พอลิไพริดีน (polypyridine) L1 และ L2

2. พิสูจน์เอกลักษณ์ของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคดังนี้
- โพรตอนนิวไคลน์เอ็มอาร์สเปกโตรสโคปี (1H -NMR spectroscopy)
 - แมสสเปกโตรสโคปี (Mass spectroscopy)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันจากลิแกนด์พอลิไพริดีน (polypyridine) L1 และ L2 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 2

การทดลองและผลการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร

1. กระจกทรง เบอร์ 1
2. กระจกยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
3. กระจกและเข็มฉีดยา
4. โครมาโตกราฟีแบบแผ่นบาง (TLC)
5. คอลัมน์โครมาโตกราฟี (Column chromatography)
6. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
7. เครื่องแก้วและอุปกรณ์พื้นฐานในห้องปฏิบัติการ
8. เครื่องชั่งละเอียด ความคลาดเคลื่อน 0.0001 g
9. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (NMR spectrometer)
10. เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer)
11. ชุดกรองสุญญากาศ
12. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 สารเคมี

2.2.1 สารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สาร

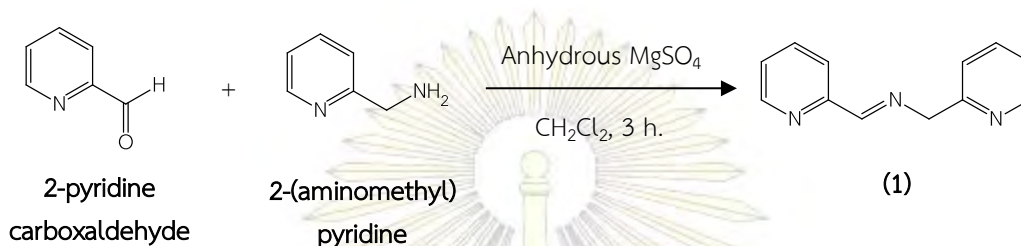
1. 2-Aminomethyl pyridine
2. 2-Pyridine carboxaldehyde
3. 2-Nitrobenzylbromide
4. Acetonitrile (CH_3CN)
5. anhydrous Magnesium sulfate (MgSO_4)
6. Anhydrous Sodium sulfate (Na_2SO_4)
7. Anthracene-9-carbaldehyde
8. Celite
9. Chloroform (CDCl_3)
10. Copper Acetate monohydrate ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
11. Dichloromethane (CH_2Cl_2)
12. Diethyl ether (Et_2O)
13. Ethanol (EtOH)
14. Glacial acetic acid (CH_3COOH)
15. Hydrochloric acid (HCl)
16. Methanol (CH_3OH)
17. Molecular sieves 0.4 nm
18. Nickel acetate tetrahydrate ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
19. Nitrogen gas (N_2)
20. Palladium-on-charcoal catalyst (10% Pd/C)
21. Potassium carbonate (K_2CO_3)
22. Sodium borohydride (NaBH_4)
23. Sodium hydroxide (NaOH)

2.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ L1

ขั้นตอนการสังเคราะห์ลิแกนด์ L1 [7] มีดังนี้

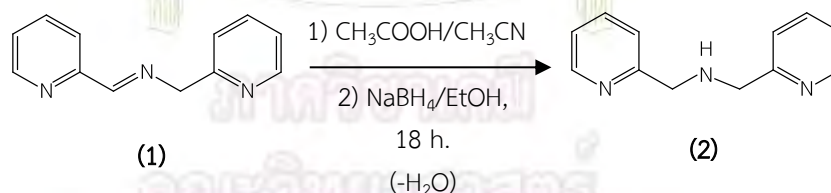
1. การสังเคราะห์ Bis-pyridine-2-ylmethylamine (2)

ขั้นที่ 1 การสังเคราะห์สาร (1)



บรรจุสาร anhydrous MgSO_4 (5.00 กรัม) ในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 (8 มิลลิลิตร) ลงในขวดก้นกลมขนาด 25 มิลลิลิตร ผสม 2-Aminomethyl pyridine (1.08 กรัม, 9.99 มิลลิโมล) และ 2-Pyridine carboxaldehyde (1.07 กรัม, 9.99 มิลลิโมล) ลงในขวดก้นกลม ตามลำดับ คนสารละลายผสม ณ อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และติดตามปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC แล้วนำสารผสมที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรองเพื่อแยก MgSO_4 ออกจากสารละลายผสม ชะด้วย CH_2Cl_2 แล้วนำสารละลายที่ผ่านการกรองไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสารแบบลดความดัน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันสีเหลืองใสของสาร (1) น้ำหนัก 1.58 กรัม

ขั้นที่ 2 การสังเคราะห์สาร (2)



ละลายสาร (1) (1.58 กรัม, 8.09 มิลลิโมล) ด้วยตัวทำละลาย CH_3CN (30 มิลลิลิตร) ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร ทำให้สารละลายเย็นลงในอ่างน้ำแข็ง แล้วเติม Glacial acetic acid (0.66 มิลลิลิตร, 11.56 มิลลิโมล) จะได้สารละลายสีเหลืองขุ่นและเกิดควันสีขาว เมื่อควันหายไป จนหมด ค่อยๆเติม EtOH (30 มิลลิลิตร) และ NaBH_4 (1.75 กรัม, 46.26 มิลลิโมล) สลับกันไป พร้อมกับการคนสาร จากนั้นคนสารต่อที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วค่อยๆเติม 12M HCl ที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะเกิดตะกอนสีขาว กรองแยกตะกอนออก ชะด้วย CH_2Cl_2 นำสารละลายที่ผ่านการกรองไประเหยตัวทำละลายออก แล้วละลายสารอีกครั้งด้วยน้ำกลั่น (15 มิลลิลิตร) เติม NaOH (4.94 กรัม, 123.50 มิลลิโมล)

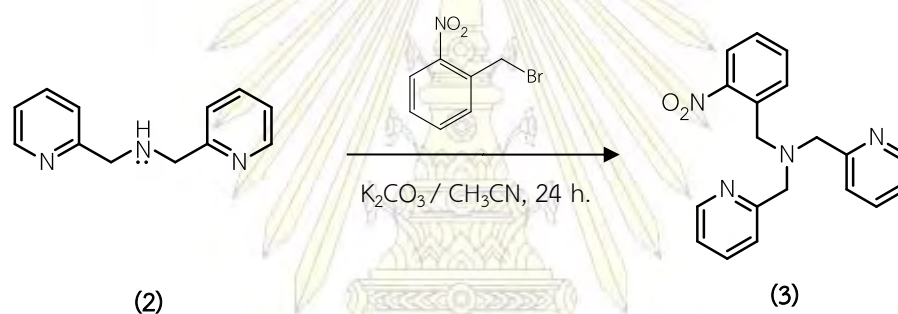
ที่อุณหภูมิต่ำ ทำการสกัดโดยใช้กรวยแยกด้วย Et₂O (3×30 มิลลิลิตร) เก็บชิ้นตัวทำละลายอินทรีย์ เติม anhydrous Na₂SO₄ กรองสารผสมแล้วระเหยตัวทำละลายออก จะได้น้ำมันสีเหลืองเข้มของสาร (2) น้ำหนัก 1.07 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 67

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร (2)

¹H-NMR spectrum (รูปที่ 3.3) (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm)

δ = 8.56 (d, 2H, ArH), 7.64 (td, 2H, ArH), 7.36 (d, 2H, ArH), 7.17 (t, 2H, ArH), 3.98 (s, 4H, -CH₂-), 2.62 (s, 1H, -NH-)

2. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]nitrobenzene (3)



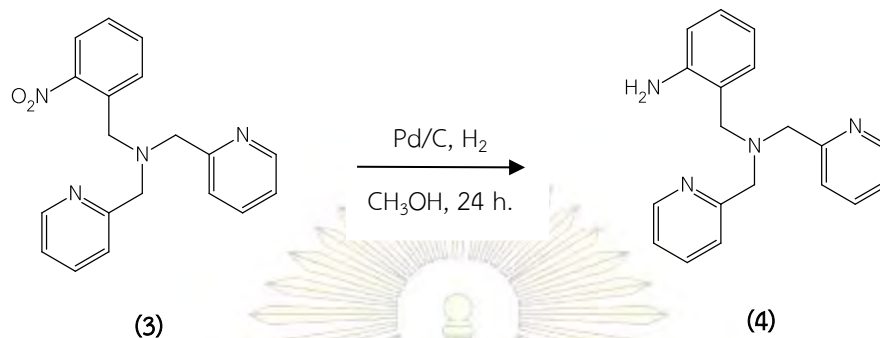
บรรจุสาร (2) (1.07 กรัม, 5.42 มิลลิโมล) K₂CO₃ (11.01 กรัม, 79.66 มิลลิโมล) 2-Nitrobenzylbromide (1.13 กรัม, 5.23 มิลลิโมล) และ molecular sieve (1.31 กรัม) ในตัวทำละลาย CH₃CN (50 มิลลิลิตร) ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร คนสารที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วกรองสุญญากาศ ชะด้วย CH₂Cl₂ ระเหยตัวทำละลายออก จะได้น้ำมันสีน้ำตาลละลายน้ำมันที่ได้ด้วย CH₂Cl₂ (10 มิลลิลิตร) แล้วเติม 15% CH₃COOH จนสารละลายมีความเป็นกลาง คนสารต่อเป็นเวลา 15 นาที ทำการสกัดแยก เก็บชิ้นตัวทำละลายอินทรีย์ระเหยตัวทำละลายออก จะได้น้ำมันสีดำของสาร (3) น้ำหนัก 3.20 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 183

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร (3)

¹H-NMR spectrum (รูปที่ 3.5) (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm)

δ = 8.50 (d, 2H, ArH), 7.78 (d, 1H, ArH), 7.71 (s, 1H, ArH), 7.66 (m, 1H, ArH), 7.64 (d, 1H, ArH), 7.49 (m, 1H, ArH), 7.40 (d, 2H, ArH), 7.14 (m, 2H, ArH), 4.07 (s, 2H, -CH₂-), 3.78 (s, 4H, -CH₂-)

3. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]aniline (4)



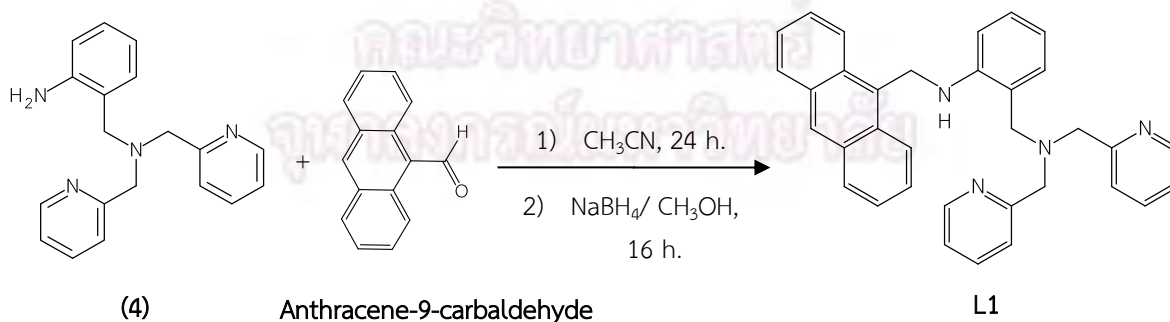
บรรจุสาร (3) (3.20 กรัม, 9.57 มิลลิโมล) และ 10% Pd/C (0.32 กรัม) ในตัวทำละลาย CH₃OH (25 มิลลิลิตร) ในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร คนสารที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองสุญญากาศผ่านซีไลต์เพื่อกำจัด Pd/C ออก นำสารละลายที่ผ่านการกรองไประเหยตัวทำละลายจะได้สาร (4) น้ำหนัก 1.92 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 66

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร (4)

¹H-NMR spectrum (รูปที่ 3.6) (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm)

δ = 8.53 (d, 2H, ArH), 7.61 (td, 2H, ArH), 7.37 (d, 2H, ArH), 7.14 (t, 2H, ArH), 7.04 (t, 2H, ArH), 6.64 (m, 2H, ArH), 3.78 (s, 4H, -CH₂-), 3.64 (s, 2H, -CH₂-)

4. การสังเคราะห์ N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline, (L1)



บรรจุสาร (4) (0.90 กรัม, 2.96 มิลลิโมล) และ Anthracene-9-carbaldehyde (0.61 กรัม, 2.96 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย CH₃CN (50 มิลลิลิตร) ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร รีฟลักซ์

ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารผสมไประเหยตัวทำละลายออก จะได้สารที่มีลักษณะเป็นน้ำมัน แล้วละลายน้ำมันในตัวทำละลาย CH_3OH (10 มิลลิลิตร) ทำให้สารละลายเย็นลง แล้วค่อยๆเติม NaBH_4 (0.24 กรัม, 6.30 มิลลิโมล) รีฟลักซ์ต่ออีก 16 ชั่วโมง ระเหยตัวทำละลายออก แล้วละลายสารอีกครั้งในน้ำกลั่น (10 มิลลิลิตร) สกัดโดยด้วย CH_2Cl_2 (3×30 มิลลิลิตร) เก็บชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ไประเหยตัวทำละลายออก นำมาแยกสารให้มีความบริสุทธิ์ขึ้นโดยใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี ใช้วัฏภาคเคลื่อนที่ คือ 10% $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ แล้วทำการตกผลึกโดยละลายสารใน Et_2O แล้วตามด้วย CH_3OH จะได้ผลึกสีเหลืองของสาร **L1** น้ำหนัก 0.15 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 11

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของลิแกนด์ L1

$^1\text{H-NMR}$ spectrum (รูปที่ 3.10) (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm)

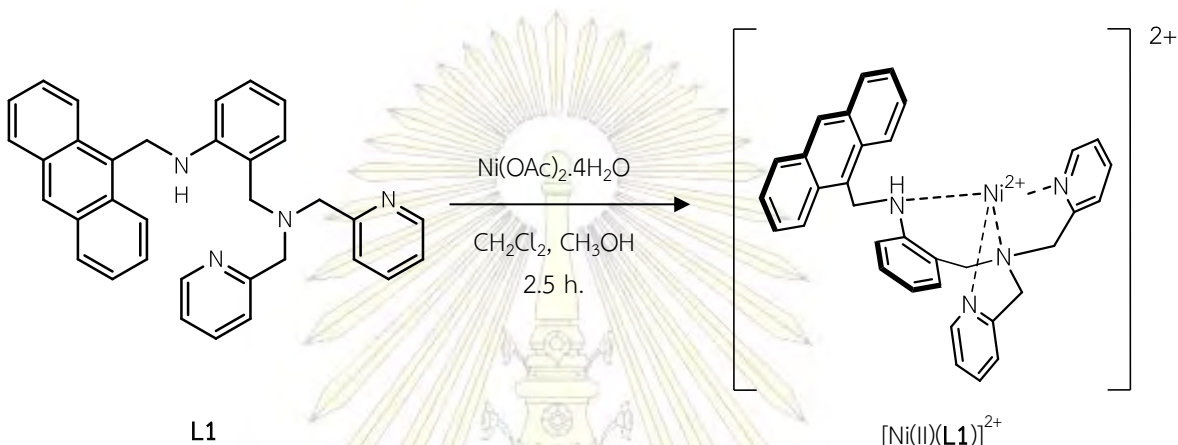
δ = 8.59 (s, 2H, ArH), 8.26 (d, 2H, ArH), 8.14 (d, 2H, ArH), 8.02 (d, 2H, ArH), 7.56 (t, 2H, ArH), 7.47 (m, 2H, ArH), 7.02 (d, 2H, ArH), 6.73 (m, 2H, ArH) 6.58 (t, 2H, ArH), 6.40 (d, 2H, ArH), 6.07 (s, 1H, -NH-), 5.12 (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{-NH-}$), 3.54 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 3.48 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-}$)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

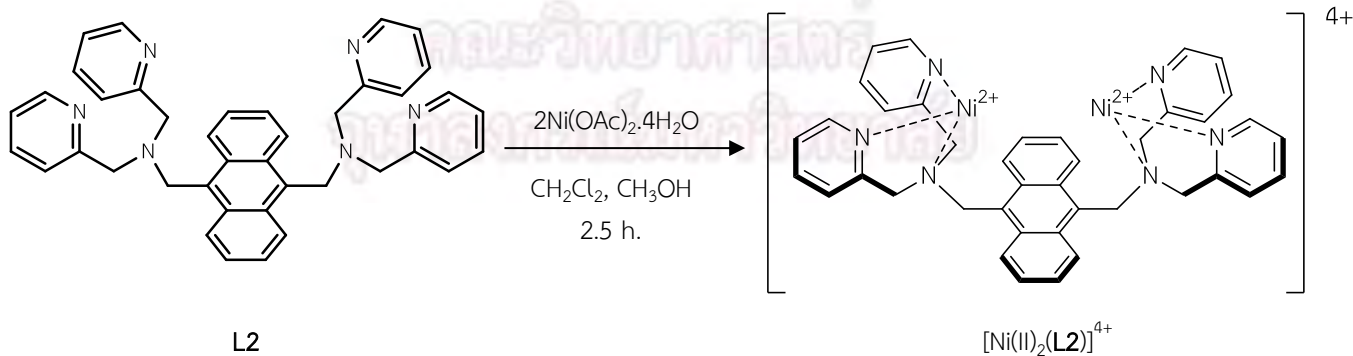
ขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันของลิแกนด์ L1 ที่สังเคราะห์ขึ้น และลิแกนด์ L2 ที่ได้รับมาจากความอนุเคราะห์ของ ผศ.ดร. จอมใจ สุกใส มหาวิทยาลัยบูรพา มีดังนี้

1. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L1 ($[\text{Ni}(\text{L1})(\text{OAc})_2]$: C1)



บรรจุสาร L1 (0.05 กรัม, 0.10 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 (2 มิลลิลิตร) ลงในขวดกั่นกลมที่ 1 ขนาด 25 มิลลิลิตร บรรจุสาร $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.03 กรัม, 0.12 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย CH_3OH (2 มิลลิลิตร) ในขวดกั่นกลมที่ 2 ขนาด 25 มิลลิลิตร ผสมสารละลายในขวดที่ 1 และ 2 แล้วคนสารที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง และติดตามปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC จะได้สารละลายผสมสีเขียวเข้ม ไม่สามารถตกผลึกได้

2. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L2 ($[\text{Ni}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4]$: C2)

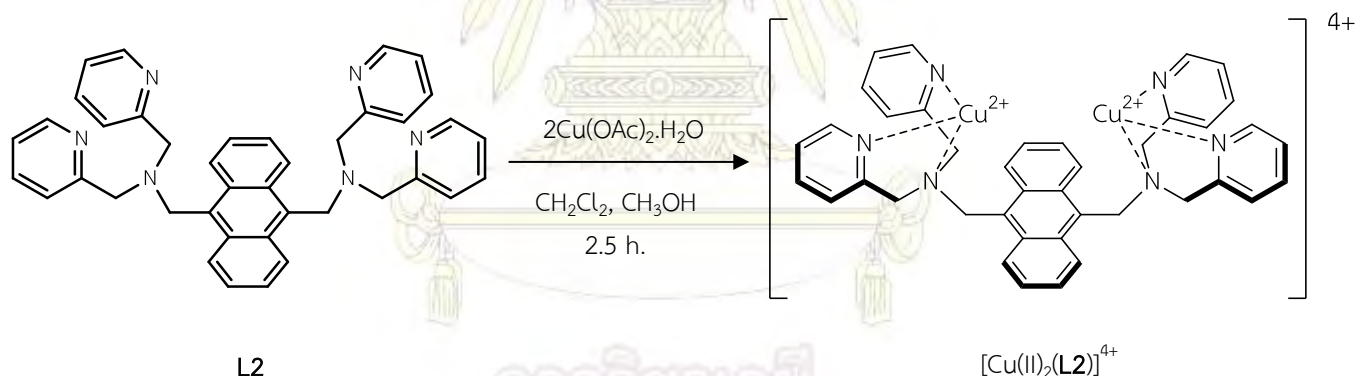


บรรจุสาร **L2** (0.05 กรัม, 0.08 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 (2 มิลลิลิตร) ลงในขวดก้นกลมที่ 1 ขนาด 25 มิลลิลิตรบรรจุสาร $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.04 กรัม, 0.16 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย CH_3OH (2 มิลลิลิตร) ในขวดก้นกลมที่ 2 ขนาด 25 มิลลิลิตร ผสมสารละลายในขวดที่ 1 และ 2 แล้วคนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง และติดตามปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC จะได้สารละลายผสมสีเทาเข้ม นำสารละลายผสมไปตกผลึกด้วย CH_2Cl_2 และ Et_2O ได้ตะกอนสีเทาอมเขียวของสาร **C2** น้ำหนัก 0.03 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 38

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อน **C2**

HRMS-ESI (positive mode, m/z) (รูปที่ 3.14) : $[\text{Ni}_2(\text{L2})(\text{OAc})_3]^+$ (parent peak) Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_6$, 893.21: Found, 893.34 , $[\text{Ni}_2(\text{L2})(\text{OAc})_2]^{2+}$ Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_4$, 417.10: Found, 417.23, $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{OAc})]^+$ Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{NiO}_4$, 717.25: Found, 717.42

3. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์และลิแกนด์ **L2** ($[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4]$: **C3**)

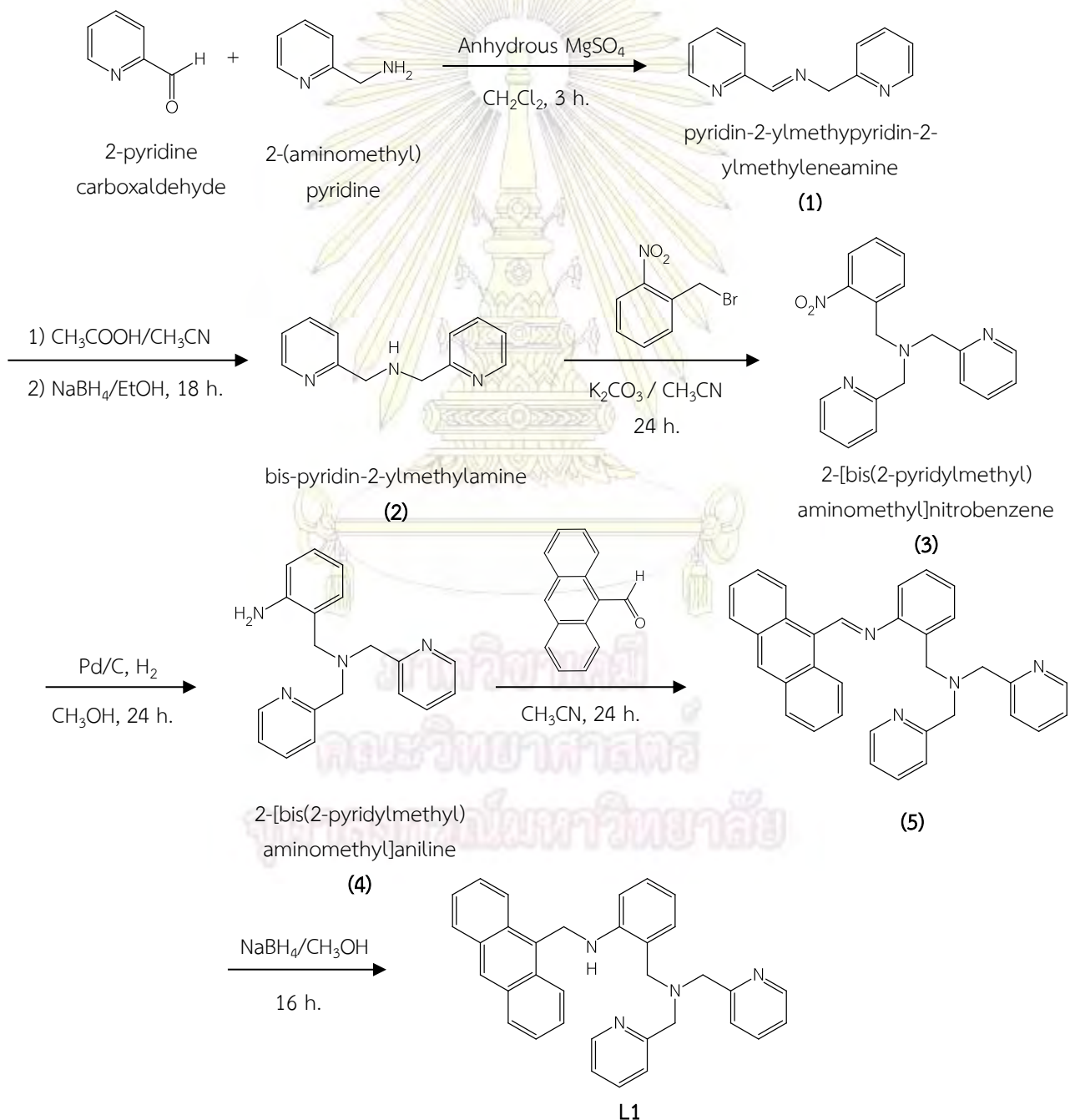


บรรจุสาร **L2** (0.05 กรัม, 0.08 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 (2 มิลลิลิตร) ลงในขวดก้นกลมที่ 1 ขนาด 25 มิลลิลิตร บรรจุสาร $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.03 กรัม, 0.15 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย CH_3OH (2 มิลลิลิตร) ในขวดก้นกลมที่ 2 ขนาด 25 มิลลิลิตร ผสมสารละลายในขวดที่ 1 และ 2 แล้วคนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง และติดตามปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TLC จะได้สารละลายผสมสีเขียวเข้มนำไปตกผลึกด้วยตัวทำละลาย CH_3CN และ Et_2O ได้ตะกอนสีเขียวเข้มและสีเขียวอ่อนปนกัน

