



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การพัฒนาอนุพันธ์ของโลหะ-ซาโลเฟนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า
สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์
Development of Metal-Salophen Derivatives as Electrocatalyst
for the Reduction of Carbon Dioxide

ชื่อนิสิต นางสาวชนิกานต์ ไตมอญ

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การพัฒนาอนุพันธ์ของโลหะ-ซาลอพเพนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า
สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์

Development of Metal-Salophen Derivatives as Electrocatalysts
for the Reduction of Carbon Dioxide

โดย

นางสาวชนิกานต์ โทมมอญ

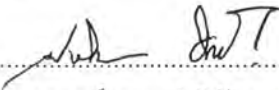
รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2559

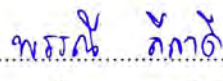
โครงการ การพัฒนาอนุพันธ์ของโลหะ-ซาโลเฟนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับ
 ปฏิกริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์
โดย นางสาวชนิกานต์ โคมอญ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร. ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. พรรณี สีสาดิ)

รายงานนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2560

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การพัฒนาอนุพันธ์ของโลหะ-ซาโลเฟนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า
สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์


ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวชนิกานต์ โตมอญ เลขประจำตัว 5633061723

อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟน และอนุพันธ์ของซาโลเฟนที่มีหมู่เมทิล และหมู่ไนโตร รวมถึงสารประกอบเชิงซ้อนกับคอปเปอร์(II) ได้สำเร็จ ได้พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดด้วย เทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และยูวีวิสิเบิล-สเปกโทรสโกปี ยิ่งไปกว่านั้นได้ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อนทุกชนิดด้วยเทคนิคไซคลิกโวล-แทมเมทรี ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์ที่มีหมู่ไนโตรทั้งลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อนแสดง พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่แตกต่างจากซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนที่ไม่มีหมู่แทนที่ อย่างไรก็ตาม ทั้ง ลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทุกชนิดมีแนวโน้มที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าสำหรับ ปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์



คำสำคัญ: ซาโลเฟน, คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน, ตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้า, รีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์

Project Title Development of metal-salophen derivatives as electrocatalysts
for the reduction of carbon dioxide

Student name Ms. Chanikarn Tomon Student ID 5633061723

Advisor name Dr. Parichatr Vanalabhpatana

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2016

Abstract

In this work, salophen and salophen derivatives containing methyl and nitro moieties as well as their complexes with copper(II) were successfully synthesized. All the obtained products were characterized by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and ultraviolet-visible spectroscopy. Furthermore, the electrochemical properties of all ligands and complexes were studied by means of cyclic voltammetry. The results reveal that the nitro derivatives both ligand and complex show different electrochemical behaviors from the unsubstituted salophen and Cu(II) salophen. Nevertheless, all salophen ligands and complexes have tendencies to be electrocatalysts for carbon dioxide reduction.



Keywords: salophen, copper(II) salophen, electrocatalysts, carbon dioxide reduction

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อการศึกษาและงานวิจัย ตลอดจนช่วยชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่างๆ รวมทั้งตรวจทานและแก้ไขการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา ที่ให้เกียรติเป็นประธานกรรมการสอบ และอาจารย์ ดร. พรรณี สีสาดิ ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการสอบที่ให้คำแนะนำ และคำวิจารณ์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณพี่ๆ ในห้องปฏิบัติการ โดยเฉพาะนางสาวกันทิมา จิตจักร ที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่างๆ ความรู้ที่มีประโยชน์ต่องานวิจัย และคอยสอน ให้กำลังใจ ต่อผู้วิจัยโดยตลอด และนายจิระพงศ์ เหลืองชัยพร ที่ให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ให้ความรู้ รวมถึงการทำงานต่างๆด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และอบรมสั่งสอนมาตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา และขอระลึกถึงกำลังใจจากครอบครัว และเพื่อนๆ ที่คอยสนับสนุนตลอดระยะเวลาการทำโครงการวิจัยนี้



สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ	ค
Abstract	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูป	ณ
สารบัญตาราง.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
1.3 วัตถุประสงค์.....	6
1.4 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	7
1.4.1 การรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂ reduction)	7
1.4.2 สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-ซาเลน และโลหะ-ซาโลเฟน	8
1.4.3 ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry).....	9
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	12
2.1 สารเคมี.....	12
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	13
2.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์.....	13
2.3.1 การสังเคราะห์ <i>N,N'</i> -disalicylidene-1,2-phenylenediamine (salophen).....	13
2.3.2 การสังเคราะห์ <i>N,N'</i> -disalicylidene-3,4-diaminotoluene (methyl-salophen).....	14
2.3.3 การสังเคราะห์ 4-nitro- <i>N,N'</i> -disalicylidene-1,2-phenylenediamine (nitro-salophen)....	14
2.4 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (Cu(II) salophen) และอนุพันธ์	15
2.4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน.....	15
2.4.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน.....	16

2.4.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน.....	17
2.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร.....	17
2.6 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry).....	17
2.6.1 การเตรียมสารละลาย.....	17
2.6.2 การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี.....	18
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	19
3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์.....	19
3.1.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟน (salophen).....	19
3.1.2 การสังเคราะห์ลิแกนด์เมทิล-ซาโลเฟน (methyl-salophen).....	23
3.1.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ไนโตร-ซาโลเฟน (nitro-salophen).....	27
3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (Cu(II) salophen) และอนุพันธ์.....	34
3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน.....	34
3.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน.....	39
3.2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน.....	40
3.3 การทดสอบการดูดกลืนแสงโดยเทคนิค ultraviolet-visible spectroscopy.....	41
3.4 การทดสอบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี.....	43
3.4.1 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารละลาย 0.10 โมลาร์ TBABF ₄ ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)....	43
3.4.2 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	44
3.4.3 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน....	45
3.4.4 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	48
3.4.5 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์เมทิล-ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	49
3.4.6 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของไนโตร-ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	50
3.4.7 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	51
3.4.8 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของ คาร์บอนไดออกไซด์.....	52
3.4.9 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของ คาร์บอนไดออกไซด์.....	53

บทที่ 4 สรุปลงการทดลอง	56
เอกสารอ้างอิง.....	57
ภาคผนวก.....	59
ประวัติผู้วิจัย.....	65



สารบัญรูป

	หน้า	
รูปที่ 1.1	แสดงวิธีการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ.....	2
รูปที่ 1.2	สารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 5 โครงสร้างที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	3
รูปที่ 1.3	แสดง (a) โครงสร้างลิแกนด์ (b) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนนิกเกิล(II) และ (c) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II).....	6
รูปที่ 1.4	แสดงโครงสร้าง (a) ซาเลน และ (b) แสดงโครงสร้างซาโลเฟนลิแกนด์.....	8
รูปที่ 1.5	แสดงหมู่มีนของ Schiff base.....	8
รูปที่ 1.6	แสดงโครงสร้าง (a) คอปเปอร์(II) ซาเลน และ (b) คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน.....	8
รูปที่ 1.7	แสดงรูปแบบการสแกนศักย์ไฟฟ้าของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	9
รูปที่ 1.8	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	10
รูปที่ 1.9	แสดงระบบเซลล์สามขั้ว.....	10
รูปที่ 2.1	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซาโลเฟน.....	13
รูปที่ 2.2	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทิล-ซาโลเฟน.....	14
รูปที่ 2.3	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไนโตร-ซาโลเฟนแบบที่ 1.....	14
รูปที่ 2.4	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไนโตร-ซาโลเฟนแบบที่ 2.....	15
รูปที่ 2.5	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนแบบที่ 1.....	16
รูปที่ 2.6	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนแบบที่ 2.....	16
รูปที่ 2.7	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน.....	16
รูปที่ 2.8	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน.....	17
รูปที่ 3.1	(a) แสดง mass spectrum ของซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง (b) แสดง mass spectrum ของซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (c) แสดง mass spectrum ของซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	20
รูปที่ 3.2	แสดง ¹ H-NMR spectrum ของซาโลเฟน.....	22
รูปที่ 3.3	แสดงกลไกการเกิดซาโลเฟนจากปฏิกิริยาควบแน่น.....	23
รูปที่ 3.4	(a) แสดง mass spectrum ของเมทิล-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง (b) แสดง mass spectrum ของเมทิล-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (c) แสดง mass spectrum ของเมทิล-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	24
รูปที่ 3.5	แสดง ¹ H-NMR spectrum ของเมทิล-ซาโลเฟน.....	26
รูปที่ 3.6	แสดงกลไกการเกิดเรโซแนนซ์ของหมู่เมทิลบนวงอะโรมาติก.....	26
รูปที่ 3.7	(a) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง (b) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (c) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	28
รูปที่ 3.8	แสดง ¹ H-NMR spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟน.....	30

รูปที่ 3.9	(a) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 1 (b) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 2 (c) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 3 (d) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 4.....	33
รูปที่ 3.10	แสดงกลไกการเกิดเรโซแนนซ์ของหมู่นิโตรบนวงอะโรมาติก.....	34
รูปที่ 3.11	แสดง mass spectrum ของ Cu(II) salophen ที่สังเคราะห์แบบที่ 1.....	35
รูปที่ 3.12	แสดงโครงสร้าง trinuclear ของ Cu(II) salophen (23).....	35
รูปที่ 3.13	(a) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 1 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศปกติ (b) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 2 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศปกติ.....	37
รูปที่ 3.14	(a) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 1 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (b) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 2 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	38
รูปที่ 3.15	แสดง mass spectrum ของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน.....	39
รูปที่ 3.16	แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 1 จากการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน.....	40
รูปที่ 3.17	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 โมลาร์ TBABF ₄ ใน DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ).....	43
รูปที่ 3.18	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายซาโลเฟน (เส้นทึบ), เมทิล-ซาโลเฟน (เส้นประแบน) และไนโตร-ซาโลเฟน (เส้นประจุด) 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF ₄ -DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	44
รูปที่ 3.19	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (เส้นทึบ), คอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน (เส้นประแบน) และคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน (เส้นประจุด) 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF ₄ -DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	45
รูปที่ 3.20	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF ₄ -DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง -2.20 โวลต์ (เส้นทึบ) และช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1.5 โวลต์ (เส้นประ).....	46
รูปที่ 3.21	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF ₄ -DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ).....	48

- รูปที่ 3.22 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายเมทิล-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ) 49
- รูปที่ 3.23 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของไนโตร-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)..... 50
- รูปที่ 3.24 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)..... 51
- รูปที่ 3.25 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ) 52
- รูปที่ 3.26 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ) 53



สารบัญตาราง

	หน้า	
ตารางที่ 1.1	แสดงหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งต่างๆบนลิแกนด์ซาเลนและซาโลเฟนและสารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลน และคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน.....	4
ตารางที่ 1.2	แสดงพารามิเตอร์ต่างๆจากการศึกษาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี..	4
ตารางที่ 1.3	แสดง Faradaic efficiency ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ขั้วโลหะที่แตกต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต 0.5 โมลาร์.....	5
ตารางที่ 2.1	แสดงสารเคมี และบริษัทที่ผลิตหรือจัดจำหน่าย.....	12
ตารางที่ 2.2	แสดงเครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	13
ตารางที่ 3.1	แสดง %yield ของซาโลเฟนที่ได้จากการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	19
ตารางที่ 3.2	แสดง %yield ของเมทิล-ซาโลเฟนที่ได้จากการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	23
ตารางที่ 3.3	แสดง %yield ไนโตร-ซาโลเฟนที่ได้จากการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	27
ตารางที่ 3.4	ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ไนโตร-ซาโลเฟน และ %yield ที่ได้.....	30
ตารางที่ 3.5	ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายซาโลเฟน คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์.....	42
ตารางที่ 3.6	แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟน, อนุพันธ์ของซาโลเฟน, คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน ที่ความเข้มข้น 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF ₄ -DMF ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	47
ตารางที่ 3.7	แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟน, อนุพันธ์ของซาโลเฟน, คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน ที่ความเข้มข้น 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF ₄ -DMFภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์.....	54