บทที่ 3
อภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline, (L1)

ลิแกนด์ L1 มีขั้นตอนการสังเคราะห์ แสดงดังแผนภาพที่ 3.1

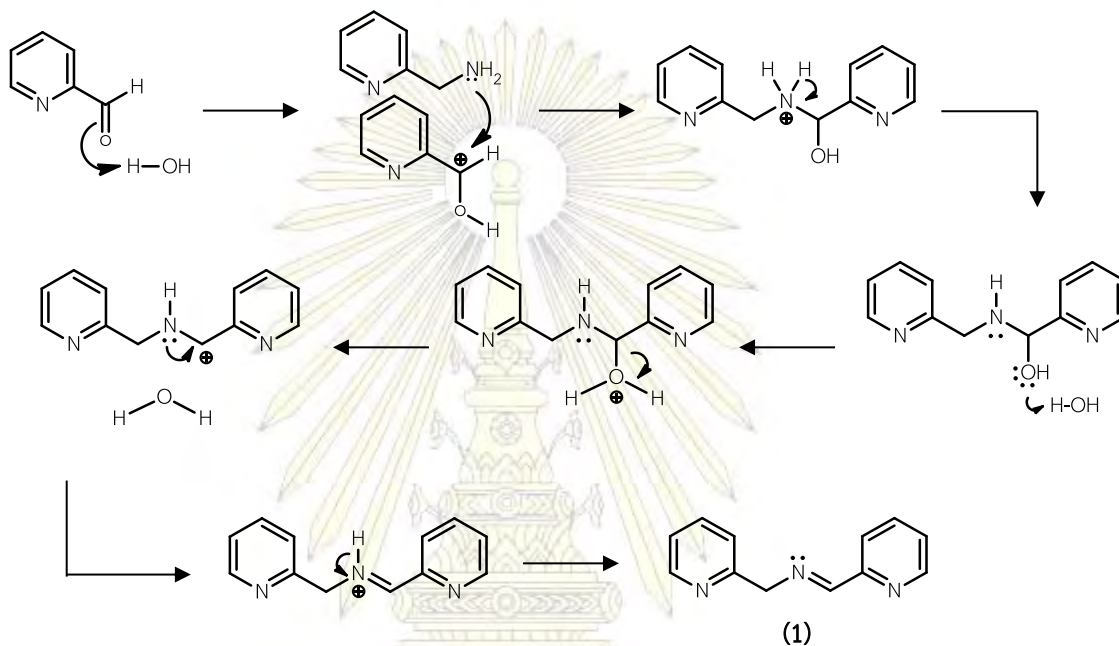


แผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ L1

1. การสังเคราะห์ Bis-pyridine-2-ylmethylamine (2)

ขั้นที่ 1 การสังเคราะห์สาร (1)

สาร (1) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง 2-Aminomethyl pyridine และ 2-Pyridine carboxaldehyde ในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 โดยภายในระบบมี anhydrous MgSO_4 ทำหน้าที่ดูดซับน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยา เพื่อป้องกันการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์กลับไปเป็นสารตั้งต้น และสามารถสันนิษฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 3.1



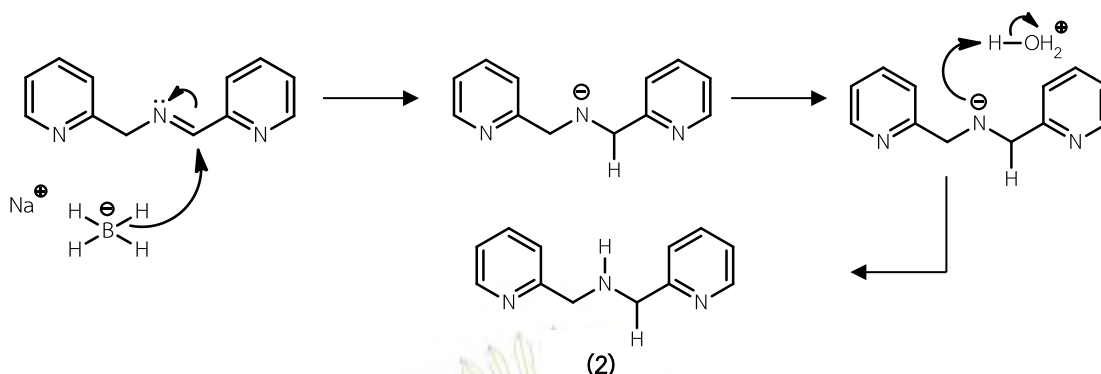
รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (1)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองน้ำหนัก 1.58 กรัม และเนื่องจากสาร (1) เกิดการสลายตัวได้ง่าย จึงต้องนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นต่อทันที

ขั้นที่ 2 การสังเคราะห์สาร (2)

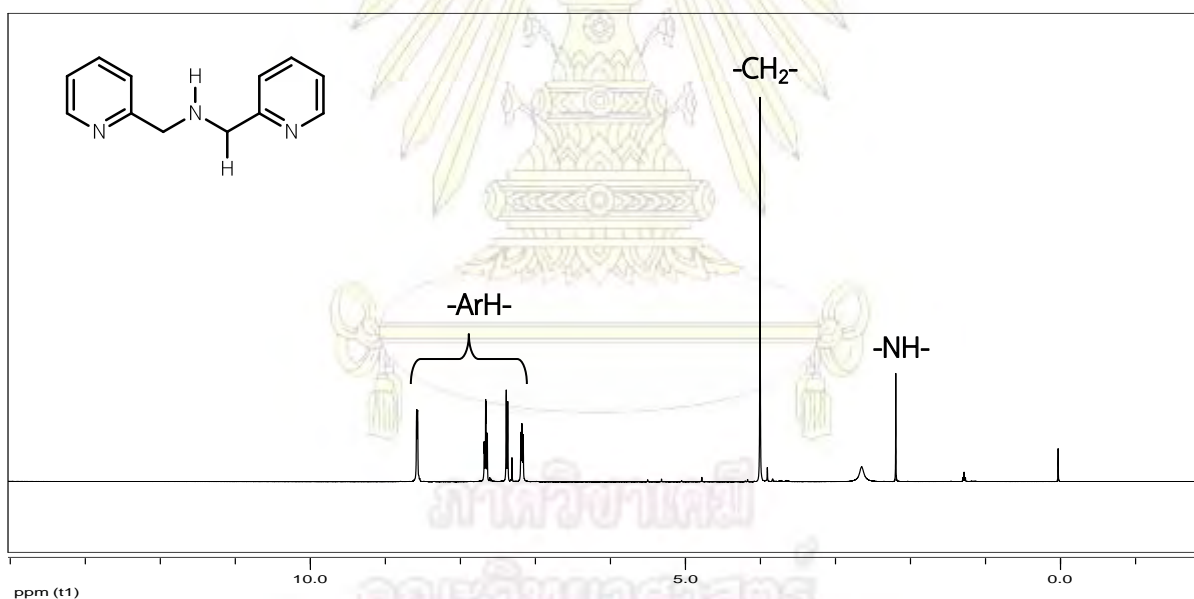
สาร (2) สังเคราะห์จากปฏิกิริยารีดักชันของสาร (1) ด้วย NaBH_4 โดยสามารถสันนิษฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาในตัวทำละลาย Et_2O ได้ดังรูปที่ 3.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (2)

ทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการใช้กรดไฮโดรคลอริก เกิดเป็นตะกอนสีขาวของโซเดียมคลอไรด์ แล้วทำการปรับ pH และสกัดสารด้วย Et₂O เมื่อระเหยตัวทำละลายออก จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองเข้ม น้ำหนัก 1.07 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 67 นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR spectroscopy ได้ผลสเปกตรัมดังรูปที่ 3.3

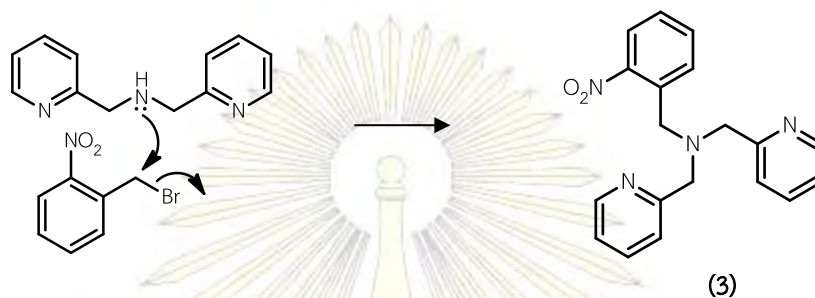


รูปที่ 3.3 ¹H-NMR สเปกตรัมของสาร (2)

จาก ¹H-NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3.3) พบสัญญาณโปรตอนของหมู่อะโรมาติก (-ArH) ที่บริเวณตำแหน่ง 7.17-8.56 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 8 โปรตอน มีสัญญาณโปรตอนของหมู่เอมีน (-NH-) ที่บริเวณตำแหน่ง 2.62 ppm และพบสัญญาณของอะลิฟาติกโปรตอน (-CH₂-) ที่บริเวณตำแหน่ง 4.00 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 4 โปรตอนซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร (2) นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ตรงกับรายงานวิจัยที่ผ่านมา [7] จึงสรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจริง

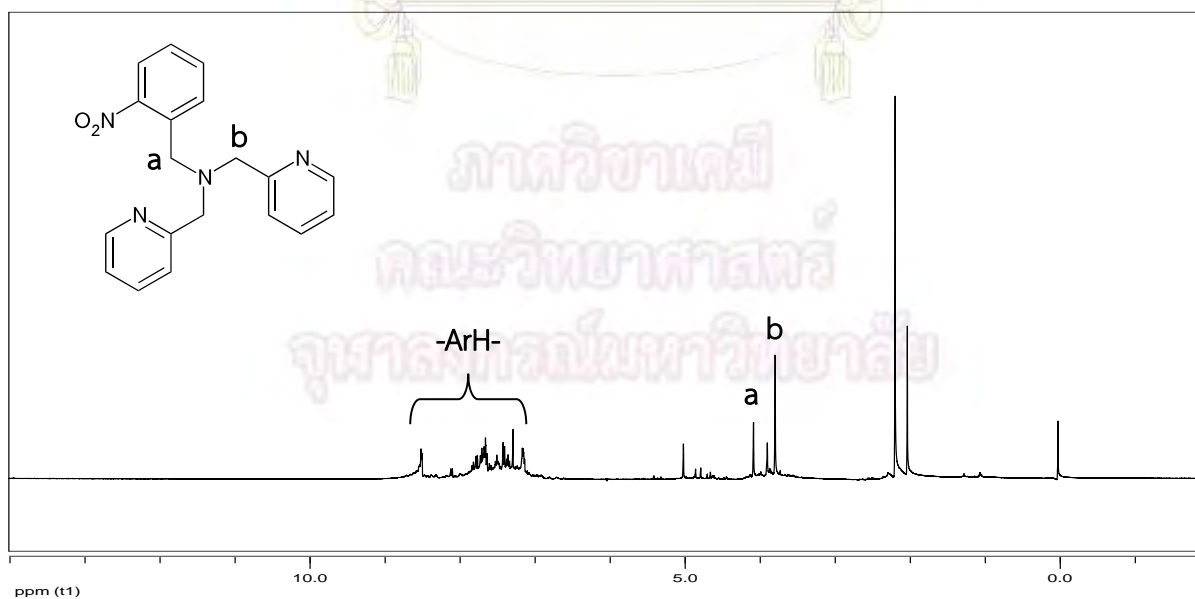
2. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]nitrobenzene (3)

สาร (3) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ชนิดขั้นต้นเดียว (S_N2) ระหว่าง สาร (2) และ Nitrobenzylbromide ในตัวทำละลาย CH_3CN ภายใต้สภาวะเบสจาก K_2CO_3 และมี molecular sieve ทำหน้าที่ดูดซับน้ำ และสามารถสันนิษฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (3)

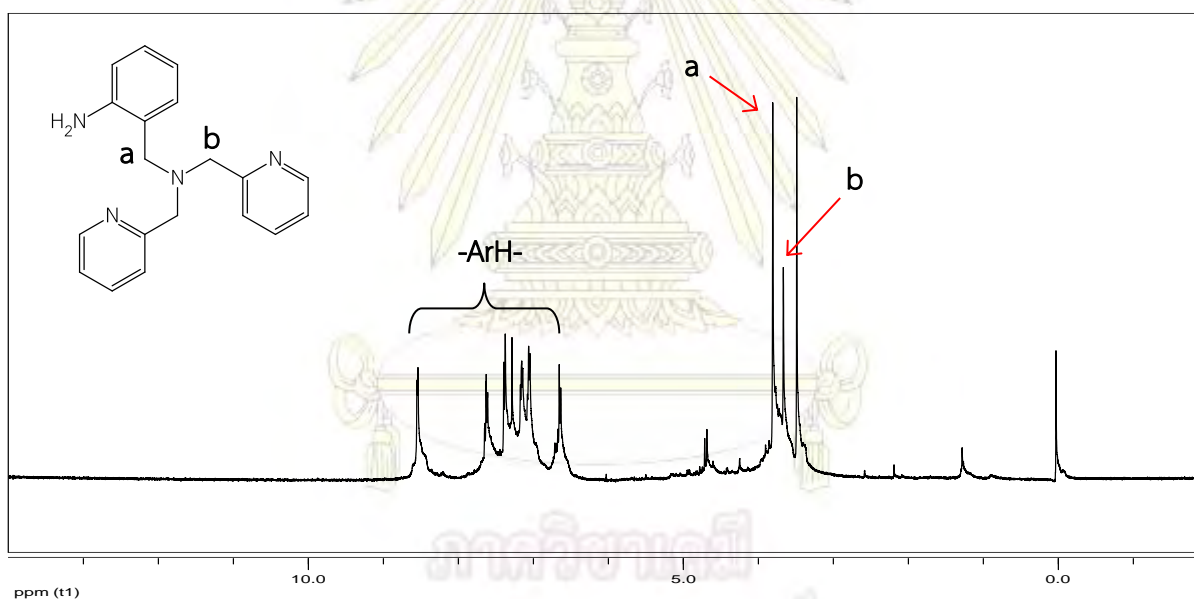
เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปครบ 24 ชั่วโมง จะหยุดปฏิกิริยาด้วยการปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกลางด้วย CH_3COOH แล้วทำการสกัดเพื่อแยกสารจากชั้นน้ำ ระเหยตัวทำละลายออกจะได้ผลิตภัณฑ์ มีลักษณะเป็นน้ำมันสีดำ น้ำหนัก 3.20 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 183 ซึ่งมีค่ามากกว่า 100 อาจมีสาเหตุมาจากการไม่สามารถระเหยน้ำออกจากผลิตภัณฑ์ได้หมด และ/หรือมีสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นเกิดขึ้น นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR spectroscopy ได้ผลสเปกตรัมดังรูปที่ 3.5



จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม (รูปที่ 3.5) พบสัญญาณโปรตอนของหมู่อะโรมาติก ($-\text{ArH}$) ที่บริเวณตำแหน่ง 7.14-8.50 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 12 โปรตอน และมีสัญญาณของอะลิฟาติกโปรตอน 2 ตำแหน่งคือ สัญญาณของ a ($-\text{CH}_2-$) ที่ตำแหน่ง 4.07 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 2 โปรตอน และมีสัญญาณของ b ($-\text{CH}_2-$) ที่ตำแหน่ง 3.78 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 4 โปรตอน ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร (3) นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ตรงกับรายงานวิจัยที่ผ่านมา [7] จึงสรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจริง

3. การสังเคราะห์ 2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]aniline (4)

สาร (4) สังเคราะห์จากปฏิกิริยารีดักชันของสาร (3) ด้วย Pd/C ในตัวทำละลาย CH_3OH ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปครบ 24 ชั่วโมง ทำการหยุดปฏิกิริยาโดยการกรอง Pd/C ออก ระเหยตัวทำละลายจะได้ผลิตภัณฑ์ มีลักษณะเป็นน้ำมันสีดำ น้ำหนัก 1.92 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 66 นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ได้ผลสเปกตรัมดังรูปที่ 3.6

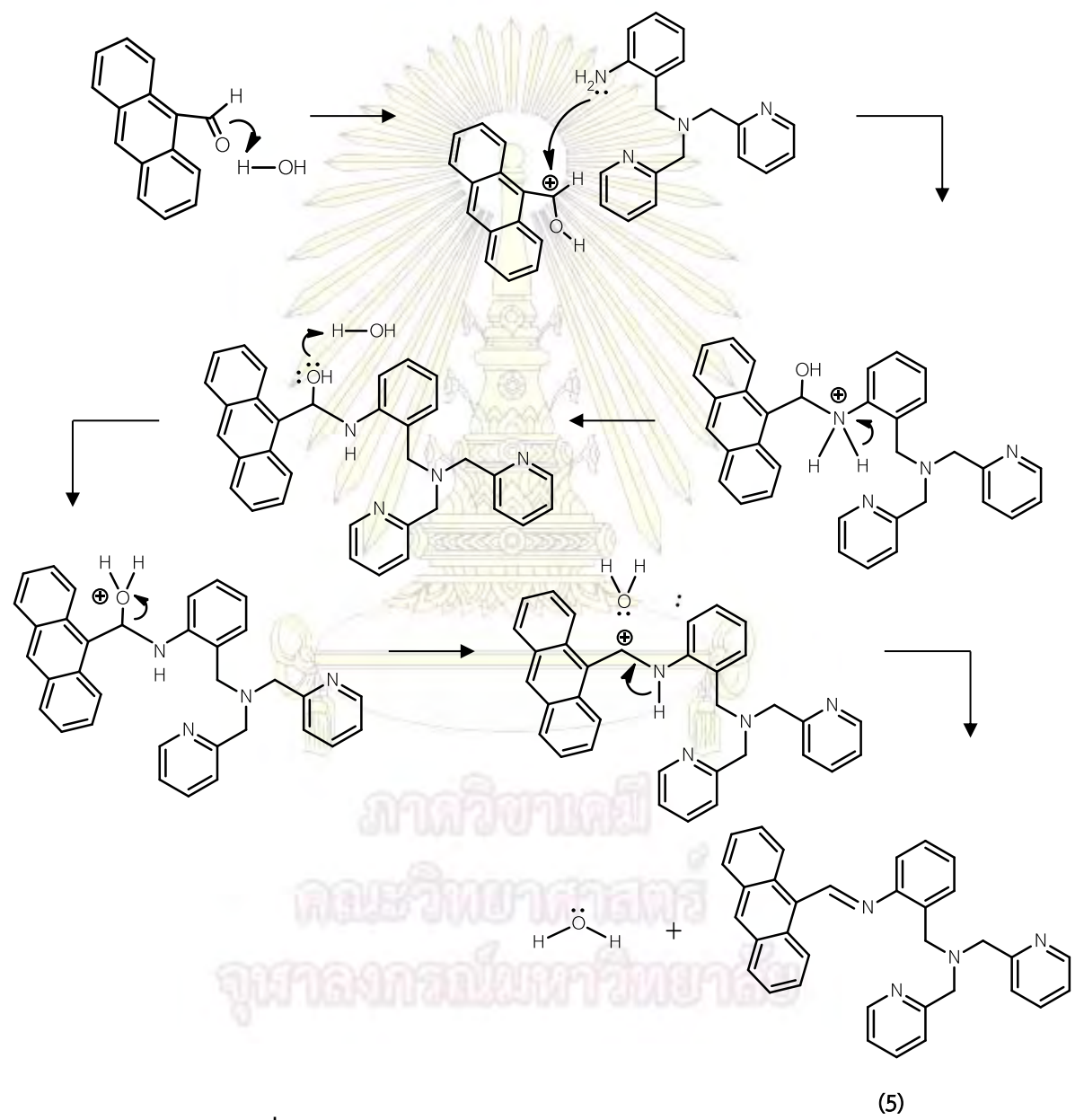


รูปที่ 3.6 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของสาร (4)

จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม (รูปที่ 3.6) พบสัญญาณโปรตอนของหมู่อะโรมาติก ($-\text{ArH}$) ที่บริเวณตำแหน่ง 6.64-8.53 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 12 โปรตอน และมีสัญญาณของอะลิฟาติกโปรตอน 2 ตำแหน่งคือ สัญญาณของ a ($-\text{CH}_2-$) ที่ตำแหน่ง 3.78 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 4 โปรตอน และมีสัญญาณของ b ($-\text{CH}_2-$) ที่ตำแหน่ง 3.64 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 2 โปรตอน ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร (4) นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ตรงกับรายงานวิจัยที่ผ่านมา [7] จึงสรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจริง

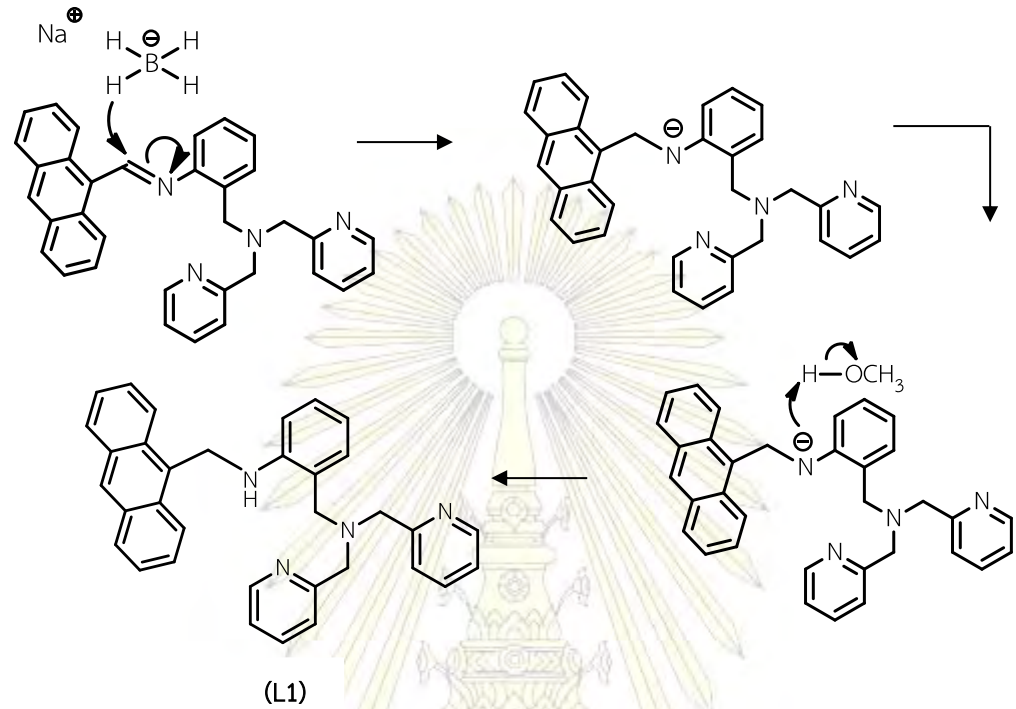
4. การสังเคราะห์ N-(anthracene-9-ylmethyl)-2-(((pyridine-2-ylmethyl)(pyridine-3-yl)amino)methyl)aniline, (L1)

ลิแกนด์ L1 สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างสาร (4) และ Anthracene-9-carbaldehyde ในตัวทำละลาย CH₃CN รีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เป็นปฏิกิริยาการเกิดอิมิน (imine) จะได้สาร (5) มีลักษณะเป็นน้ำมันสีดำ และสามารถสันนิษฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 3.7