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

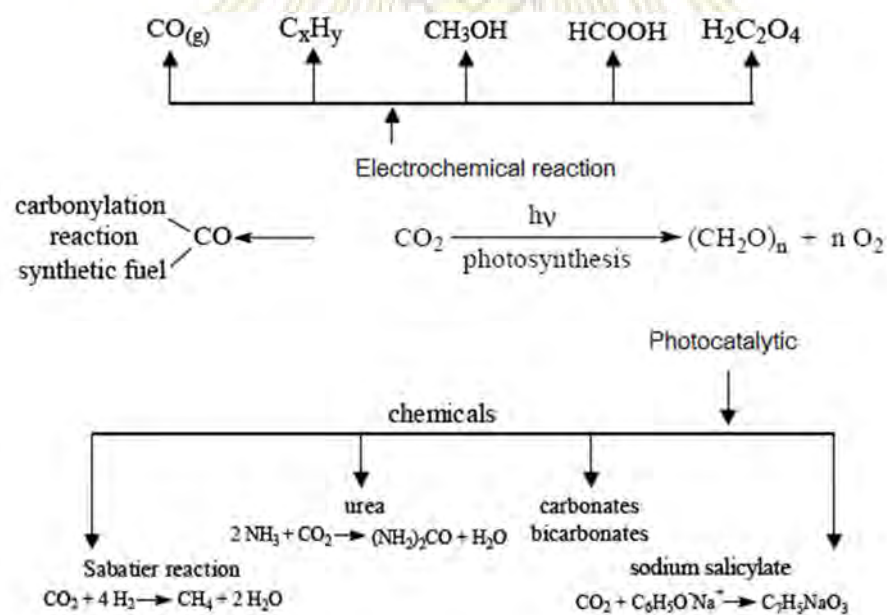
ในปัจจุบัน การเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซเรือนกระจก หนทางหนึ่งที่สามารถลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คือ การรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่นำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ เช่น มีเทน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในโรงงานอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามปัญหาที่สำคัญในปฏิกิริยารีดักชันเชิงไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ คือ การต้องใช้พลังงานไฟฟ้าอย่างมากในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) เนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างเส้นตรงเป็นมุมอ แม้ว่ามีการศึกษาโลหะหลายชนิด เช่น เงิน ทองแดง และโมลิบดีนัม เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และแอลกอฮอล์ โดยเกิดผ่านกระบวนการรีดักชันหลายอิเล็กตรอน (multi-electron reduction) (1) แต่ยังคงพบว่าต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงในการเร่งปฏิกิริยา ต่อมาทีมงานวิจัยของ Meshitsuka และคณะ (2) เป็นงานวิจัยแรกที่ค้นพบว่าสามารถใช้สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชัน (transition metal complex) มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ หลังจากนั้นมียานงานวิจัยที่พบว่าสารประกอบโลหะเชิงซ้อนกับลิแกนด์ (ligand) เช่น ไอรอน(II) พอร์ไฟริน (Fe(II) porphyrin), คอปเปอร์(II) พทาโลไซยานิน (copper(II) phthalocyanine), ซิงค์(II) พทาโลไซยานิน (zinc(II) phthalocyanine) และรูทีเนียม(II) ไบไพริดีน (ruthenium(II) bipyridine) สามารถลดศักย์ไฟฟ้าในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ได้ (3-6) โดยลิแกนด์ส่วนมากที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามักอยู่ในกลุ่ม Schiff base คือ ลิแกนด์ที่มีหมู่อิมิน (imine group) เป็นส่วนประกอบ ซึ่งลิแกนด์กลุ่มที่น่าสนใจคือ กลุ่มซาลีน (salen) เนื่องจากเป็นสารที่สังเคราะห์ได้ไม่ยาก นอกจากนี้ลิแกนด์กลุ่มซาลีนมีทั้งไนโตรเจนและออกซิเจน ซึ่งมีผลในการจับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่าย และช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (7) ในงานวิจัยนี้สนใจลิแกนด์ซาลีน ซึ่งเป็นลิแกนด์กลุ่มซาลีนที่มีวงอะโรมาติก (aromatic ring) เพิ่มขึ้นมา โดยวงอะโรมาติกที่เพิ่มมานั้น ทำให้โครงสร้างซาลีนมีคอนจูเกชันสูงขึ้น จึงมีโครงสร้างที่เสถียรกว่าซาลีน และเมื่อทดสอบปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาลีนเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ (reversible reaction) ซึ่งเป็นลักษณะที่ต้องการของตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าแต่สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาลีนให้ปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) หรือกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible reaction) (8) และได้มีการศึกษาผลของหมู่แทนที่ในซาลีนต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยเนื่องจากงานวิจัยของ Decinti A. และคณะ (9) มีการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาลีนที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกันโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าความสามารถในการดึงหรือให้อิเล็กตรอนของหมู่แทนที่มีผลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาลีน

ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงต้องการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-ซาลีน และอนุพันธ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-ซาลีน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของ

คาร์บอนไดออกไซด์ โดยทดสอบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี และเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-ซาโลเฟนที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบัน มีการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนไดออกไซด์อย่างรวดเร็วซึ่งส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมและชั้นบรรยากาศ โดยคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น 500 ppm จะมีผลทำให้อุณหภูมิโลกเพิ่มขึ้นถึง 0.7-1.5 องศาเซลเซียส ดังนั้นการลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ทั่วโลกให้ความสนใจ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นการลดการใช้และการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ แต่อย่างไรก็ตามมีวิธีที่สามารถลดคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ และยังสามารถเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์มาเป็นสารที่ให้พลังงานหรือเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมได้ เช่น งานวิจัยของ Finn และคณะ (1) พบว่าการทำรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์สามารถให้สารที่มีค่าหลายชนิด ดังเช่น เอทิลีน (ethylene) เมทานอล (methanol) กรดฟอร์มิก (formic acid) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide) โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง (photosynthesis) กระบวนการรีดักชันทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical reduction) และการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic process) ซึ่งแต่ละวิธีนั้นมีวิธีทำการทดลองและผลิตภัณฑ์ที่ได้แตกต่างกัน ดังรูปที่ 1.1

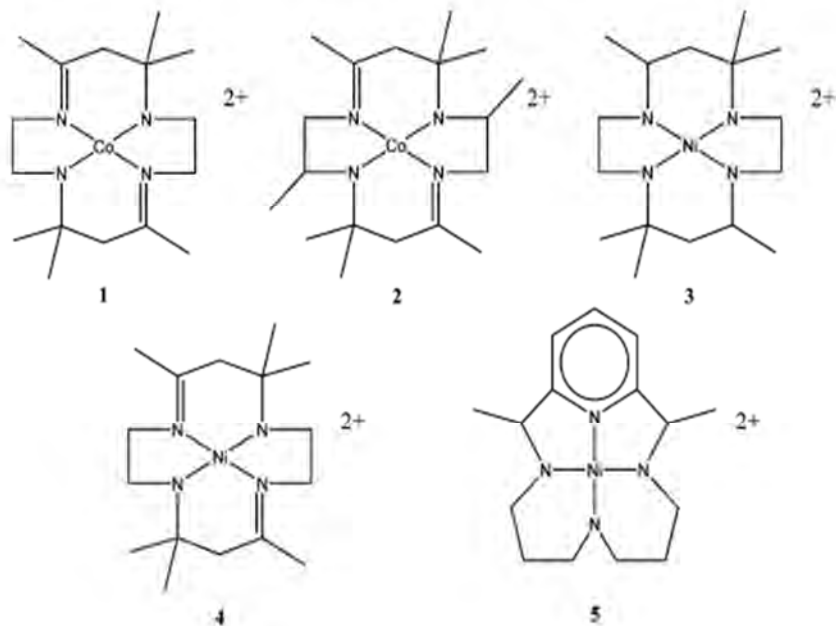


รูปที่ 1.1 แสดงวิธีการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ

ได้มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลานาน เช่น ในปี ค.ศ. 1974 งานวิจัยของ Meshitsuka และคณะ (2) เป็นงานวิจัยแรกที่ค้นพบสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชัน สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโคบอลต์(II) พทาโลไซยานิน (cobalt(II) phthalocyanin) และ

นิกเกิล(II) พทาโลไซยานิน (nickel(II) phthalocyanin) เคลือบบนขั้วแกรไฟต์ และทำการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน พบว่าสามารถรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์และให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดออกซาลิก (oxalic acid)

ต่อมาในปี ค.ศ. 1980 Eisenberg และคณะ (10) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) เตตระเอโซแมโครไซคลิก (cobalt(II) tetra-azomacrocyclic) และนิกเกิล(II) เตตระเอโซแมโครไซคลิก (nickel(II) tetra-azomacrocyclic) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าสารประกอบทั้งสองตัวนี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.3 ถึง -1.6 โวลต์ โดยสารประกอบที่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดคือ สารประกอบโครงสร้างที่ 3 ดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 5 โครงสร้างที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์

งานวิจัยของ Tanaka และคณะ (5) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนไปไพริดีนของโลหะรูทีเนียมในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า $\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CO})_2^{2+}$ และ $\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CO})\text{Cl}^+$ สามารถรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ที่ -1.40 โวลต์ ผ่านกระบวนการรีดักชันสองอิเล็กตรอนได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และกรดฟอร์มิก

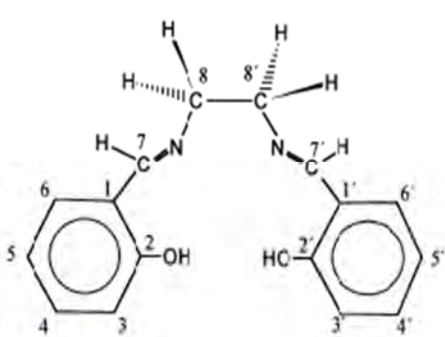
จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่า โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้น จะเป็นสารประกอบลิแกนด์ที่มีหมู่อิมีน หรือเรียกว่า Schiff base ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาลิแกนด์กลุ่มซาเลนเนื่องจากสังเคราะห์ได้ไม่ยาก และยังเป็นลิแกนด์ที่มีทั้งไนโตรเจนและออกซิเจนซึ่งมีผลในการจับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่าย จึงคาดว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี

งานวิจัยของ Decinti A. และคณะ (9) ได้ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาเลนและซาโลเฟนที่มีหมู่แทนที่ต่างกัน และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลน (copper(II) salen) และ คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (copper(II) salophen) ที่มีหมู่แทนที่ๆแตกต่างกัน คือ โบรมีน (-Br), ไนโตร (-NO₂), เมทอกซี

(OCH₃) และไม่มีหมู่แทนที่ ดังแสดงในตารางที่ 1.1 โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +1 ถึง -2.3 โวลต์ ในสารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO)

ตารางที่ 1.1 แสดงหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งต่างๆบนลิแกนด์ซาเลนและซาโลเฟนและสารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลน และคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน

Ligand	Complex	Substituents	
		5,5'	8,8'
<i>Ethylenediamine derivatives</i>			
1	Cu1	OCH ₃	H
2	Cu2	H	H
3	Cu3	Br	H
4	Cu4	NO ₂	H
<i>1,2-Diphenylethylenediamine derivatives</i>			
1R	Cu1R	OCH ₃	(<i>R,R</i>)C ₆ H ₅
1S	Cu1S	OCH ₃	(<i>S,S</i>)C ₆ H ₅
2R		H	(<i>R,R</i>)C ₆ H ₅
2S	Cu2S	H	(<i>S,S</i>)C ₆ H ₅
3R	Cu3R	Br	(<i>R,R</i>)C ₆ H ₅
4R	Cu4R	NO ₂	(<i>R,R</i>)C ₆ H ₅



ตารางที่ 1.2 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆจากการศึกษาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

Ligand	Complex						
	E_{pc} (V)		E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)	i_{pa}/i_{pc}	$\Delta \log \beta$
<i>Ethylenediamine derivatives</i>							
1	-1.97	Cu1	-1.26	-1.19	130	0.50	21.4
2	-1.79	Cu2	-1.23	-1.17	115	0.73	20.9
3	-1.62	Cu3 ^a	-1.14	-1.07	140	0.46	19.4
4	-1.13	Cu4	-0.91	-0.86	111	0.27	15.6
<i>1,2-diphenylethylenediamine derivatives</i>							
1R	-1.87	Cu1R	-1.28	-1.21	113	0.96	21.8
		Cu1S	-1.28	-1.23	100	1.01	21.8
2R	-1.85	Cu2S	-1.22	-1.17	101	0.97	20.9
3R	-1.69	Cu3R	-1.08	-1.05	91	0.80	18.5
4R	-1.13	Cu4R	-0.95	-0.91	94	0.88	16.3
Cu(ClO ₄) ₂ ^b			0.01	0.05	91	0.97	

^a For Cu3, the solvent was DMF.

^b CV parameters of Cu(ClO₄)₂ correspond to the couple Cu(II)/Cu(I). For the couple Cu(I)/Cu⁰ $E_{pc} = -0.57$ V and $E_{1/2} = -0.26$ V.

จากตารางที่ 1.2 ค่าศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกพีค (cathodic peak potential; E_{pc}) จะมีค่าแปรผันตามหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 5,5' เนื่องจาก E_{pc} จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการแตกตัวของ H⁺ จาก phenolic hydroxyl group ถ้ามีหมู่แทนที่แบบดึงอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง 5,5' จะดึงอิเล็กตรอนทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ hydroxyl group มีค่าน้อย H⁺ จึงแตกตัวได้ดีขึ้น ทำให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่าเป็นลบน้อยลง หรือเกิดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนจะให้อิเล็กตรอนแกว่งอะโรมาติกมากขึ้น ทำให้ hydroxyl

group มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก H^+ จึงแตกตัวได้ยากขึ้น และจากค่า i_{pa}/i_{pc} ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนจะมีค่าใกล้เคียง 1 แสดงถึงการเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) หรือกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible reaction) ในขณะที่ i_{pa}/i_{pc} สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลนจะมีค่าน้อยกว่า 1 แสดงถึงการเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจลิแกนด์ซาโลเฟนมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาผลของโลหะต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น งานวิจัยของ Hori และคณะ (11) ศึกษาผลของขั้วโลหะหลายชนิดต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยควบคุมกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ($KHCO_3$) 0.5 โมลาร์ และตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ผลดังตารางที่ 1.3

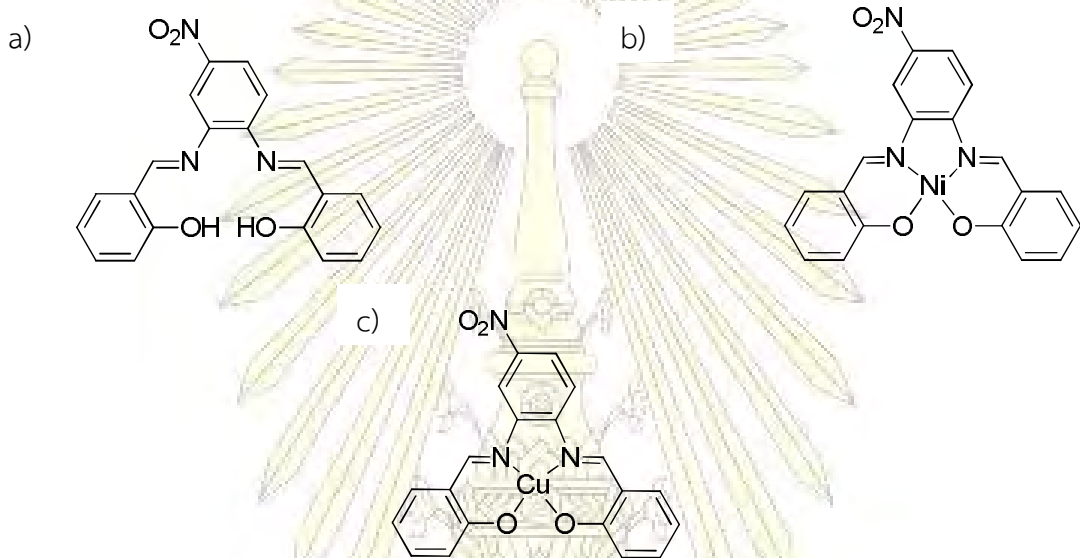
ตารางที่ 1.3 แสดง Faradaic efficiency ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ขั้วโลหะที่แตกต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต 0.5 โมลาร์