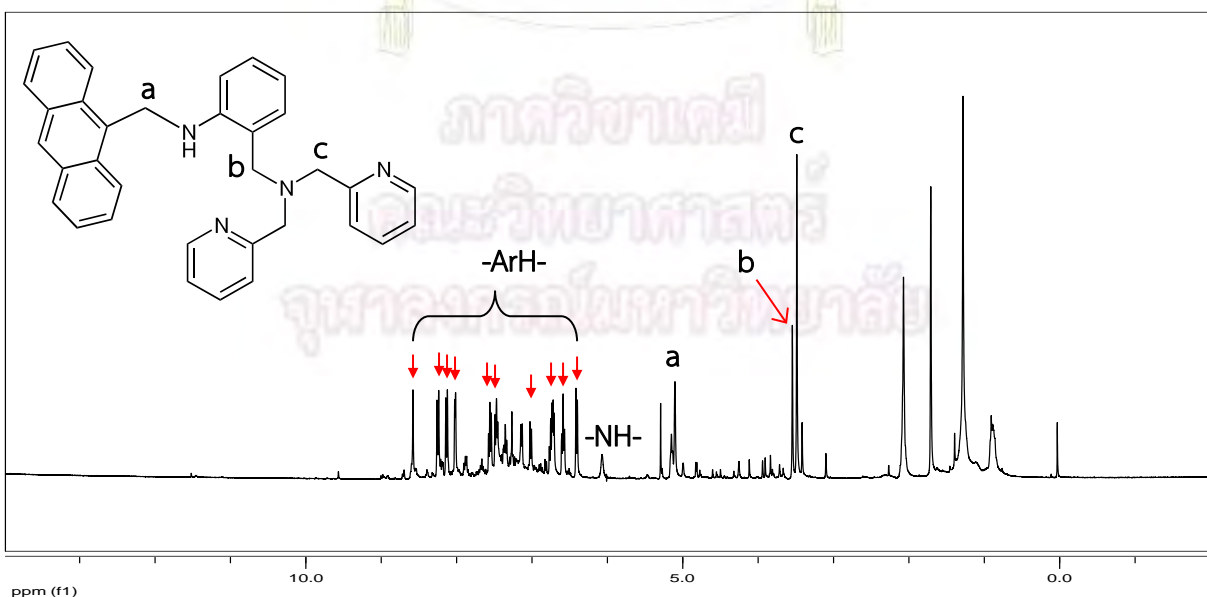
รูปที่ 3.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สาร (5)

นำสาร (5) มาทำปฏิกิริยารีดักชันด้วย NaBH_4 รีฟลักซ์เป็นเวลา 16 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 3.8 จะได้ผลิตภัณฑ์คือ สาร L1 มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลือง



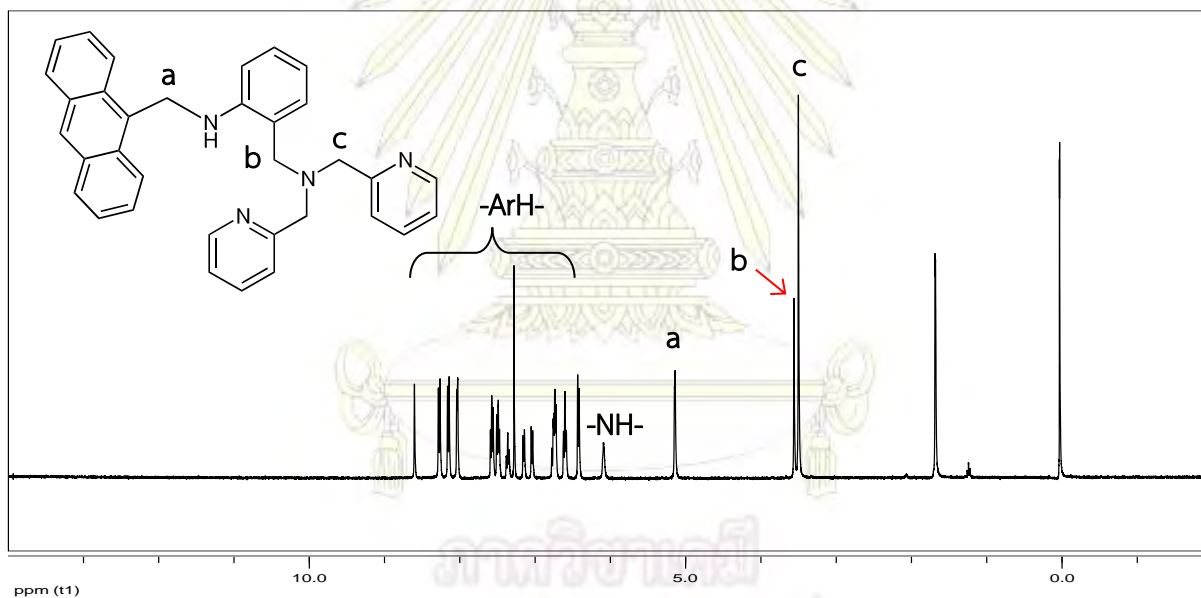
รูปที่ 3.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ลิแกนด์ L1

เมื่อนำลิแกนด์ L1 ที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ได้ผลสเปกตรัมดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของลิแกนด์ L1 (ไม่บริสุทธิ์)

จาก ^1H NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3.9) พบสัญญาณโปรตอนของหมู่อะโรมาติก (-ArH) ที่บริเวณตำแหน่ง 6.39-8.56 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 20 โปรตอน และมีสัญญาณของโปรตอนในหมู่เอมีน (-NH-) ที่ตำแหน่ง 6.05 ppm และพบสัญญาณของอะลิฟาติกโปรตอน 3 ตำแหน่งคือ สัญญาณของ a (-CH₂-NH-) ที่ตำแหน่ง 5.08 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 2 โปรตอน สัญญาณของ b (-CH₂-) ที่ตำแหน่ง 3.52 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 2 โปรตอน และมีสัญญาณของ c (-CH₂-) ที่ตำแหน่ง 3.46 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวม จำนวน 4 โปรตอน ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร **L1** นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ตรงกับรายงานวิจัยที่ผ่านมา [7] จึงสรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจริง แต่มีความไม่บริสุทธิ์จึงใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีเพื่อแยกสารให้มีความบริสุทธิ์ขึ้น โดยมีสภาวะของวัฏภาคเคลื่อนที่ที่เหมาะสมในการแยกองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์คือ 10% CH₃OH : CH₂Cl₂ และใช้วัฏภาคนิ่งเป็นซิลิกาเจลหลังการทำคอลัมน์โครมาโตกราฟีสามารถตกผลึกสาร **L1** ด้วย CH₃OH/Et₂O ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลือง น้ำหนัก 0.15 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 11 และคิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์โดยรวมได้น้อยกว่า 4 นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR spectroscopy ได้ผลสเปกตรัมดังรูปที่ 3.10

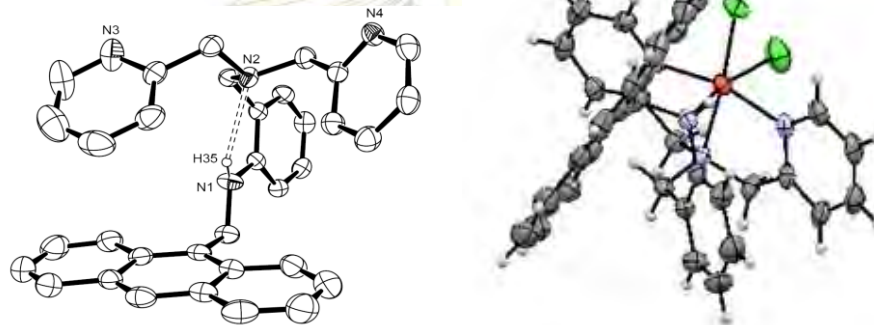


รูปที่ 3.10 ^1H -NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ **L1** (บริสุทธิ์)

จาก ^1H -NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3.10) พบสัญญาณโปรตอนของหมู่อะโรมาติก (-ArH) ที่บริเวณตำแหน่ง 6.40-8.59 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 20 โปรตอน และมีสัญญาณของโปรตอนในหมู่เอมีน (-NH-) ที่ตำแหน่ง 6.07 ppm และพบสัญญาณของอะลิฟาติกโปรตอน 3 ตำแหน่งคือ สัญญาณของ a (-CH₂-NH-) ที่ตำแหน่ง 5.12 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 2 โปรตอน สัญญาณของ b (-CH₂-) ที่ตำแหน่ง 3.54 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวมจำนวน 2 โปรตอน และมีสัญญาณของ c (-CH₂-) ที่ตำแหน่ง 3.48 ppm มีค่าพื้นที่ใต้พีครวม จำนวน 4 โปรตอน ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของลิแกนด์ **L1** นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ตรงกับรายงานวิจัยที่ผ่านมา [7] จึงสรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจริง

3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันของคอปเปอร์และนิกเกิล จากลิแกนด์พอลิพีริดีน (L1, L2) จำเป็นต้องใช้ไอออนของโลหะทรานซิชันที่อยู่ในรูปสารประกอบซึ่งพบว่าเคาน์เตอร์ไอออน (counter ion) ที่อยู่ในสารประกอบ เช่น เฮไลด์ (halide) อะซิเตต (OAc^-) และเปอร์คลอเรต (ClO_4^-) เป็นต้น มีผลต่อการนำไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งยังไม่ได้รับการตีพิมพ์ของกลุ่มวิจัย SCRUI ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบคอปเปอร์คลอไรด์ และลิแกนด์ L1 ได้ผลิตภัณฑ์คือ $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ คริสตัลโลกราฟี (X-ray crystallography) ซึ่งโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 3.11



รูปที่ 3.11 โครงสร้างผลึกของ $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$

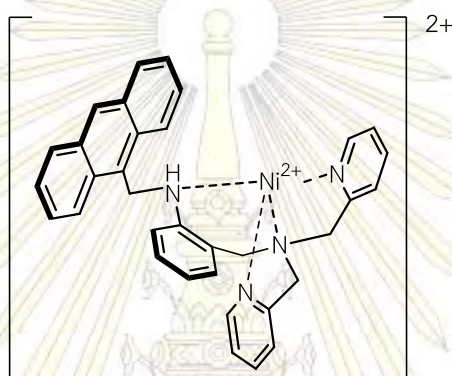
จะเห็นว่าลิแกนด์คลอไรด์จับกับคอปเปอร์โดยตรง อาจส่งผลให้ไม่มีบริเวณสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสารซับสเตรต (substrate) เข้าทำปฏิกิริยากับคอปเปอร์ ซึ่งอาจลดประสิทธิภาพในการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ แต่จากงานวิจัยของ Sampsan และคณะ [9] ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Re}(\text{bpy-py})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ และ $[\text{Re}(\text{bpy-py})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์คือ CH_3CN มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าลิแกนด์ Cl^- เนื่องจาก CH_3CN เป็นลิแกนด์ที่มีความเป็นกลาง (neutral ligand) ทำหน้าที่เป็นหมู่หลุดออก (leaving group) ที่ดี เพื่อให้มีบริเวณสำหรับสารซับสเตรตเข้าทำปฏิกิริยาได้ในขณะที่ Cl^- เป็น ลิแกนด์แอนไอออนิก (anionic ligand) สามารถจับกับโลหะทรานซิชันได้โดยตรง จึงทำหน้าที่เป็นหมู่หลุดออกได้ไม่ดี ทำให้สารซับสเตรตเข้าทำปฏิกิริยาได้ยาก

ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้สารประกอบของโลหะทรานซิชันที่มีเคาน์เตอร์ไอออนที่มีประสิทธิภาพในการจับกับโลหะทรานซิชันต่ำกว่า Cl^- โดยในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เลือกใช้สารประกอบของโลหะทรานซิชันที่มีเคาน์เตอร์ไอออนคือ OAc^- เนื่องจากมีงานวิจัยของ Nagataki และคณะ [10] ที่สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{TPA})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$ จาก $[\text{Ni}(\text{OAc})_2]$ และสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี โดยพบว่าโครงสร้างของสาร $[\text{Ni}(\text{TPA})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$ มีลิแกนด์ OAc^- จับกับโลหะ Ni^{2+} โดยตรงเพียงตำแหน่งเดียว ในขณะที่

ที่อีกลิแกนด์ที่จับกับโลหะ Ni^{2+} เป็นน้ำ ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่มีความเป็นกลาง สามารถหลุดออกได้ง่าย ทำให้ซับซ้อนสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ และแม้ว่าหมู่ OAc^- เป็น anionic ligand แต่มีขนาดใหญ่กว่า Cl^- จึงคาดว่าเมื่อจับกับโลหะทรานซิชันจะเป็นหมู่หลุดออกได้ดีกว่า Cl^-

1. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L1 ($[\text{Ni}(\text{L1})(\text{OAc})_2] : \text{C1}$)

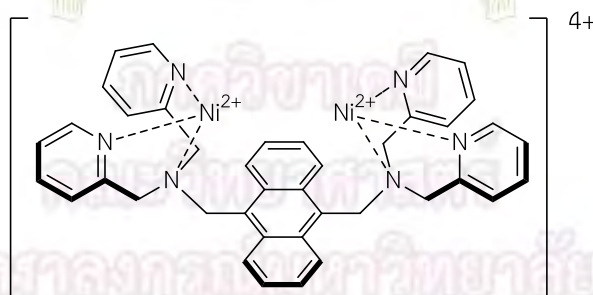
สารประกอบเชิงซ้อน C1 มีอะตอมกลางคือ Ni(II) และ ลิแกนด์คือ สาร L1 มีโครงสร้างแสดงดังรูป 3.12 โดยสังเคราะห์จากปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) ระหว่าง $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และลิแกนด์ L1 ในตัวทำละลายผสมของ CH_3OH และ CH_2Cl_2 ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นสารละลายสีเทาเข้ม ซึ่งไม่สามารถตกผลึกได้



รูปที่ 3.12 สารประกอบเชิงซ้อน C1

2. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลและลิแกนด์ L2 ($[\text{Ni}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4] : \text{C2}$)

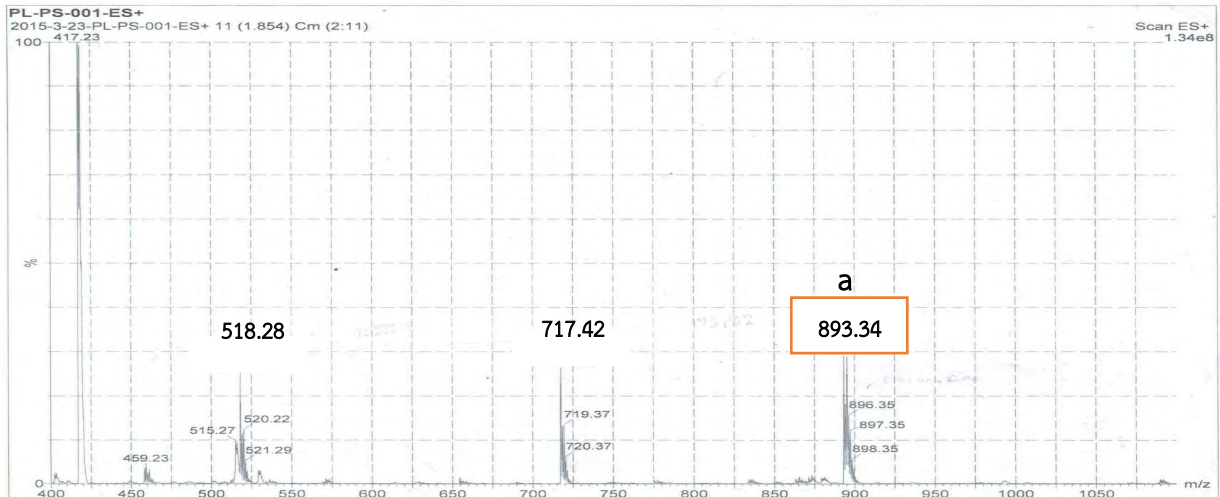
สารประกอบเชิงซ้อน C2 มีอะตอมกลางคือ Ni(II) และลิแกนด์คือ สาร L2 มีโครงสร้างแสดงดังรูป 3.13



รูปที่ 3.13 สารประกอบเชิงซ้อน C2

โดยสังเคราะห์จากปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) ระหว่าง $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และลิแกนด์ L2 ในตัวทำละลายผสมของ CH_3OH และ CH_2Cl_2 ได้สารละลายสีเขียวเข้ม สามารถตกผลึกได้โดยใช้ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Et}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิต่ำ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีเทาอมเขียว

น้ำหนัก 0.03 กรัม คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ 38 นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ESI Mass spectrometry จะได้ผลสเปกตรัมดังรูปที่ 3.14

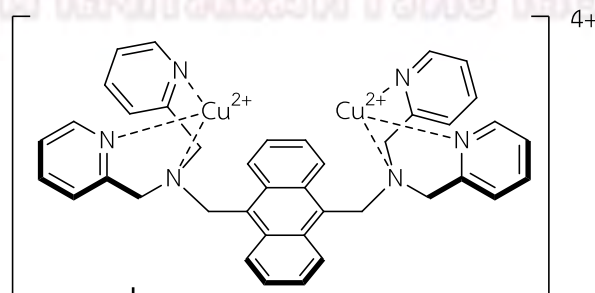


รูปที่ 3.14 แมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน C2

จากผล Mass spectrum พบ parent peak ที่บริเวณตำแหน่ง **a** ซึ่งมีความมวลต่อประจุ (m/z) เท่ากับ 893.34 แสดงถึง มวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ni}_2(\text{L2})(\text{OAc})_3]^+$ โดยคาดว่า หมู่อะซิเตต (OAc^-) หลุดออก 1 หมู่ และจากข้อมูลที่ได้มีความสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร **C2** จึงสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์สาร **C2** ได้สำเร็จ อย่างไรก็ตาม หมู่ OAc^- นี้ยังไม่สามารถพิสูจน์ได้ว่าเป็นลิแกนด์ OAc^- จับกับ Ni^{2+} โดยตรง ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับงานวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบคอปเปอร์คลอไรด์ ซึ่งยังไม่ได้รับการตีพิมพ์ หรือเป็นเพียงแคตไอออน ไอออน ดุลประจุอยู่ภายนอก ดังนั้นจึงต้องใช้เทคนิคอื่นเพิ่มเติม เช่น เทคนิคเอกซเรย์ คริสตัลโลกราฟี (X-ray crystallography) จึงจะสามารถระบุโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนได้

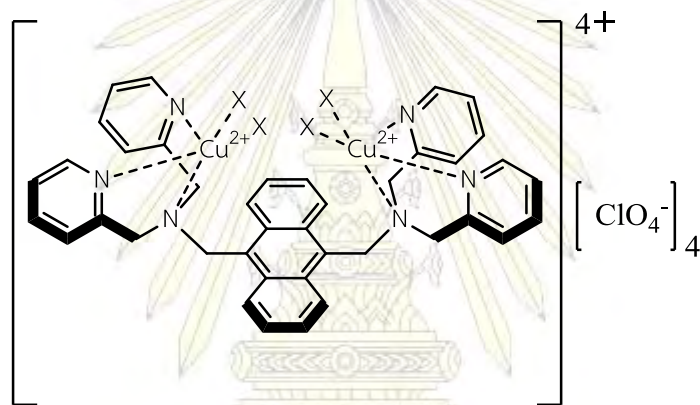
3. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์และลิแกนด์ L2 ($[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4]$: C3)

สารประกอบเชิงซ้อน **C3** มีอะตอมกลางคือ $\text{Cu}(\text{II})$ และลิแกนด์คือ สาร **L2** มีโครงสร้างแสดงดังรูป 3.15 โดยสังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเติม (addition) และ ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) ระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และลิแกนด์ **L2** ในตัวทำละลายผสมของ CH_3OH และ CH_2Cl_2



รูปที่ 3.15 สารประกอบเชิงซ้อน C3

ได้สารละลายสีเขียวเข้ม สามารถตกผลึกด้วยตัวทำละลาย CH_3CN และ Et_2O ได้ตะกอนสีเขียวเข้ม และสีเขียวย่อปนกัน แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งยังไม่ได้รับการตีพิมพ์ของ นส. ภัทธิดา สุขทนารักษ์ สามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_4$ ดังรูปที่ 3.16 และตกผลึกได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีเขียวได้ โดยลิแกนด์ ClO_4^- ทำหน้าที่เป็นเพียงเคาน์เตอร์ไอออนอยู่ด้านนอก เนื่องจากหมู่ ClO_4^- มีความกะทัดรัดสูงจึงไม่สามารถจับกับคอปเปอร์ไอออนได้โดยตรง ต่างจากสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{Cl})_2]$ ซึ่งลิแกนด์ Cl^- ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ที่จับกับคอปเปอร์ไอออนโดยตรง แต่จากสารประกอบเชิงซ้อนที่ผู้วิจัยได้สังเคราะห์ขึ้นมีลิแกนด์คือ OAc^- ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า ClO_4^- แต่มีขนาดใหญ่กว่า Cl^- จึงคาดว่า OAc^- จะมีความสามารถในการจับกับไอออนของโลหะทรานซิชันของได้ดีกว่า ClO_4^- แต่ด้อยกว่า Cl^- ดังนั้นจึงมีโอกาสเกิดผลิตภัณฑ์ได้หลายกรณีคือ กรณีที่สารประกอบเชิงซ้อนมีลิแกนด์คือ หมู่ OAc^- เพียงหมู่เดียว หรือมีหมู่ OAc^- 2 หมู่ หรือมีตัวทำละลายแทนที่หมู่ OAc^- ทั้งหมด จึงเป็นผลทำให้ตกผลึกได้สารผสม



รูปที่ 3.16 สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{X})_2](\text{ClO}_4)_4$ โดย X คือ CH_3CN

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันจากลิแกนด์ประเภทพอลิพรีดีน เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ L1 มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลือง คิดเป็นร้อยละผลิตภัณฑ์โดยรวมน้อยกว่า 4 และออกแบบและสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทรานซิชันนิกเกิลและคอปเปอร์ ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลกับลิแกนด์ L1 (C1) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิลกับลิแกนด์ L2 (C2) และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์กับลิแกนด์ L2 (C3) ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อน C1 มีลักษณะเป็นของเหลวสีเทาเข้มไม่สามารถตกผลึกและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารได้ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อน C2 และ C3 สามารถตกผลึกได้ โดยสารประกอบเชิงซ้อน C2 มีลักษณะเป็นของแข็งสีเทาอมเขียว มีร้อยละผลิตภัณฑ์ 38 แต่สารประกอบเชิงซ้อน C3 มีลักษณะเป็นของแข็งสีเขียวเข้มปนกับของแข็งสีเขียวอ่อน ซึ่งการที่ได้สารผสม อาจมีสาเหตุมาจากหมู่อะซิเตต ซึ่งทำหน้าที่เป็นแคตไอออนสามารถจับกับโลหะทรานซิชันได้หลายรูปแบบ ดังนั้นไอออนของโลหะทรานซิชันจากสารประกอบที่มีหมู่อะซิเตต อาจมีความไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ เพราะฉะนั้นจึงต้องมีการศึกษาเพื่อหาแคตไอออนที่เหมาะสม รวมถึงการพัฒนาวิธีในการตกผลึกสารประกอบเชิงซ้อน C1 เพื่อที่จะสามารถนำไปใช้ในการศึกษาสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป

4.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยในขั้นตอนของการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน ผู้วิจัยพบว่าสารประกอบของโลหะทรานซิชันที่มีแคตไอออนเป็นหมู่อะซิเตต มีความไม่เหมาะสมในการนำไปใช้สำหรับสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงอาจใช้แคตไอออนอื่น เช่น เพอร์คลอเรต ซึ่งเคยมีผู้สังเคราะห์ได้สำเร็จมาก่อนแล้ว หรืออาจจะต้องทำการศึกษาเพื่อหาแคตไอออนที่เหมาะสมต่อไป หรือนอกจากนี้ อาจใช้เทคนิคแลกเปลี่ยนลิแกนด์แอนไอออนิกกับตัวทำละลายที่เป็นกลาง ได้แก่ การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนด้วยสารประกอบของเฮไลด์ แล้วใช้สารประกอบซิลเวอร์ในการตกตะกอนสารเฮไลด์ ทำให้ตัวทำละลายสามารถแทนที่ในการจับกับไอออนของโลหะอะตอมกลางได้ [4]