Electrode	Potential vs. SHE V	Current density mA cm ⁻²	Faradaic efficiency, %							
			CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH ^a	PrOH ^b	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Pb	-1.63	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	-1.51	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
Tl	-1.60	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
In	-1.55	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.48	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.63	5.0	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Bi ^c	-1.56	1.2	-	-	-	-	-	77	-	-
Au	-1.14	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	-1.37	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	-1.54	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	-1.20	5.0	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	-1.24	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Cu	-1.44	5.0	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5 ^d
Ni	-1.48	5.0	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4 ^e
Fe	-0.91	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	-1.07	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	-1.60	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

จากตารางพบว่า ขั้วโลหะคอปเปอร์หรือทองแดงนั้นเป็นขั้วโลหะที่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์และให้ผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิดมากที่สุด งานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้โลหะคอปเปอร์มาเป็นโลหะอะตอมกลางของตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

งานวิจัยของ Mukherjee และคณะ (12) ได้สังเคราะห์ลิแกนด์ 4-nitro-*N,N'*-disalicylidene-1,2-phenylenediamine หรือเรียกว่า ลิแกนด์ไนโตร-ซาโลเฟน (nitro-salophen; $H_2L^{NO_2}$), สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาโลเฟน (nickel(II) nitro-salophen; $Ni^{II}L^{NO_2}$) และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน (copper(II) nitro-salophen; $Cu^{II}L^{NO_2}$) (โครงสร้างสารที่สังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1.3) หลังจากนั้นนำสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาโลเฟน สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน มาทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous solution; 0.5 M $KHCO_3$) และระบบที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ (non-aqueous solution; DMF) จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการ

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาโลเฟน และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองตัวสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์ ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) 0.1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และได้ผลิตภัณฑ์เป็นอีเทน (ethane), อีทีน (ethene), เอทิลีน (ethylene) และคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน ให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นอีเทนและเอทิลีน ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาโลเฟน ให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้เมื่อเทียบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทั้งสองตัวกับโลหะบริสุทธิ์ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนไนโตร-ซาโลเฟนสามารถลดศักย์ไฟฟ้าในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ลงได้ถึง 25%



รูปที่ 1.3 แสดง (a) โครงสร้างลิแกนด์ (b) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนนิกเกิล(II) และ (c) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาทั้งหมด จึงสนใจศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน, สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ดิงอิลิเกตรอน และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน มาทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และเปรียบเทียบผลของหมู่แทนที่เป็นหมู่ดิงอิลิเกตรอน, หมู่ให้อิเล็กตรอน และไม่มีหมู่แทนที่ ต่อประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์

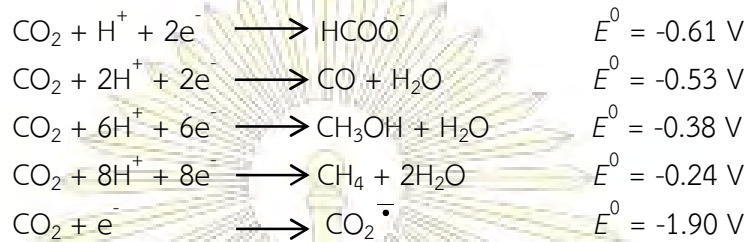
1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อสังเคราะห์อนุพันธ์ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และเปรียบเทียบผลของหมู่แทนที่ต่างๆในวงซาโลเฟนต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

1.4 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 การรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ reduction)

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นโมเลกุลที่มีรูปร่างเป็นเส้นตรง มีออกซิเจนอะตอมทำหน้าที่เหมือนเป็นลิวอิสเบส (Lewis base) และคาร์บอนเป็นหมู่อิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic group) โดยปฏิกิริยาต่างๆของคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดจาก nucleophilic attack ที่ตำแหน่งคาร์บอน ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ส่วนใหญ่มีดังต่อไปนี้ (13)

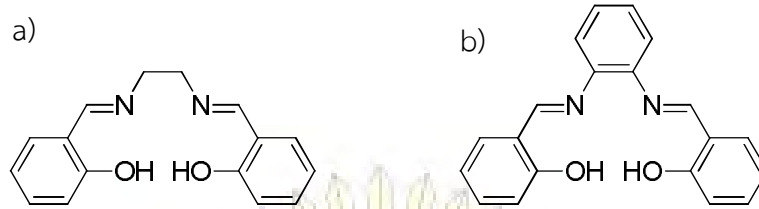


ถ้าพิจารณาทางอุณหพลศาสตร์สำหรับการถ่ายโอน 1 อิเล็กตรอน (one-electron transfer) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการใช้ในการรีดิวซ์ CO₂ ไปเป็น CO₂^{·-} คือ -1.9 โวลต์ ซึ่งเป็นค่าที่เยอะมากเนื่องจากต้องใช้ในการเปลี่ยนโมเลกุลโครงสร้างเส้นตรงที่เสถียรเป็นมุมงอที่เสถียรน้อยกว่า แต่ถ้ามีแหล่งที่ให้โปรตอน (proton source) เช่น กรด หรือ แอลกอฮอล์ เข้ามาช่วยในการเกิดปฏิกิริยา เห็นได้จากสมการที่มี H⁺ ในปฏิกิริยาจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลง นอกจากนี้ยังเกิดรีดักชันได้หลายอิเล็กตรอนและให้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าในทางอุตสาหกรรม เช่น มีเทน (13)

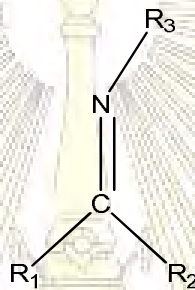
พิจารณาทางจลนศาสตร์ โดยทั่วไปแล้วในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน คือ เปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยามีหลายขั้นตอน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา (electrocatalyst) ซึ่งเป็นตัวกลางในการขนส่งอิเล็กตรอนให้แก่คาร์บอนไดออกไซด์ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ เพื่อช่วยในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยตรง และยังสามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ได้อีกด้วย จึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเป็นหนทางหนึ่งที่สามารถช่วยให้ปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่ายขึ้น (14)

1.4.2 สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-ซาเลน และโลหะ-ซาโลเฟน

ซาโลเฟนลิแกนด์ คือ ลิแกนด์กลุ่มซาเลนที่มีวงอะโรมาติกเพิ่มเข้ามาดังรูปที่ 1.4 โดยซาเลนและซาโลเฟนจัดเป็น Schiff base คือ ลิแกนด์ที่มีหมู่อิมีนเป็นส่วนประกอบดังรูปที่ 1.5

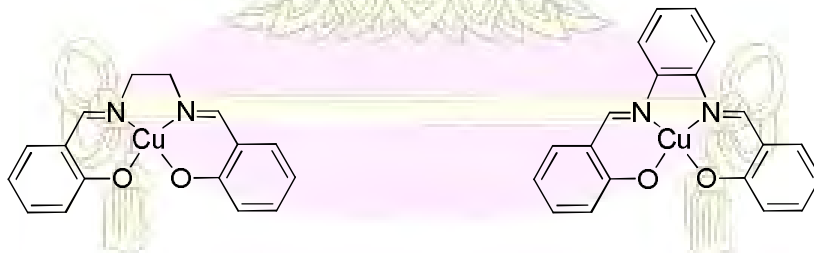


รูปที่ 1.4 แสดงโครงสร้าง (a) ซาเลน และ (b) ซาโลเฟน



รูปที่ 1.5 แสดงหมู่อิมีนของ Schiff base

จากโครงสร้างซาเลน และซาโลเฟนดังแสดงในรูปที่ 1.4a และ 1.4b จะเห็นได้ว่าซาเลน และซาโลเฟนมีทั้ง N และ O ซึ่งถือเป็นอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนทั้งคู่ สามารถเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับโลหะ 4 พันธะ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนและซาโลเฟนขึ้น เช่นตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะคอปเปอร์ ดังรูปที่ 1.6



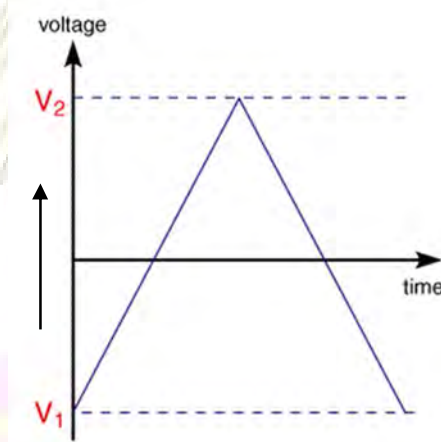
รูปที่ 1.6 แสดงโครงสร้าง (a) คอปเปอร์(II) ซาเลน และ (b) คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน

นอกจากนี้ คอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลนสามารถรับอิเล็กตรอนจากออกซิเจน และให้อิเล็กตรอนแกไนโตรเจนได้ เนื่องจากพันธะระหว่างโลหะกับไนโตรเจนเป็นพันธะคู่ จึงมีออร์บิทัล π^* ว่างทำให้เกิด pi-backbonding ไปยังไนโตรเจน อิเล็กตรอนจึงสามารถเคลื่อนที่ไปทั้งโมเลกุลทำให้โมเลกุลเสถียร (14) ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (ดังรูปที่ 1.6b) มีวงอะโรมาติกเพิ่มมา

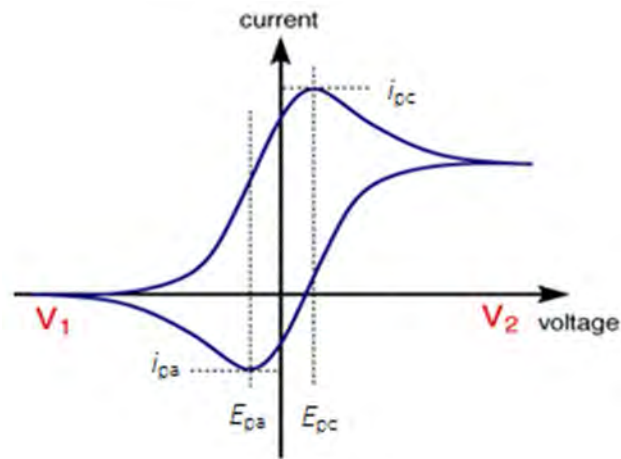
ทำให้โมเลกุลมีคอนจูเกชันสูงขึ้น ทำให้เสถียรมากกว่าสารประกอบโลหะซาเลน นอกจากนี้จากงานวิจัยที่ผ่านมา (9) เมื่อนำสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนไปทดสอบทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีจะเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) ซึ่งเป็นสมบัติที่ดีของการเป็นตั้งเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า แต่สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนจะเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) หรือกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible reaction) งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาลิแกนด์ซาโลเฟน

1.4.3 ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry)

ไซคลิกโวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าพื้นฐานที่นิยมใช้เป็นอย่างมากเนื่องจากทำได้ง่ายสามารถบอกลักษณะของปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้ว่าเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible reaction) หรือปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) หลักการของเทคนิคนี้ คือ สแกนศักย์ไฟฟ้าทั้งสองทิศทางคือ ททางรีดักชัน (reduction) และทางออกซิเดชัน (oxidation) (ดังรูปที่ 1.7) แล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่ได้และนำมาสร้างเป็นกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้า เรียกว่า ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram) ดังรูปที่ 1.8 โดยสแกนไปทางลบจะให้ค่ากระแสไฟฟ้าแคโทดิก (cathodic current; i_{pc}) และเมื่อสแกนไปทางบวกจะให้ค่ากระแสไฟฟ้าแอนอดิก (anodic current; i_{pa}) ศักย์ไฟฟ้าที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าแคโทดิกสูงสุด คือ ศักย์ไฟฟ้าพีคแคโทดิก (cathodic peak potential; E_{pc}) และศักย์ไฟฟ้าที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าแอนอดิกสูงสุด คือ ศักย์ไฟฟ้าพีคแอนอดิก (anodic peak potential; E_{pa}) (15-16)



รูปที่ 1.7 แสดงรูปแบบการสแกนศักย์ไฟฟ้าของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี



รูปที่ 1.8 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะใช้เซลล์ไฟฟ้าที่ประกอบด้วย 3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ดังรูปที่ 1.9 ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่แตกต่างกัน ดังนี้



รูปที่ 1.9 แสดงระบบเซลล์สามขั้ว

1.4.3.1 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode)

เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารที่สนใจ คุณสมบัติที่สำคัญของขั้วไฟฟ้าใช้งาน คือ ต้องมีผิวหน้าขั้วขนาดเล็ก เพื่อให้สัมผัสสารได้น้อย ทำให้ใช้สารปริมาณน้อยและเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานต้องสามารถตอบสนองได้เร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ให้สัญญาณรบกวนต่ำ และสามารถวัดซ้ำได้ โดยทั่วไป

มักใช้เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลตินัม ทอง หรือ กลาสซีคาร์บอน เป็นต้น เนื่องจากมีช่วงการวิเคราะห์กว้าง นำไฟฟ้าได้ดี ราคาไม่แพง หาซื้อได้ง่าย และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม (17-18)

1.4.3.2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าแน่นอนที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ไม่แปรผันตามกระแสไฟฟ้าในวงจร และไม่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารตัวอย่าง มีความเสถียรไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน หรือเปลี่ยนอุณหภูมิ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้มีหลายชนิด เช่น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (standard hydrogen electrode; SHE), ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล (saturated calomel electrode; SCE) และ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver/silver chloride electrode; Ag/AgCl) (17)

1.4.3.3 ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode)

ขั้วไฟฟ้าช่วยมีหน้าที่ช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแสไฟฟ้า เพื่อให้กระแสไฟฟ้าครบวงจร โดยขั้วไฟฟ้านี้ควรมีพื้นที่ผิวมากๆ เพื่อให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี นิยมใช้ขดลวดแพลตินัม หรือแท่งแกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (18)



บทที่ 2

วิธีการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ การเตรียมสารเคมี วิธีการสังเคราะห์ การตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ และการตรวจวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในงานวิจัยนี้

2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงสารเคมี และบริษัทที่ผลิตหรือจัดจำหน่าย

สารเคมี	บริษัท
1. dimethylformamide (DMF)	RCI Labscan
2. dimethylsulfoxide (DMSO)	RCI Labscan
3. sodium hydroxide	Sigma- Aldrich
4. methanol (MeOH)	Merck
5. ethanol (EtOH)	Merck
6. acetone	RCI Labscan
7. tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF ₄)	Tokyo Chemical Industry
8. o-phenylenediamine	Sigma-Aldrich
9. 4-nitro-o-phenylenediamine	Sigma-Aldrich
10. 3,4-diaminotoluene	Sigma-Aldrich
11. salicylaldehyde	Sigma-Aldrich
12. 2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde	Sigma-Aldrich
13. copper(II) acetate (Cu(II) acetate) monohydrate	Sigma-Aldrich
14. ultra-high purity (UHP) nitrogen	Linde
15. ultra-high purity (UHP) carbon dioxide	Labgaz

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 2.2

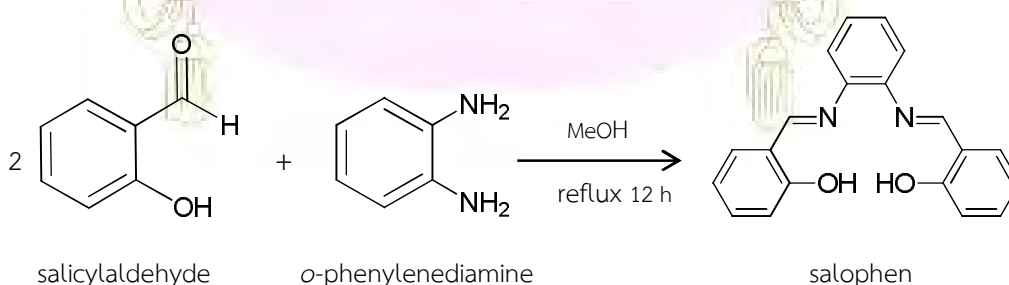
ตารางที่ 2.2 แสดงเครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือ และอุปกรณ์การวิเคราะห์	บริษัท
1. matrix-assisted laser desorption ionization/time-of-flight mass spectrometer (MALDI-TOF spectrometer)	Bruker
2. nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR spectrometer)	Bruker
3. ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis spectrophotometer), HP 8453	Agilent
4. potentiostat/galvanostat	Metrohm Autolab
5. glassy carbon electrode	BAS
6. silver/silver ion (Ag/Ag^+) electrode	สร้างขึ้นเองใน lab

2.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์

2.3.1 การสังเคราะห์ *N,N'*-disalicylidene-1,2-phenylenediamine (salophen)

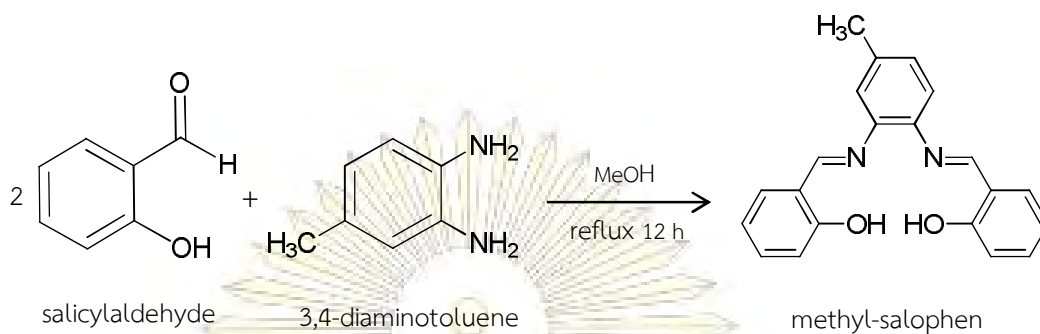
เตรียม salophen (19) โดยนำ salicylaldehyde และ *o*-phenylenediamine ในอัตราส่วนโมล 2:1 ละลายใน MeOH แล้วตั้งปฏิกิริยาข้ามคืน หรือ 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จนได้ตะกอน กรองตะกอนโดยใช้เครื่องดูดอากาศ ล้างตะกอน และตกผลึก (recrystallization) ก่อนนำสารที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.1 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซาโลเฟน

2.3.2 การสังเคราะห์ *N,N'*-disalicylidene-3,4-diaminotoluene (methyl-salophen)

อ้างอิงจากการสังเคราะห์ลิแกนด์ซาลิโอฟีนใน 2.3.1 นำ salicylaldehyde และนำ 3,4-diaminotoluene ในอัตราส่วนโมล 2:1 ละลายใน MeOH แล้วตั้งปฏิกิริยาข้ามคืน หรือ 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จนได้ตะกอน กรองตะกอนโดยใช้เครื่องดูดอากาศ ล้างตะกอน และตกผลึกก่อนนำสารที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

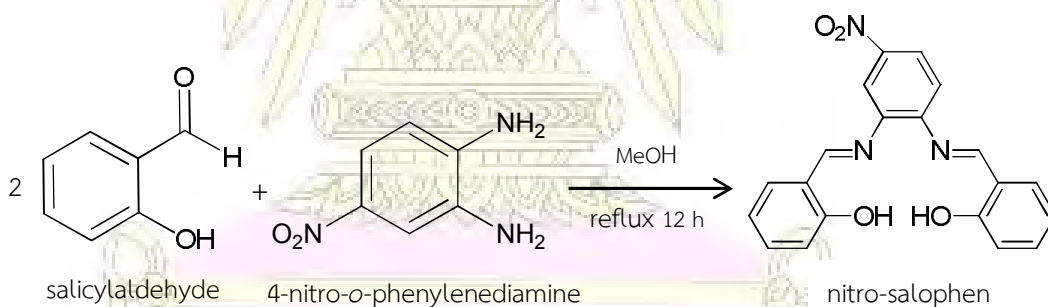


รูปที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทิล-ซาลิโอฟีน

2.3.3 การสังเคราะห์ 4-nitro-*N,N'*-disalicylidene-1,2-phenylenediamine (nitro-salophen)

2.3.3.1 การสังเคราะห์แบบที่ 1

อ้างอิงจากการสังเคราะห์ลิแกนด์ซาลิโอฟีนใน 2.3.1 นำ salicylaldehyde และนำ 4-nitro-*o*-phenylenediamine ในอัตราส่วนโมล 2:1 ละลายใน MeOH แล้วตั้งปฏิกิริยาข้ามคืน หรือ 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จนได้ตะกอน กรองตะกอนโดยใช้เครื่องดูดอากาศ ล้างตะกอน และตกผลึกก่อนนำสารที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป



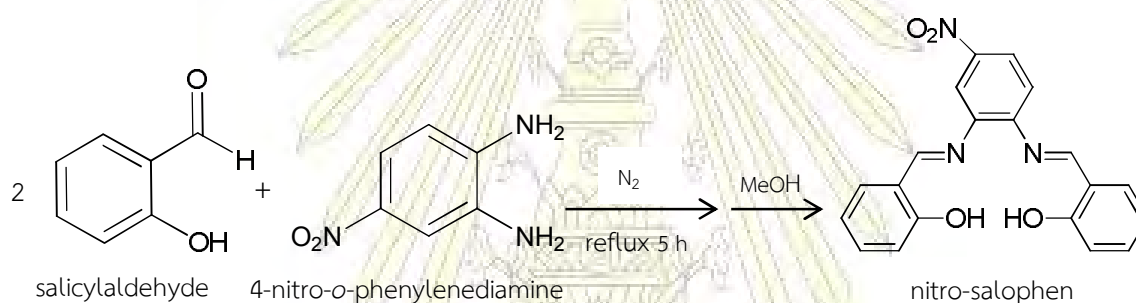
รูปที่ 2.3 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไนโตร-ซาลิโอฟีนแบบที่ 1

2.3.3.2 การสังเคราะห์แบบที่ 2

การสังเคราะห์แบบที่ 2 ดัดแปลงจากเอกสารอ้างอิง (20) โดยนำ 4-nitro-*o*-phenylenediamine ละลายใน salicylaldehyde ที่ทำหน้าที่เป็นทั้งสารตั้งต้น และตัวทำละลาย ตั้งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่างๆ (ตัวแปรที่ 1, ตารางที่ 2.3) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะเกิดตะกอนบางส่วน แล้วเติม MeOH และตั้งปฏิกิริยาต่อเป็นเวลาต่างๆ (ตัวแปรที่ 2, ตารางที่ 2.3) หลังจากนั้นกรองผลึกที่ได้ ล้างตะกอน และตกผลึกก่อนนำสารที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 2.3 แสดงภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบที่ 2

ภาวะ	อุณหภูมิ (ตัวแปรที่ 1)	เวลาที่ตั้งปฏิกิริยา (ตัวแปรที่ 2)
1	อุณหภูมิห้อง	1 ชั่วโมง
2	อุณหภูมิห้อง	12 ชั่วโมง (ข้ามคืน)
3	40 องศาเซลเซียส	1 ชั่วโมง
4	40 องศาเซลเซียส	12 ชั่วโมง (ข้ามคืน)



รูปที่ 2.4 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไนโตร-ซาลอเฟนแบบที่ 2

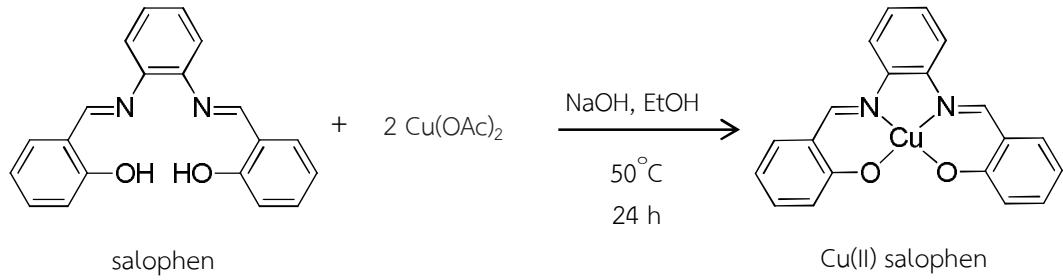
2.4 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาลอเฟน (Cu(II) salophen) และอนุพันธ์

2.4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาลอเฟน

ในงานวิจัยมีการสังเคราะห์ 2 วิธี ดังนี้

2.4.1.1 การสังเคราะห์แบบที่ 1

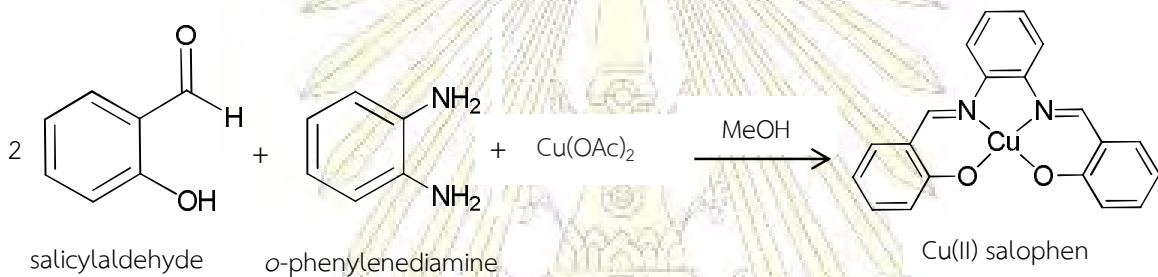
จากข้อมูลของงานวิจัยที่ผ่านมา (21, 22) นำ Cu(II) acetate monohydrate ละลายใน EtOH และนำซาลอเฟนที่สังเคราะห์ได้ละลายใน EtOH ผสมกับ NaOH 0.5 M อัตราส่วนโดยโมลของ คอปเปอร์ : ซาลอเฟน เท่ากับ 2:1 หลังจากนั้นนำสารละลาย Cu(II) acetate และสารละลายซาลอเฟนผสมกันและตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จะได้ตะกอน ล้างตะกอน และตกผลึกก่อนนำสารไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.5 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนแบบที่ 1

2.4.1.2 การสังเคราะห์แบบที่ 2

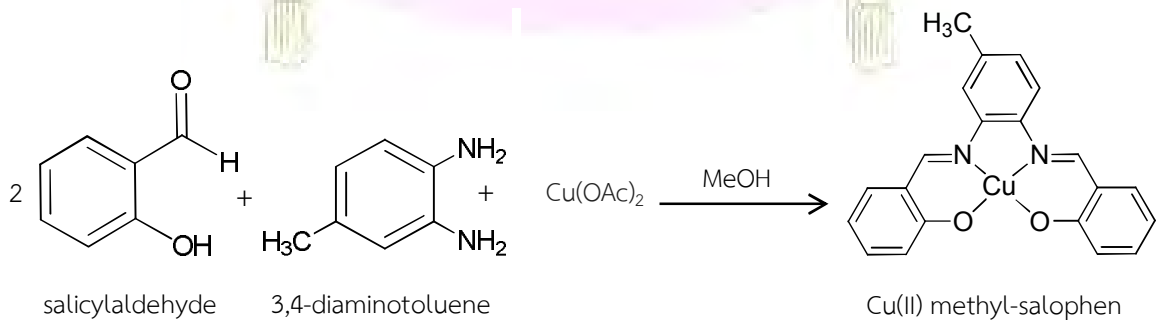
นำ *o*-phenylenediamine ผสม salicylaldehyde และ Cu(II) acetate monohydrate ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2:1 โดยใช้ MeOH เป็นตัวทำละลาย ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้บรรยากาศปกติ (23) และบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะเกิดตะกอนบางส่วน กรองตะกอน และนำส่วนสารละลาย ตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึก 3-4 วัน จะตกผลึกออกมา (ผลึกรอบที่ 1) กรองเก็บผลึก และตั้งส่วนสารละลายที่เหลือให้ตกผลึกอีก 3-4 วัน (ผลึกรอบที่ 2) เก็บผลึกที่เหลือก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.6 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนแบบที่ 2

2.4.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน

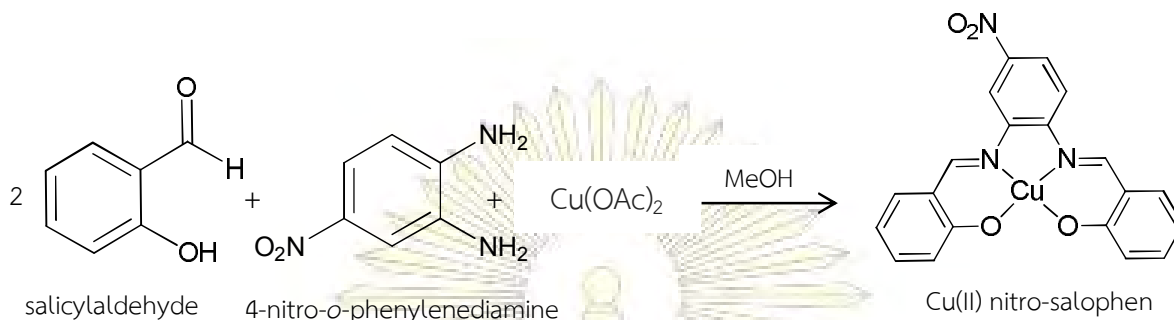
อ้างอิงจากการสังเคราะห์ในหัวข้อ 2.4.1.2 โดยใช้สารตั้งต้นเป็น 3,4-diaminotoluene, salicylaldehyde และ Cu(II) acetate monohydrate ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2:1 ใช้ MeOH เป็นตัวทำละลายตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมงจะได้ตะกอนบางส่วนกรองตะกอนออก แล้วนำส่วนสารละลายไปตั้งให้ตกผลึก 3-4 วัน จะตกผลึกออกมา (ผลึกรอบที่ 1) กรองเก็บผลึก และตั้งส่วนสารละลายให้ตกผลึกอีก 3-4 วัน (ผลึกรอบที่ 2) เก็บผลึกที่เหลือก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.7 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน

2.4.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลิโอฟีน

อ้างอิงจาก 2.4.1.2 โดยใช้สารตั้งต้นเป็น 4-nitro-*o*-phenylenediamine, salicylaldehyde และ Cu(II) acetate monohydrate ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2:1 ใช้ MeOH เป็นตัวทำละลายตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง จะได้ตะกอนบางส่วนกรองตะกอนออก แล้วนำส่วนสารละลายไปตั้งให้ตกผลึก 3-4 วัน จะตกผลึกออกมา (ผลึกรอบที่ 1) กรองเก็บผลึก และตั้งส่วนสารละลายให้ตกผลึกอีก 3-4 วัน (ผลึกรอบที่ 2) เก็บผลึกที่เหลือ ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.8 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลิโอฟีน

2.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร

ทดสอบสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค matrix-assisted laser desorption ionization/time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry โดยใช้เมทริกซ์ (matrix) เป็นไดทานอล (dithanol)

ทดสอบการดูดกลืนแสงของสารด้วยเทคนิค ultraviolet-visible spectroscopy ด้วยเครื่อง Hewlett-Packard 8453 spectrophotometer เซลล์ควอตซ์ขนาด 1 เซนติเมตร วิเคราะห์ที่ความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร โดยมี DMF เป็นตัวทำละลาย

ทดสอบสารโดย ^1H -nuclear magnetic resonance spectroscopy สำหรับลิแกนด์ซาลิโอฟีน และอนุพันธ์ ด้วยเครื่อง Bruker NMR spectrometer และ Varian Mercury-400 วัดที่ความถี่ 400 MHz ใช้ตัวทำละลายเป็นดิิวเทอเรตคลอโรฟอร์ม (deuterated CDCl_3)

2.6 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry)

2.6.1 การเตรียมสารละลาย

2.6.1.1 สารละลาย tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF_4) 0.1 โมลาร์ ใน DMF

นำ TBABF_4 3.2927 กรัม ละลายใน DMF 100 มิลลิลิตร เพื่อใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์พื้นหลัง

2.6.1.2 สารละลายตัวอย่าง

นำซาลิโอฟีนปริมาณที่คำนวณได้มาละลายในสารละลาย 0.10 โมลาร์ $\text{TBABF}_4/\text{DMF}$ จาก 2.6.1.1 จะได้สารละลายซาลิโอฟีน

นำคอปเปอร์(II) ซาลิโอฟีนปริมาณที่คำนวณได้มาละลายในสารละลาย 0.10 โมลาร์ $\text{TBABF}_4/\text{DMF}$ จาก 2.6.1.1 จะได้สารละลายคอปเปอร์(II) ซาลิโอฟีน

2.6.2 การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

ใช้เซลล์ 3 ขั้ว คือ ขั้วกลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์ไอออน (Ag/Ag^+) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และลวดแพลทินัม (Pt wire) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) ใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (mV/s) ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง -2.2 ถึง -0.5 โวลต์ โดยศึกษาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์



บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์

3.1.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟน (salophen)

สังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนได้จากปฏิกิริยาควบน้ำ (condensation reaction) ระหว่าง salicylaldehyde และ *o*-phenylenediamine (21) ในอัตราส่วนโดยโมล 2:1 โดยมี MeOH เป็นตัวทำละลาย และตั้งรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส เกิดตะกอนสีเหลืองส้มขึ้นทั้งสามอุณหภูมิ เมื่อทดสอบด้วยทินแลร์โครมาโตกราฟี (thin-layer chromatography, TLC) พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว และไม่มีสารตั้งต้นเหลือแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ทั้งสามอุณหภูมิต่างๆ ไปตกผลึก ได้ผลึกรูปเข็มสีส้ม โดยได้ร้อยละของผลผลิต (%yield) ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดง %yield ของซาโลเฟนที่ได้จากการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ	%yield (%)
อุณหภูมิห้อง	90.15
40 องศาเซลเซียส	93.19
60 องศาเซลเซียส	91.33

โดยสามารถคำนวณ %yield ได้จากสมการ

$$\text{ร้อยละของผลผลิต (\%)} = \frac{\text{ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกผลึก (โมล)}}{\text{สารตั้งต้น (โมล)}} \times 100$$

เช่น การคำนวณร้อยละของผลผลิตที่อุณหภูมิห้อง เมื่อโมลผลิตภัณฑ์หลังตกผลึกเท่ากับ 4.5 มิลลิโมลาร์ และโมลของ *o*-phenylenediamine เริ่มต้นเท่ากับ 5 มิลลิโมลาร์ เมื่อคิดร้อยละของผลผลิตจะได้ 90.15%

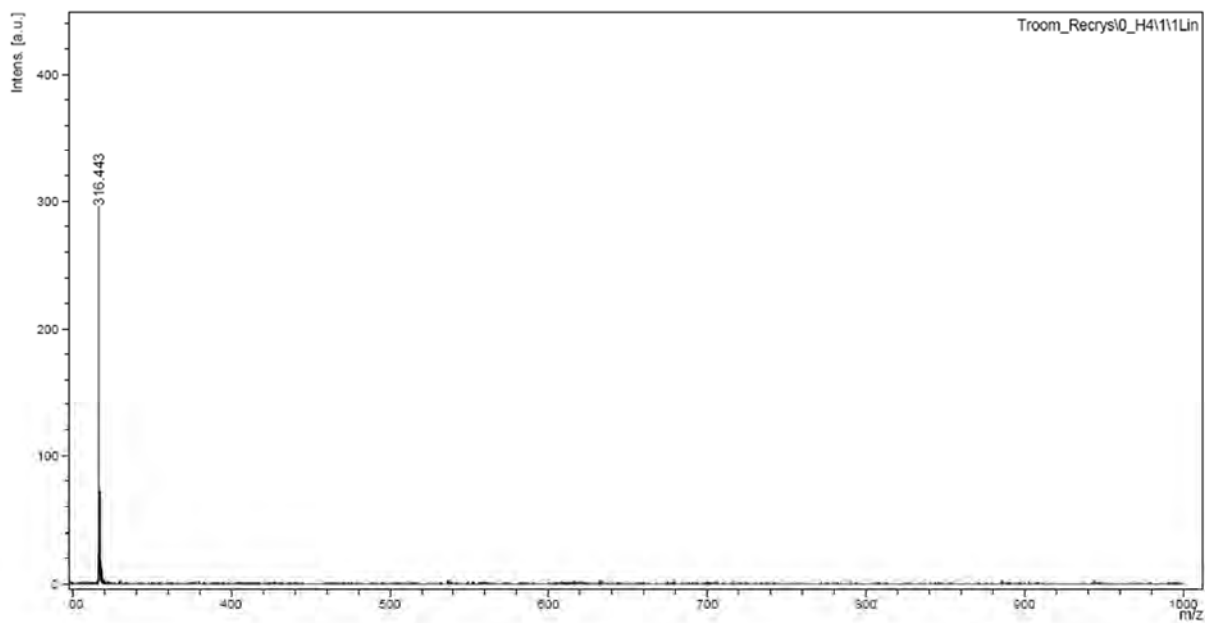
นำผลึกที่ได้ไปทดสอบเอกลักษณ์ (characterization) ด้วยเทคนิค mass spectrometry ได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.1a, 3.1b และ 3.1c สำหรับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า base peak มี m/z 316.443, 316.437 และ 316.426 ($[M]^+$; $M = C_{20}H_{16}N_2O_2$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 316.35 ที่ได้จากการคำนวณมวลโมเลกุลของซาโลเฟน ($C_{20}H_{16}N_2O_2$) จึงสามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์คือ ซาโลเฟน นอกจากนี้จาก mass spectrum จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิห้อง จะมีพีค 316.443 ขึ้นเพียงพีคเดียว แสดงว่าได้ผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวและเป็นสารบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ปรากฏพีค m/z 316.437 และ พีค m/z 338.529 เล็กน้อย ซึ่งน่าจะเป็นพีค $M+23[Na]$ และที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะปรากฏพีค m/z 685.981 $2[M]+53$ แสดงว่าการตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิสูง อาจทำให้เกิดการจับตัวเป็นโมเลกุลคู่ (dimer) ได้

(a)

D:\DATA\Jirapongip aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst0_H61

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2

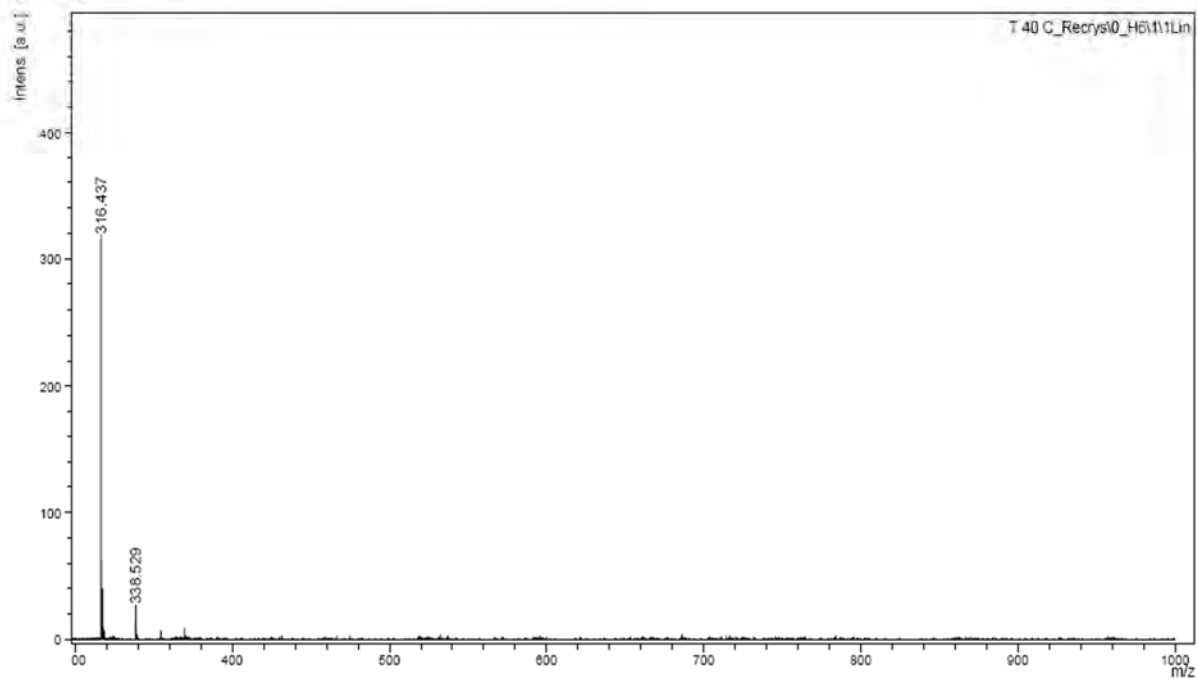


(b)

D:\DATA\Jirapongip aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst0_H61

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2

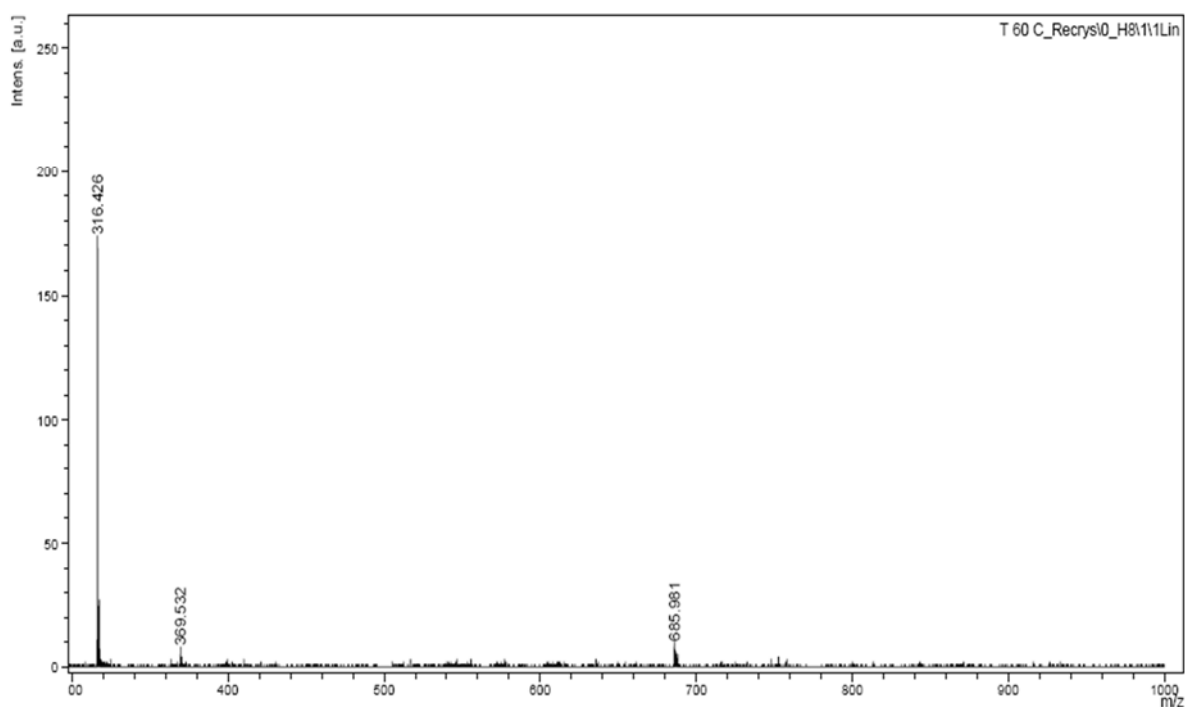


(c)

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst\0_H61

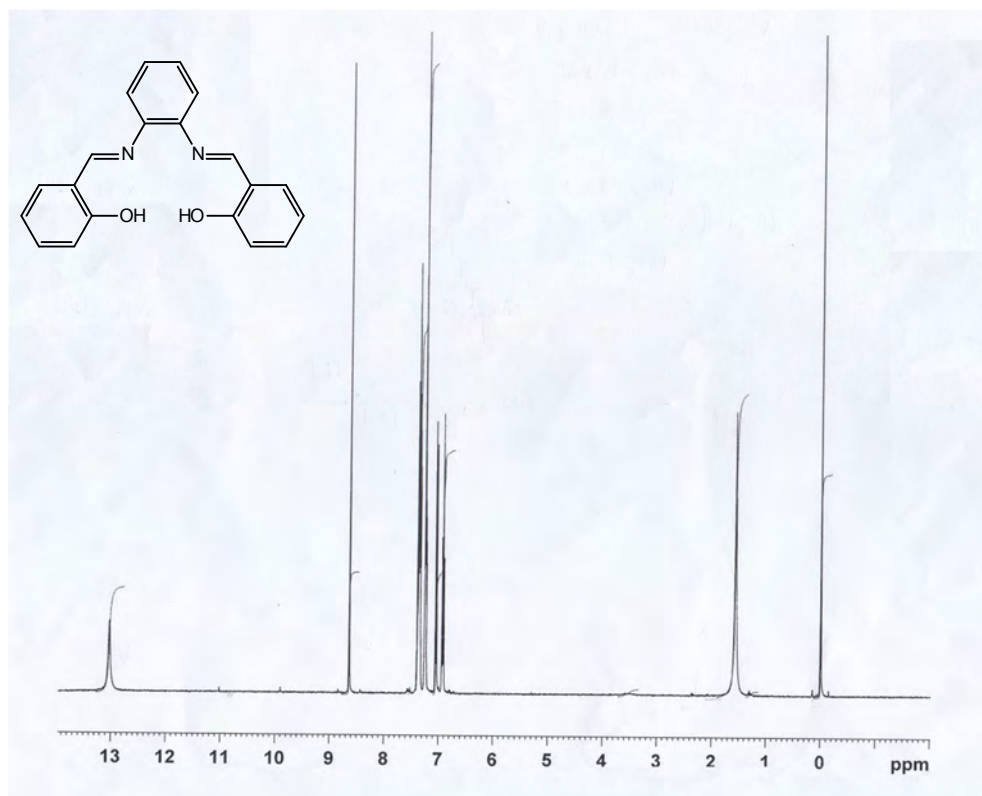
Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2



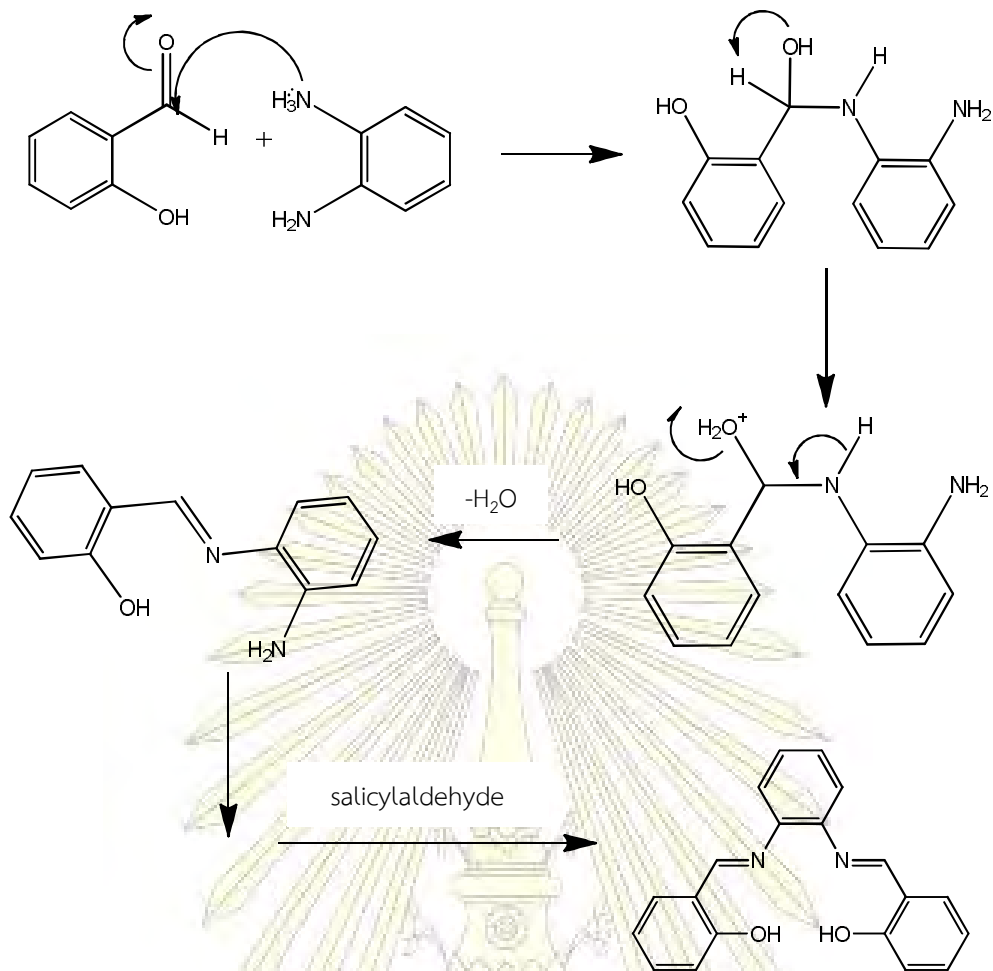
- รูปที่ 3.1 (a) แสดง mass spectrum ของซาลอเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง
 (b) แสดง mass spectrum ของซาลอเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
 (c) แสดง mass spectrum ของซาลอเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

หลังจากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ดังแสดงในรูป 3.2 จะพบพีคที่ chemical shift (δ) 13 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนบนวงพีนอล และมี integration เท่ากับ 2H, δ 8.6 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนของคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่กับไนโตรเจน ($\text{C} = \text{N}$) และมี integration เท่ากับ 2H, δ 6.7–7.6 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนในวงอะโรมาติก และมี integration ทั้งหมดเท่ากับ 12H และ δ 1.5 ppm คือพีคไฮโดรเจนของน้ำ และมี integration เท่ากับ 2H



รูปที่ 3.2 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของซาโลเฟน

จากข้อมูลข้างต้น สรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์ซาโลเฟนจากปฏิกิริยาควบนั่นของ salicylaldehyde และ *o*-phenylenediamine แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.3 (22) และเลือกการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องเป็นภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ต่อไป เนื่องจาก %yield ของทั้งสามอุณหภูมิมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก และ mass spectrum ที่อุณหภูมิห้องให้ผลดีที่สุด คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นโมเลกุลเดี่ยว (monomer) และบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องยังทำได้ง่ายกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ



รูปที่ 3.3 แสดงกลไกการเกิดซาลิไซลาลดีนจากปฏิกิริยาควบแน่น

3.1.2 การสังเคราะห์ลิแกนด์เมทิล-ซาลิไซลาลดีน (methyl-salophen)

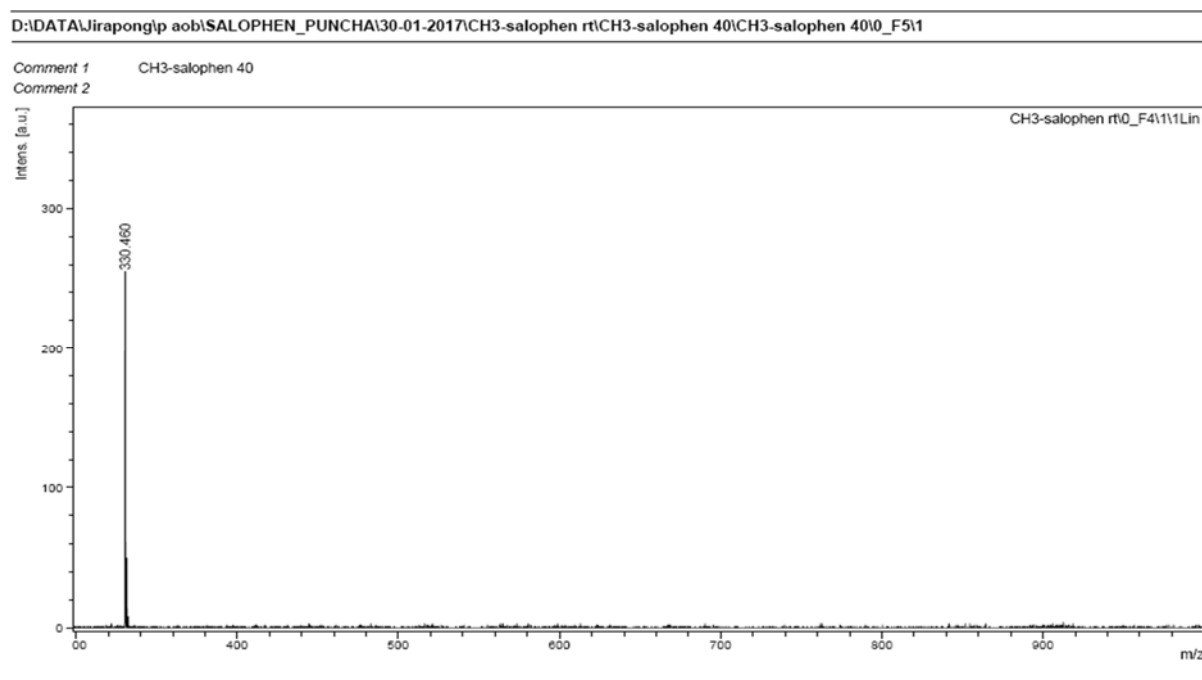
สามารถสังเคราะห์เมทิล-ซาลิไซลาลดีนจากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง salicylaldehyde และ 3,4-diaminotoluene ในอัตราส่วนโมล 2:1 โดยมี MeOH เป็นตัวทำละลาย ตั้งรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่ อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส เกิดตะกอนสีเหลืองส้มทั้งสามอุณหภูมิ เมื่อนำมา ทดสอบด้วย TLC พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว และไม่มีสารตั้งต้นเหลืออยู่ หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์มา ตกผลึก ได้ผลึกลักษณะเป็นของแข็งละเอียดสีเหลืองส้ม โดยได้ %yield ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดง %yield ของเมทิล-ซาลิไซลาลดีนที่ได้จากการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

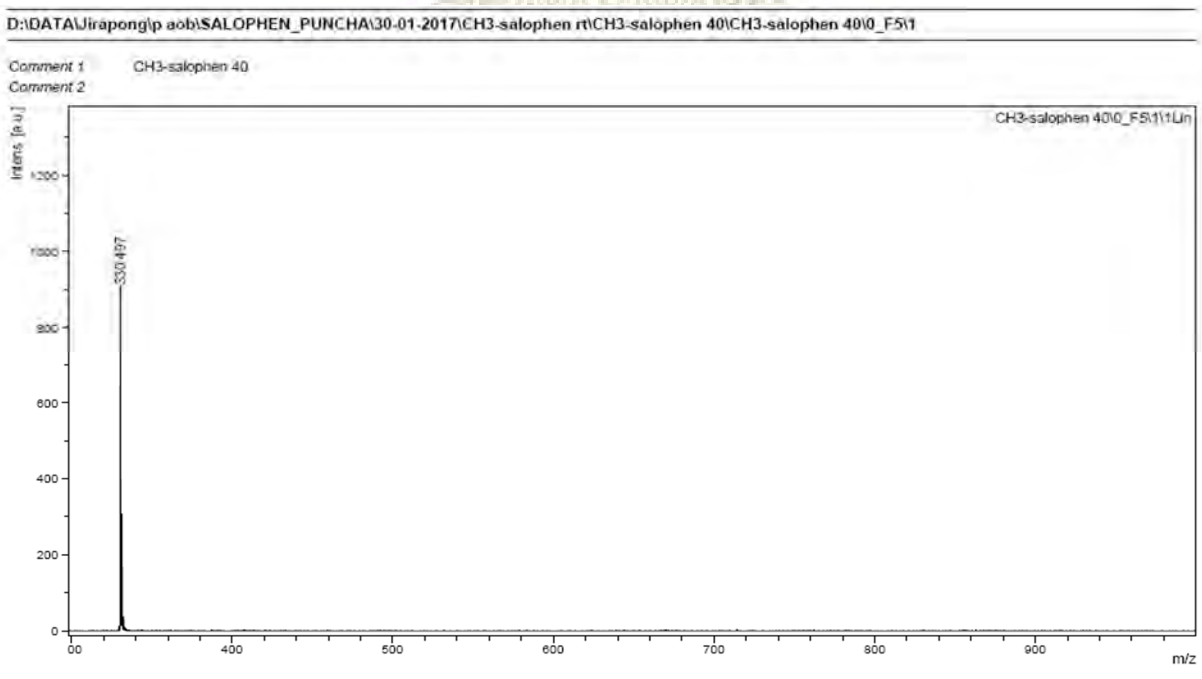
อุณหภูมิที่สังเคราะห์	%yield (%)
อุณหภูมิห้อง	74.60
40 องศาเซลเซียส	69.20
60 องศาเซลเซียส	70.00

ทดสอบเอกลักษณ์ด้วย mass spectrometer ได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.4a, 3.4b และ 3.4c สำหรับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ จะเห็นว่าทั้งสามอุณหภูมิจะปรากฏพีค m/z 330.460, 330.497 และ 330.509 ($[M]^+$; $M = C_{21}H_{18}N_2O_2$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ 330.38 คือค่าที่คำนวณได้จากมวลโมเลกุลของเมทิล-ซาโลเฟน ($C_{21}H_{18}N_2O_2$) จึงสามารถวิเคราะห์ได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสามอุณหภูมิเป็นเมทิล-ซาโลเฟน และได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลเดียว มีความบริสุทธิ์สูง โดยอุณหภูมิที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อการสังเคราะห์เมทิล-ซาโลเฟน ทั้งนี้ที่อุณหภูมิห้องให้ %yield สูงกว่าอุณหภูมิต่ำๆเล็กน้อย

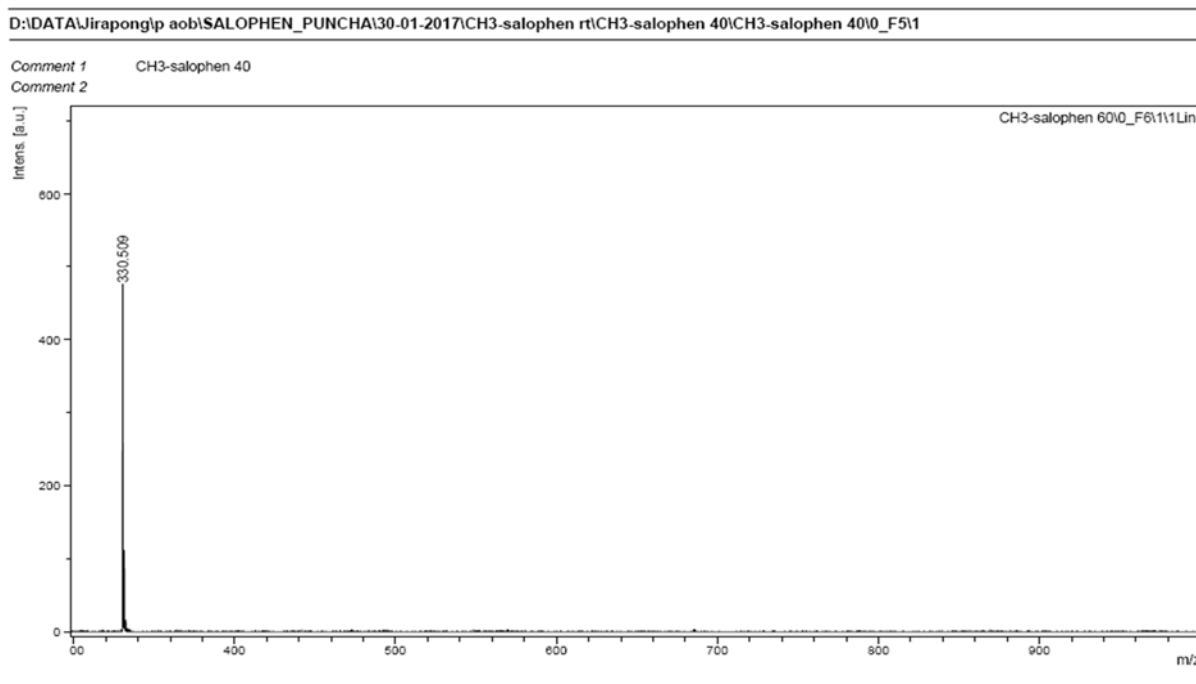
(a)



(b)

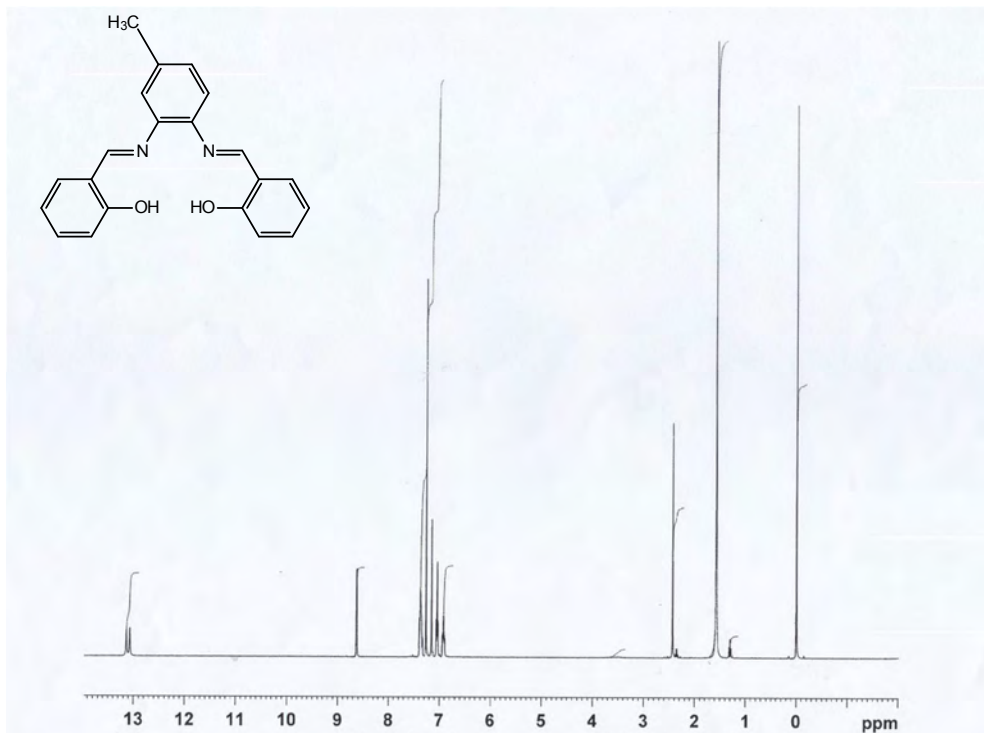


(c)



- รูปที่ 3.4 (a) แสดง mass spectrum ของเมทิล-ซาลอเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง
(b) แสดง mass spectrum ของเมทิล-ซาลอเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
(c) แสดง mass spectrum ของเมทิล-ซาลอเฟนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

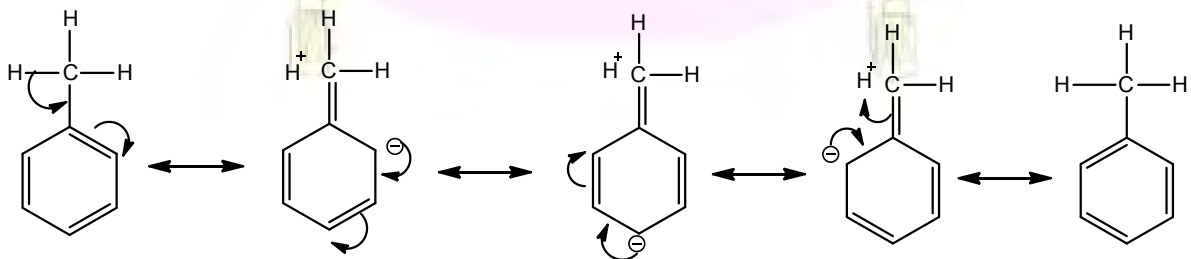
หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์สารที่ได้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy แสดงผลในรูป 3.5 จะพบพีคที่ chemical shift (δ) 13.2 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนบนวงฟีนอล, δ 8.8 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนของคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่กับไนโตรเจน ($\text{C} = \text{N}$), δ 6.8–7.6 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนในวงอะโรมาติก, δ 2.4 ppm คือพีคของไฮโดรเจนของหมู่เมทิลที่ต่อกับวงเบนซีน และ δ 1.5 ppm คือพีคไฮโดรเจนของน้ำ



รูปที่ 3.5 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของเมทิล-ซาลิเพน

นอกจากนี้การสังเคราะห์เมทิล-ซาลิเพนยังทำได้ง่ายและเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าการสังเคราะห์ซาลิเพน เนื่องจากหมู่เมทิลบนวงเบนซีน ทำหน้าที่เป็น activating group โดยหมู่เมทิลเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group) เมื่อเกิดการเรโซแนนซ์ (resonance) จะทำให้เกิดประจุลบที่ตำแหน่ง ortho และ para ดังรูปที่ 3.6 ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาควบนั่นระหว่าง salicylaldehyde และ 3,4-diamino toluene ได้ง่ายขึ้น

จากข้อมูลข้างต้นสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์เมทิล-ซาลิเพน จากปฏิกิริยาควบนั่นระหว่าง salicylaldehyde และ 3,4-diaminotoluene ผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ซาลิเพน และเลือกการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องเป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากจะเห็นได้ว่า %yield ทั้งสามอุณหภูมิแตกต่างกันเล็กน้อย โดยที่อุณหภูมิห้องให้ %yield มากที่สุด และ mass spectrum ทั้งสามอุณหภูมิบริสุทธิ์เหมือนกัน นอกจากนี้การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องยังทำได้สะดวกและง่ายด้วย



รูปที่ 3.6 แสดงกลไกการเกิดเรโซแนนซ์ของหมู่เมทิลบนวงอะโรมาติก

3.1.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ไนโตร-ซาลิโอฟีน (nitro-salophen)

การสังเคราะห์มี 2 แบบ ดังนี้

3.1.3.1 การสังเคราะห์แบบที่ 1

จากการทำปฏิกิริยาควบนั่นระหว่าง salicylaldehyde และ 4-nitro-o-phenylenediamine อัตราส่วนโดยโมล 2:1 โดยมี MeOH เป็นตัวทำละลาย ตั้งรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีเหลือง ทำการทดสอบด้วย TLC พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ชนิดเดียว และไม่เหลือสารตั้งต้น หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตกผลึก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแผ่นขนาดเล็ก สีเหลือง และมี %yield ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดง %yield ของไนโตร-ซาลิโอฟีนที่ได้จากการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

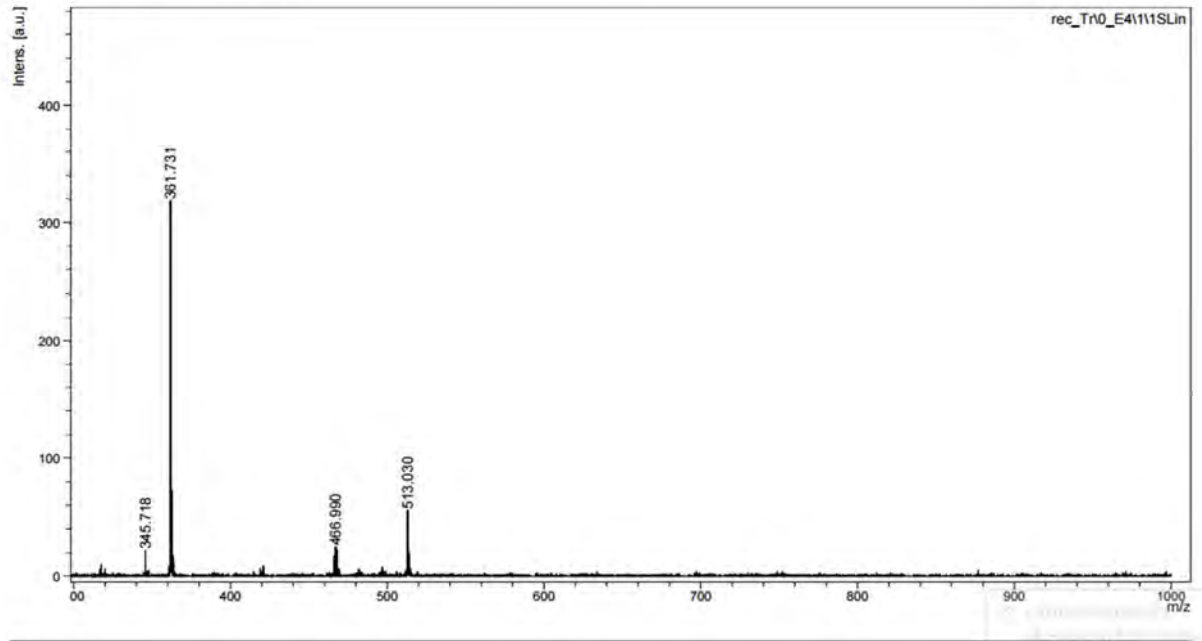
อุณหภูมิ	%yield (%)
อุณหภูมิห้อง	44.49
40 องศาเซลเซียส	40.34
60 องศาเซลเซียส	40.51

ทดสอบเอกลักษณ์ด้วย mass spectrometer ได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.7a, 3.7b และ 3.7c สำหรับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง, 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียสตามลำดับ จะเห็นได้ว่าทั้งสามอุณหภูมิให้ base peak ที่ m/z 361.731, 361.687 และ 361.765 ($[M]^+$; $M = C_{20}H_{15}N_3O_4$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ 361.35 คือมวลโมเลกุลของไนโตร-ซาลิโอฟีน ($C_{20}H_{15}N_3O_4$) ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นคือ ไนโตร-ซาลิโอฟีน นอกจากนี้ จาก mass spectrum ที่อุณหภูมิห้อง จะเห็นได้ว่ามีพีคอื่นปนมาเล็กน้อย เช่น m/z 513.03 แสดงว่าผลิตภัณฑ์ยังไม่บริสุทธิ์มากนัก ส่วน mass spectrum ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และ 60 องศาเซลเซียส ปรากฏเพียงพีคเดียวแสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้บริสุทธิ์ แต่เมื่อทิ้งสารไว้ 2 อาทิตย์ แล้วนำสารมาทดสอบด้วย mass spectrometer อีกครั้ง กลับพบว่า mass spectrum เปลี่ยนไป ดังรูปที่ A-1 ในภาคผนวก โดยมีพีคอื่นๆ ปะปนในอัตราส่วนที่มากขึ้น จนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไนโตร-ซาลิโอฟีนที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่เสถียร เมื่อเก็บไว้เป็นเวลานานอาจเปลี่ยนเป็นสารอื่นมาปะปน

(a)

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\261216\NO2 Salophen 60 Recryst0_F91

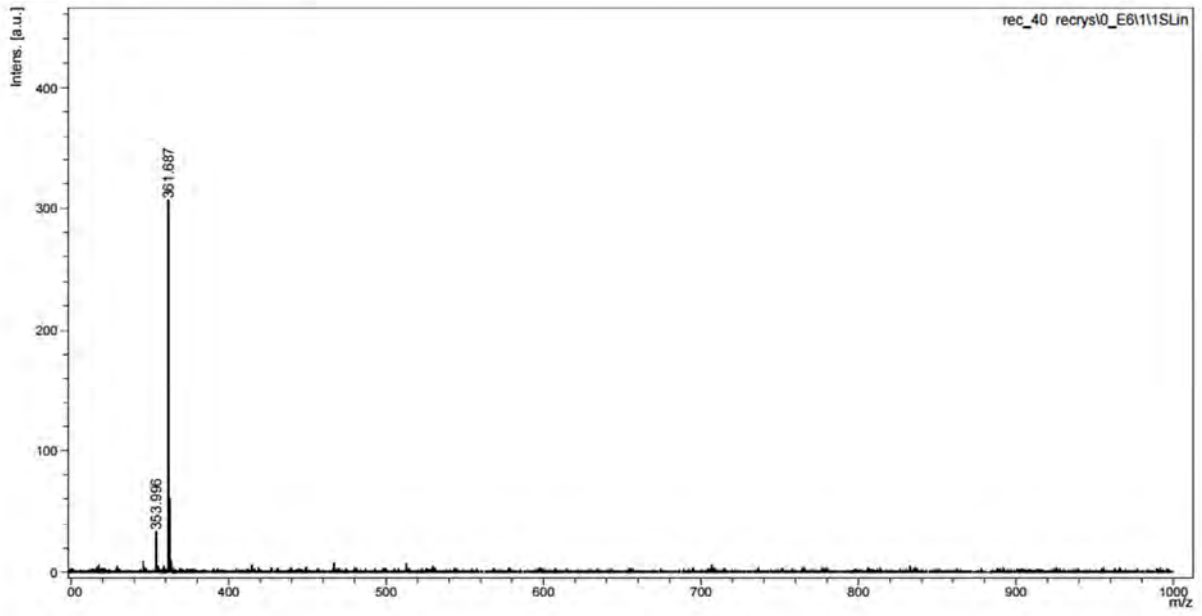
Comment 1 NO2 Salophen 60 Recryst
Comment 2



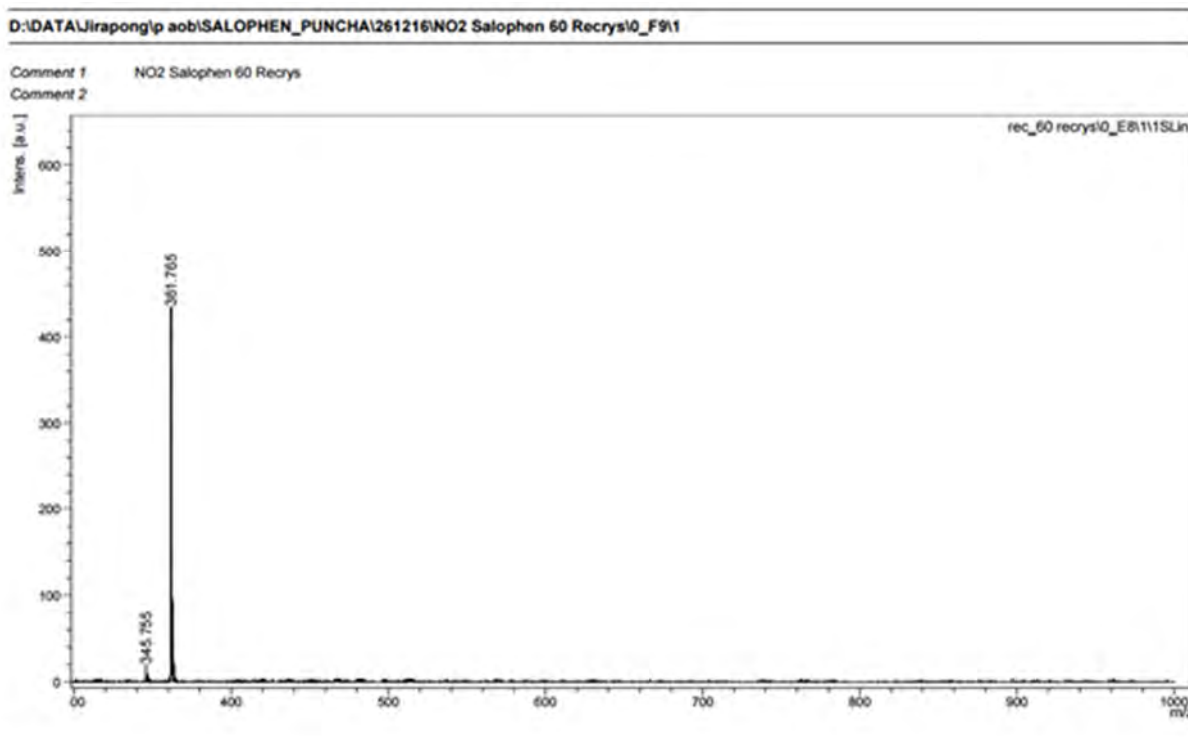
(b)

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\261216\NO2 Salophen 60 Recryst0_F91

Comment 1 NO2 Salophen 60 Recryst
Comment 2

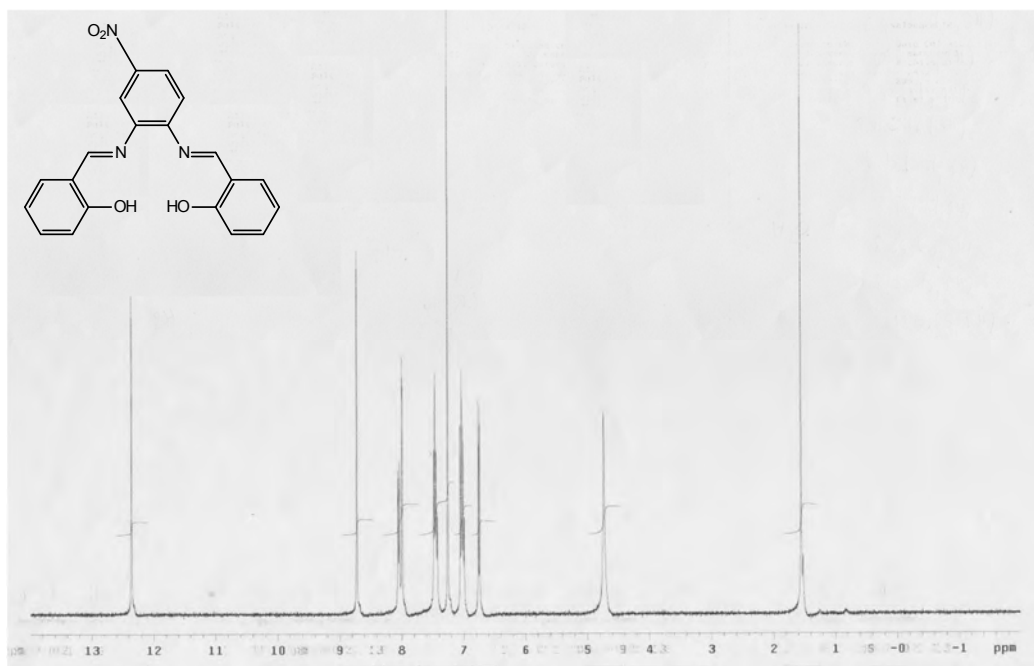


(c)



- รูปที่ 3.7 (a) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาลิโอฟีนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิห้อง
(b) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาลิโอฟีนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
(c) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาลิโอฟีนที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ดังแสดงในรูป 3.8 จะพบพีคที่ chemical shift (δ) 12.2 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนบนวงฟีนอล, δ 8.85 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนของคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่กับไนโตรเจน ($\text{C} = \text{N}$), δ 6.8–8.0 ppm เป็นพีคของไฮโดรเจนในวงอะโรมาติก และ δ 1.5 ppm คือพีคไฮโดรเจนของน้ำ



รูปที่ 3.8 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของไนโตร-ซาลิไซลีน

จาก %yield และ mass spectrum ที่ได้จึงไม่เลือกวิธีการสังเคราะห์แบบที่ 1 ในการสังเคราะห์ไนโตร-ซาลิไซลีน เนื่องจาก %yield ต่ำมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ลิแกนด์ตัวอื่น และผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ไม่เสถียร สังเกตได้จากการที่เก็บผลิตภัณฑ์ไว้ เมื่อนำมาทดสอบด้วย mass spectrometer อีกครั้งมีหลายพีคเกิดปะปนมากขึ้นกลายเป็นสารที่ไม่บริสุทธิ์

3.1.3.2 การสังเคราะห์แบบที่ 2

จากการทำปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง 4-nitro-*o*-phenylenediamine และ salicylaldehyde ที่มากเกินไปภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยตั้งรีฟลักซ์ 5 ชั่วโมง ในอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (ตัวแปรที่ 1, ตารางที่ 3.4) เพื่อให้ 4-nitro-*o*-phenylenediamine และ salicylaldehyde เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นเติม MeOH 50 ml เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ตกตะกอน และตั้งปฏิกิริยาต่อในเวลาที่แตกต่างกัน (ตัวแปรที่ 2, ตารางที่ 3.4) เพื่อให้ตกตะกอนสมบูรณ์ แล้วทำการตกผลึกผลิตภัณฑ์ ได้ผลิตภัณฑ์ลักษณะรูปเข็ม แบน เบา สีเหลือง และมี %yield ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ไนโตร-ซาลิไซลีน และ %yield ที่ได้

ภาวะ	อุณหภูมิ (ตัวแปรที่ 1)	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ตัวแปรที่ 2)	%yield (%)	ผลิตภัณฑ์
1	อุณหภูมิห้อง	1 ชั่วโมง	30.50	N1a
2	อุณหภูมิห้อง	12 ชั่วโมง (ข้ามคืน)	78.09	N1b
3	40 องศาเซลเซียส	1 ชั่วโมง	72.00	N2a
4	40 องศาเซลเซียส	12 ชั่วโมง (ข้ามคืน)	78.26	N2b

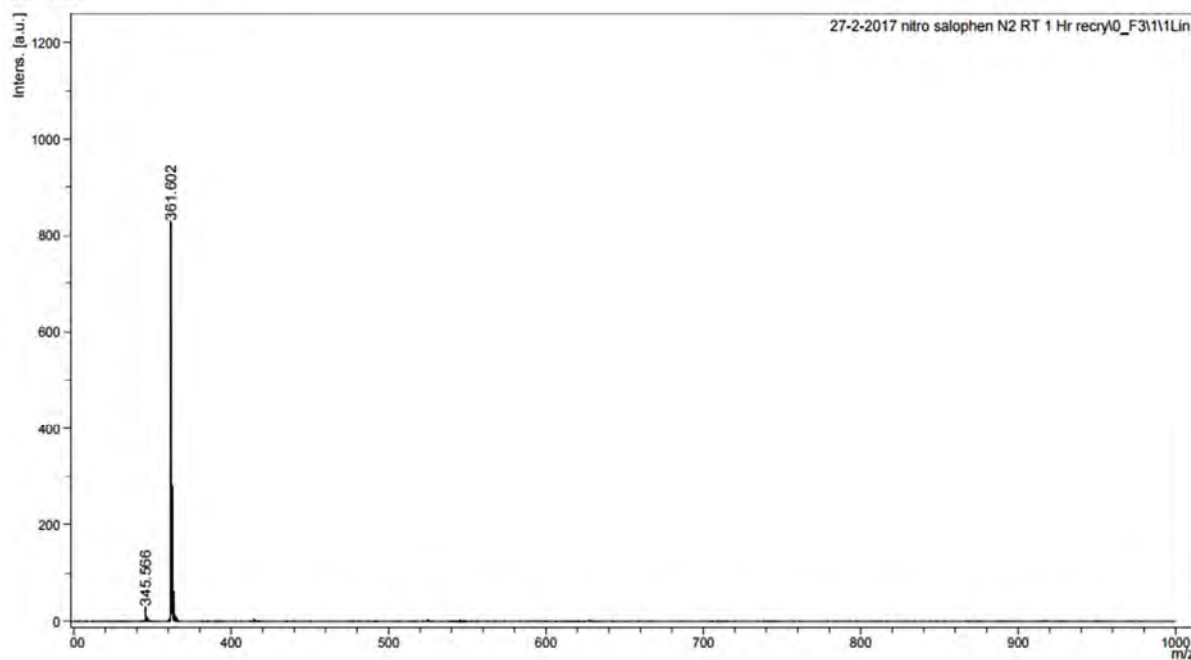
ทดสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค mass spectrometry ได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.9a, 3.9b, 3.9c และ 3.9d สำหรับผลิตภัณฑ์ N1a, N1b, N2a และ N2b ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าปรากฏพีคที่ m/z 361.602, 361.651, 361.604 และ 361.626 ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{15}N_3O_4$) ของผลิตภัณฑ์ N1a, N1b, N2a และ N2b ตามลำดับ ซึ่ง m/z มีค่าใกล้เคียงกับ 361.35 คือมวลโมเลกุลที่คำนวณได้ของไนโตร-ซาโลเฟน ($C_{20}H_{15}N_3O_4$) แสดงว่าการสังเคราะห์แบบนี้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไนโตร-ซาโลเฟนเพียงชนิดเดียว และมีความบริสุทธิ์สูง หลังจากนั้นเมื่อเก็บผลิตภัณฑ์ไว้ 2 อาทิตย์ และนำมาทดสอบด้วยเทคนิค mass spectrometry อีกครั้งก็ยังคงพบว่า mass spectrum ยังเหมือนเดิม คือมีเพียงพีคเดียวที่ m/z 361.6 ดังแสดงในรูปที่ A-2, A-3, A-4 และ A-5 ในภาคผนวก แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 มีความเสถียร จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแม้เก็บไว้เป็นเวลานาน

(a)

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst0_H61

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2