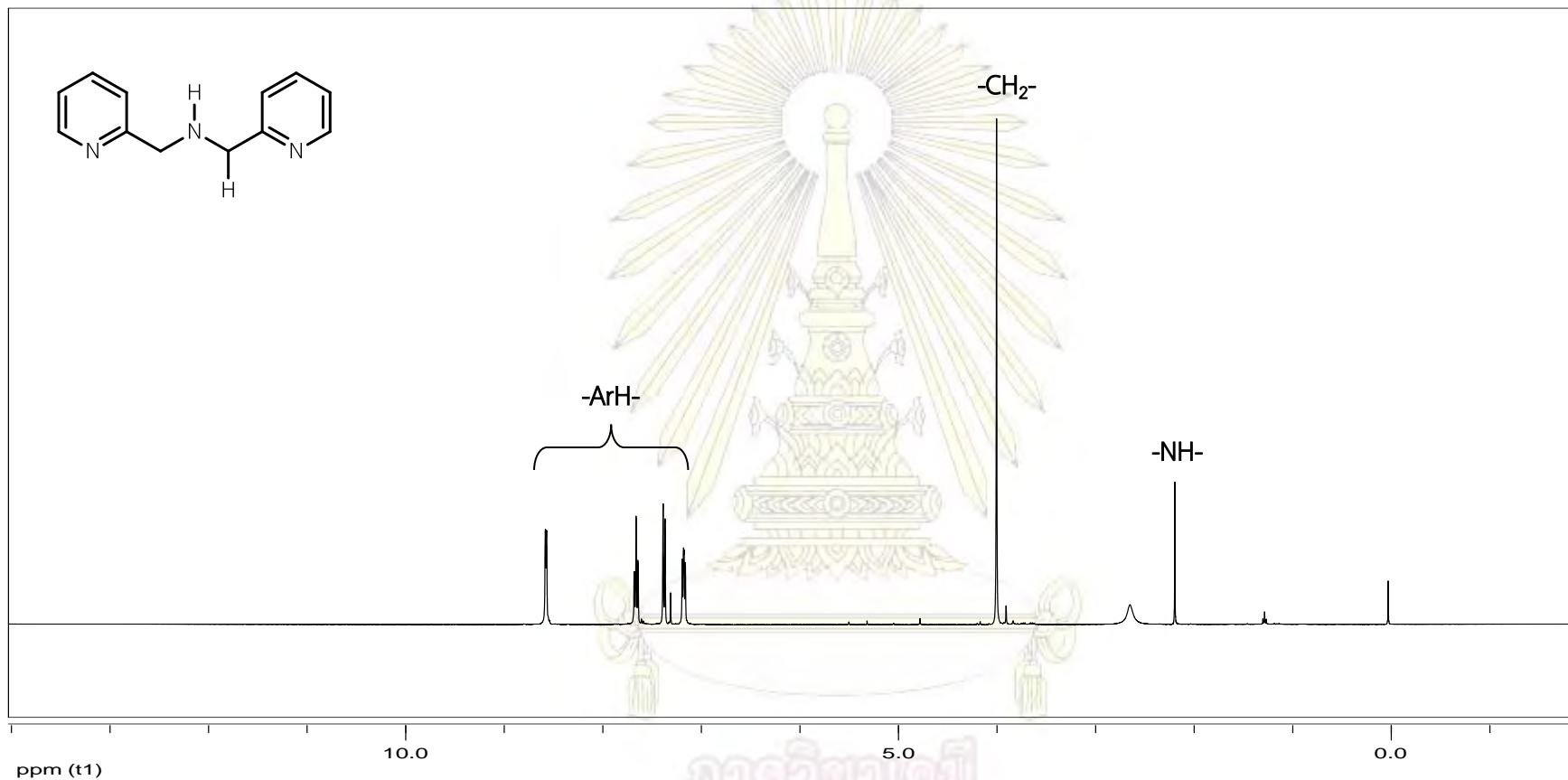
เอกสารอ้างอิง

1. Meshitsuka, S.; Ichikawa, M.; Tamaru, K. Electrocatalysis by Metal Phthalocyanines in the Reduction of Carbon Dioxide. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 158-159.
2. Beley, M.; Collin, J. P.; Ruppert, R.; Sauvage, J. P. Nickel(II)-Cyclam: an Extremely Selective Electrocatalyst for Reduction of CO₂ in Water. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1315-1316.
3. Hawecker, J.; Lehn, J. M.; Ziessel, R. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Mediated By Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 328-330.
4. Sampson, M. D.; Froehlich, J. D.; Smieja, J. M.; Benson, E. E.; Sharp, I. D.; Kubiak, C. P. Direct Observation of the Reduction of Carbon Dioxide by Rhenium Bipyridine Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3748-3755.
5. Bolinger, C. M.; Story, N.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by 2,2'-Bipyridine Complexes of Rhodium and Iridium. *J. Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4582-4587.
6. Angamuthu, R.; Byers, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E. Electrocatalytic CO₂ Conversion to Oxalate by a Copper Complex. *Science*. **2010**, *327*, 313-315.
7. Khamjumhol, U.; Watchasit, S.; Suksai, C.; Janrungratsakul, W.; Boonchiangma, S.; Tuntulani, T.; Ngeontae, W. J. New Polymeric Membrane Cadmium (II) Selective Electrodes using Tripodal Amine Based Ionophores. *J. Anal. Chim. Acta.* **2011**, *704*, 73-86.
8. Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Lucas, H. R.; Suenobu, T.; Peterson, R. L.; Karlin, K.D. Mononuclear Copper Complex-Catalyzed Four-Electron Reduction of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6874-6875.
9. Sampson, M. D.; Nguyen, A. D.; Grice, K. A.; Moore, C. E.; Rhengold, A. L.; Kubiak, C. P. Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460-5471.
10. Nagataki, T.; Tachi, Y.; Itoh, S. Ni(II)(TPA) as an Efficient Catalyst for Alkane Hydroxylation with *m*-CPBA. *Chem. Commun.* **2006**, 4016-4018.



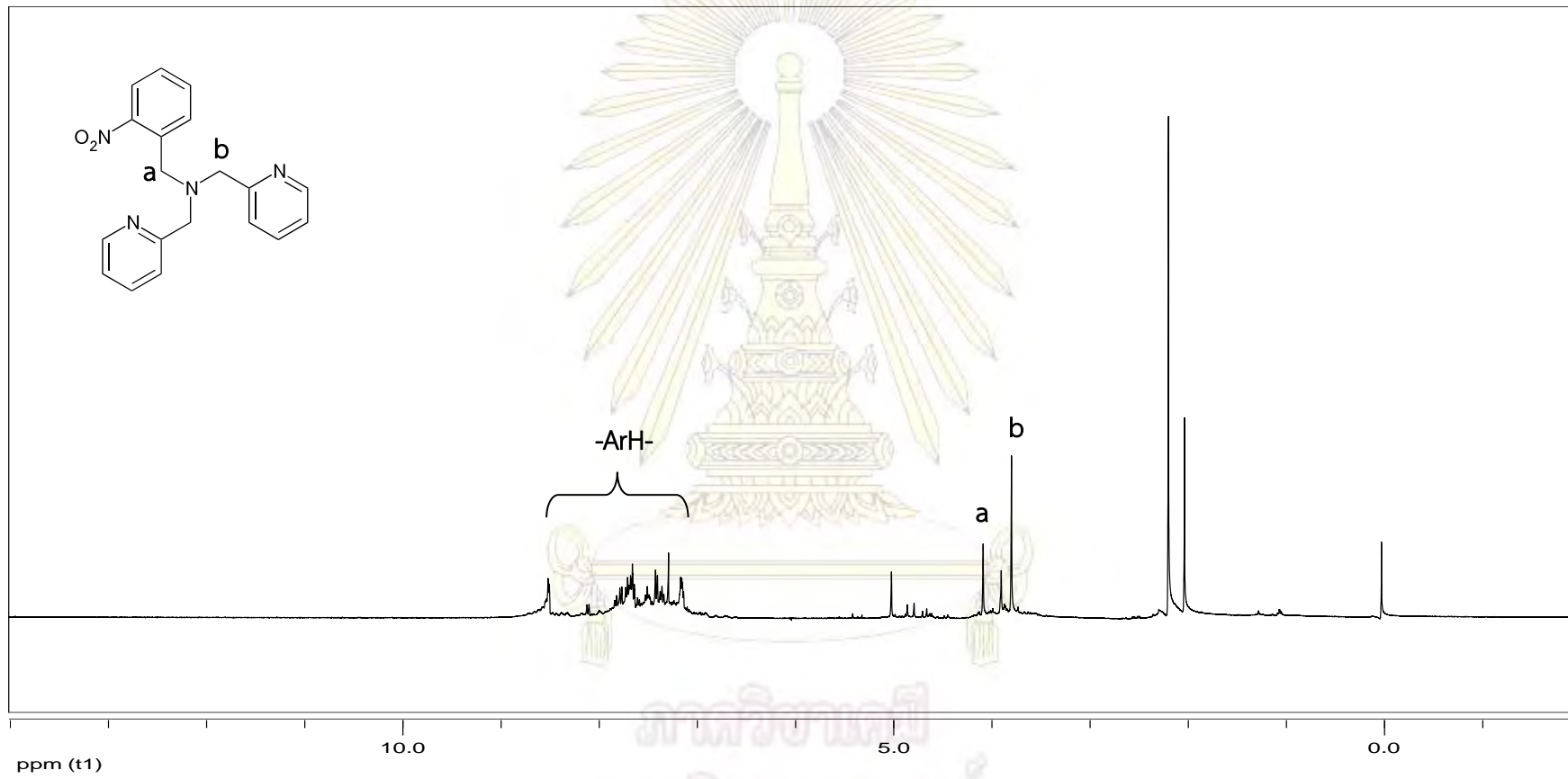
ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



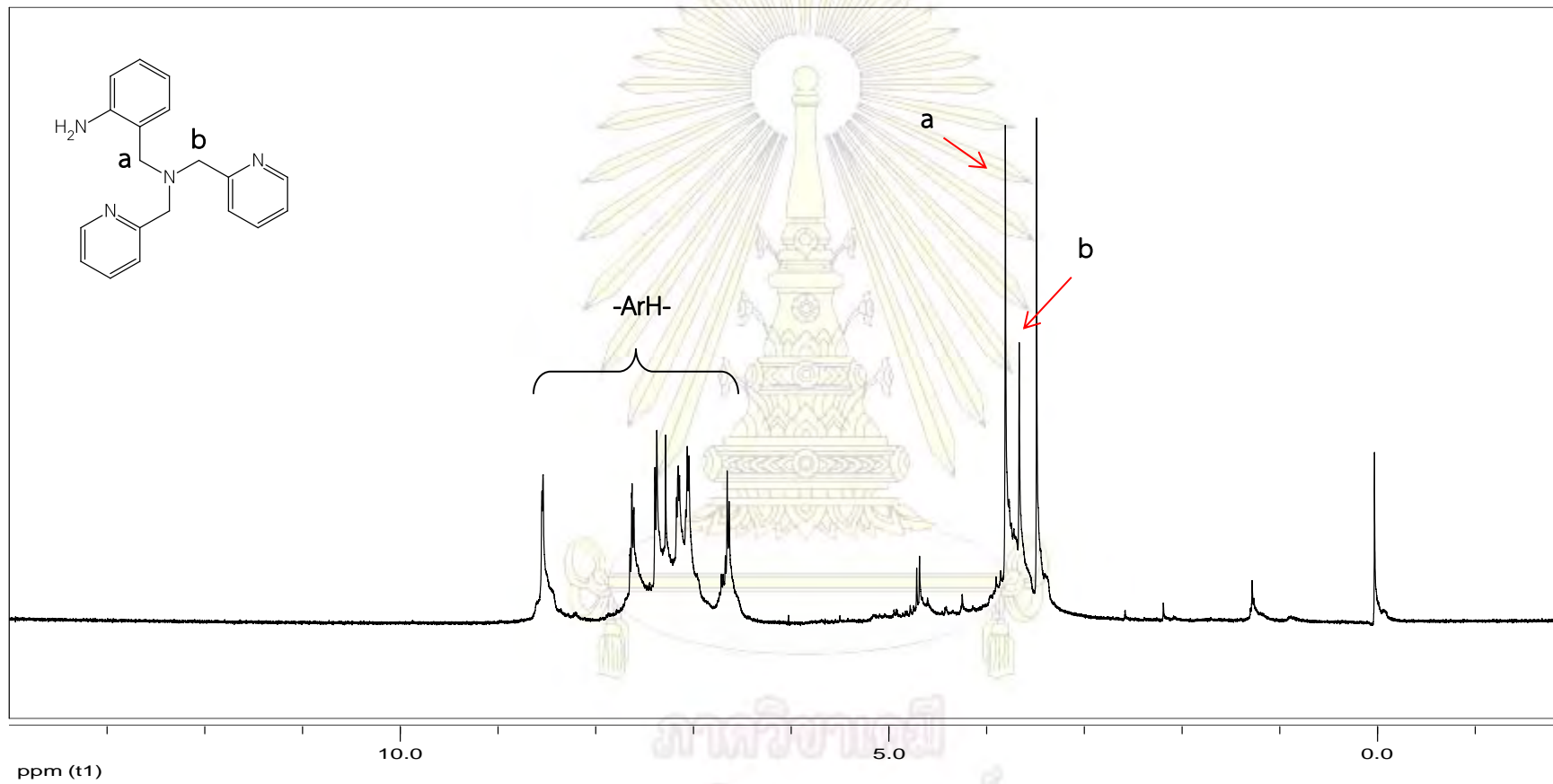
รูปที่ 1 ¹H-NMR สเปกตรัมของสาร (2)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



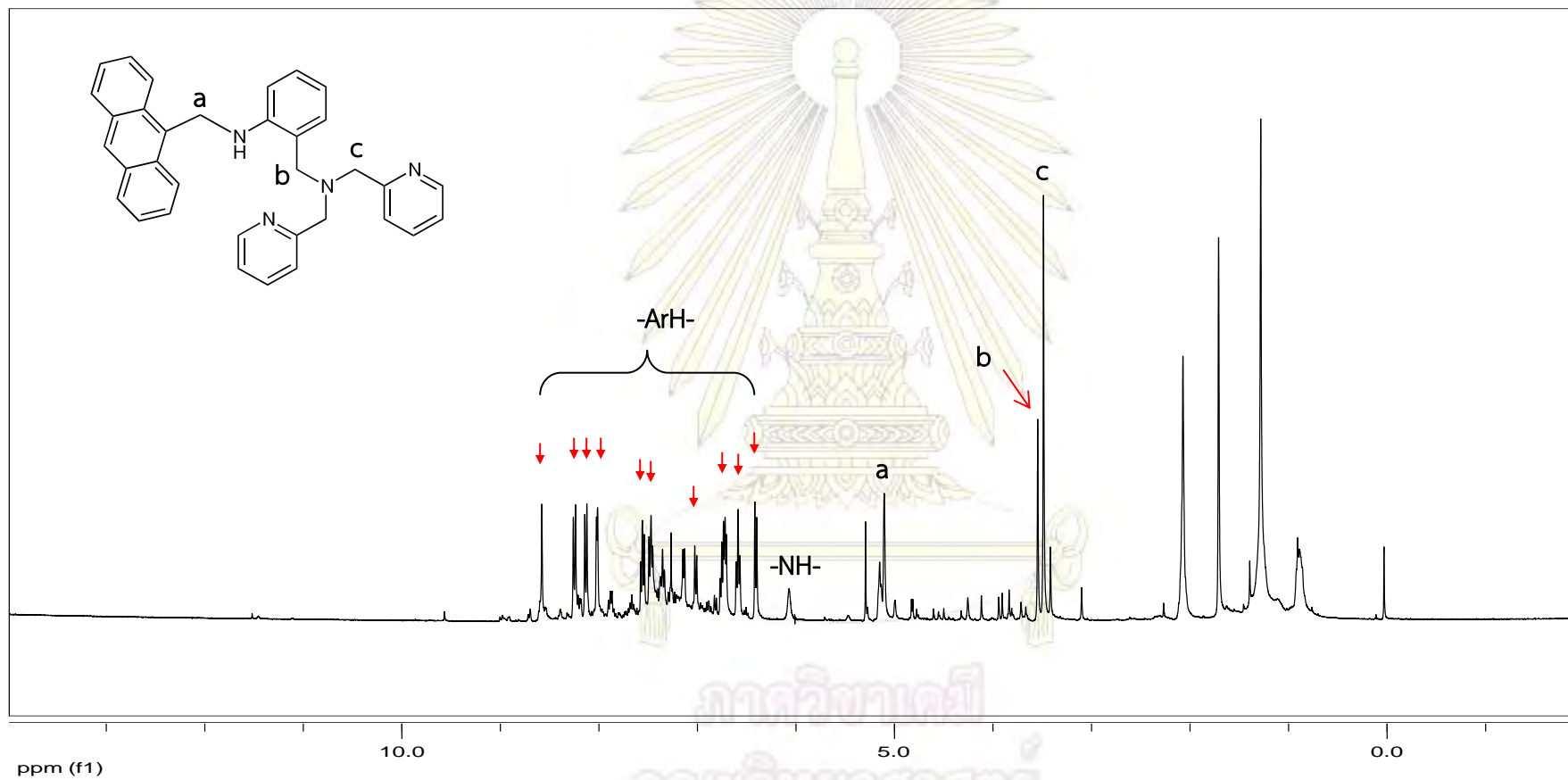
รูปที่ 2 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของสาร (3)

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



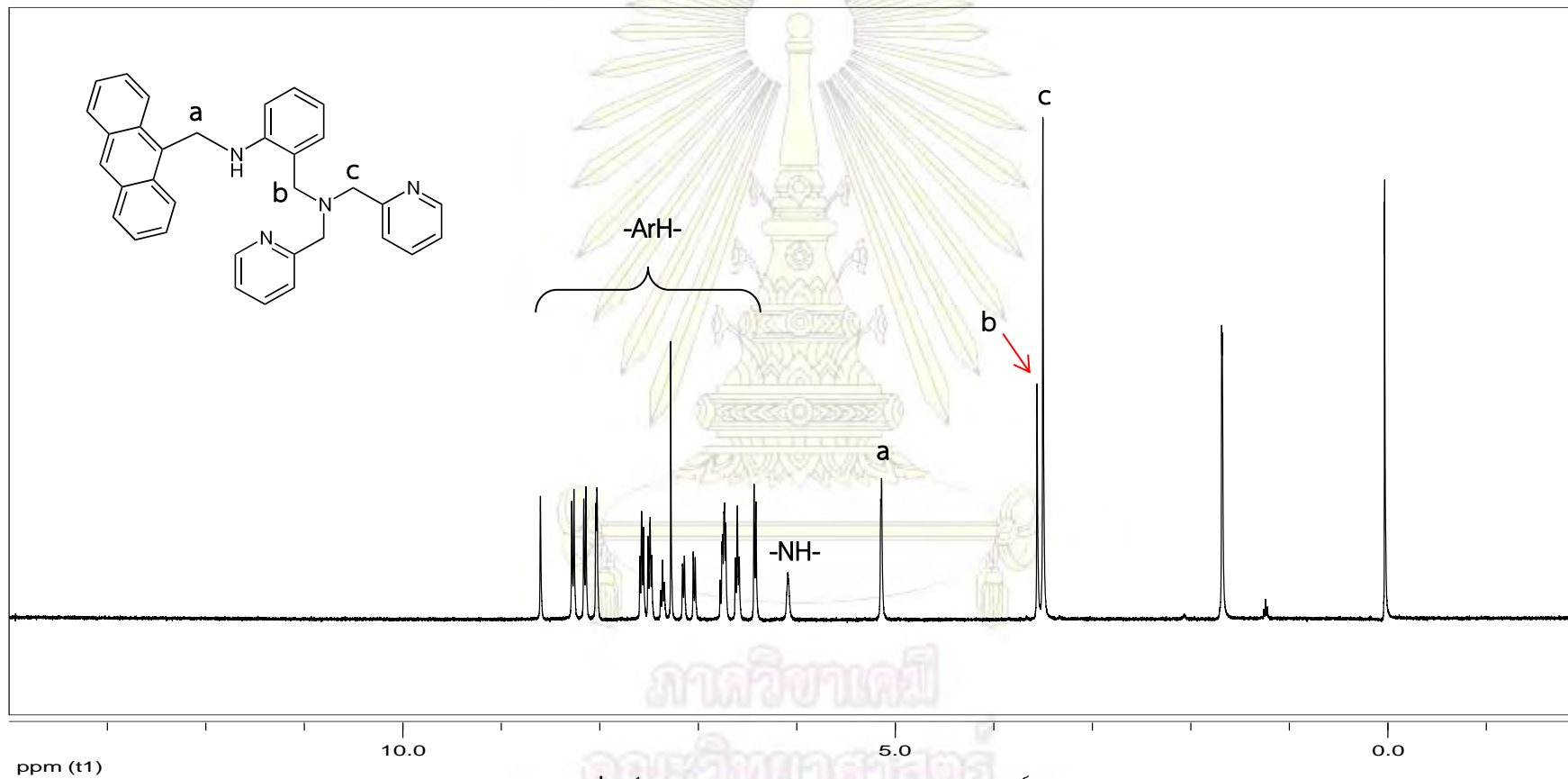
รูปที่ 3 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของสาร (4)

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



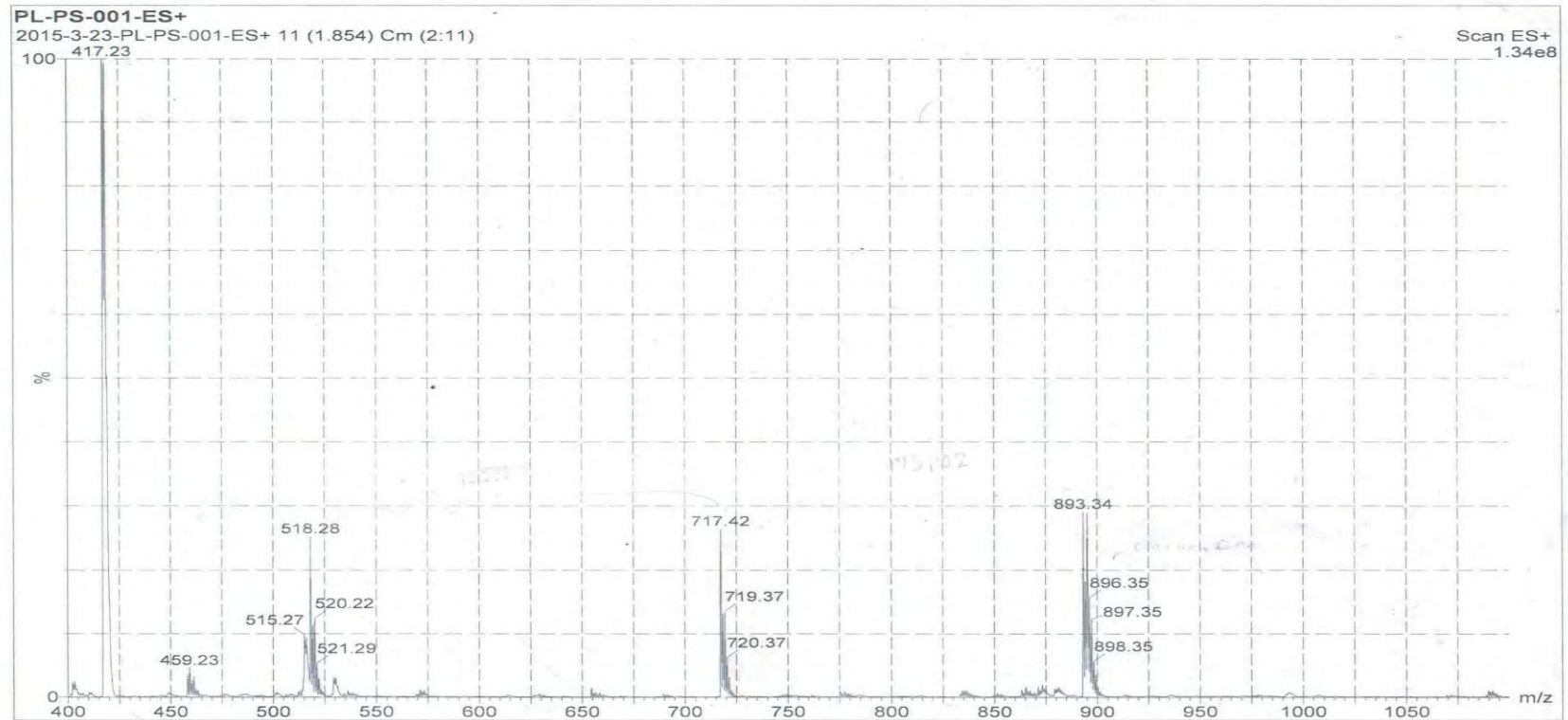
รูปที่ 4 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของสาร L1 (ไม่บริสุทธิ์)

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของสาร L1 (บริสุทธิ์)

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 6 แมสสเปกตรัมของ สารประกอบเชิงซ้อน C2

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวภาสินี แสงภัทรราชย์ เกิดเมื่อวันที่ 9 มิถุนายน พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญแผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนอัสสัมชัญคอนแวนต์ จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2553 และได้เข้าการศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจากจบการศึกษาปริญญาตรี 2/19 ซอยวัดลาดบัวขาว ถนนเจริญกรุง 80 แขวงบางค้อแหลม เขตบางค้อแหลม จังหวัดกรุงเทพมหานคร 10200

นางสาวปิยวรรณ ไพศรีสาร เกิดเมื่อวันที่ 23 เมษายน พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดร้อยเอ็ด สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญแผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสันติราษฎร์วิทยาลัย กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2553 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจากจบการศึกษาปริญญาตรี 28 หมู่ 9 ตำบลจำปาขัน อำเภอสุวรรณภูมิ จังหวัดร้อยเอ็ด 45130



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย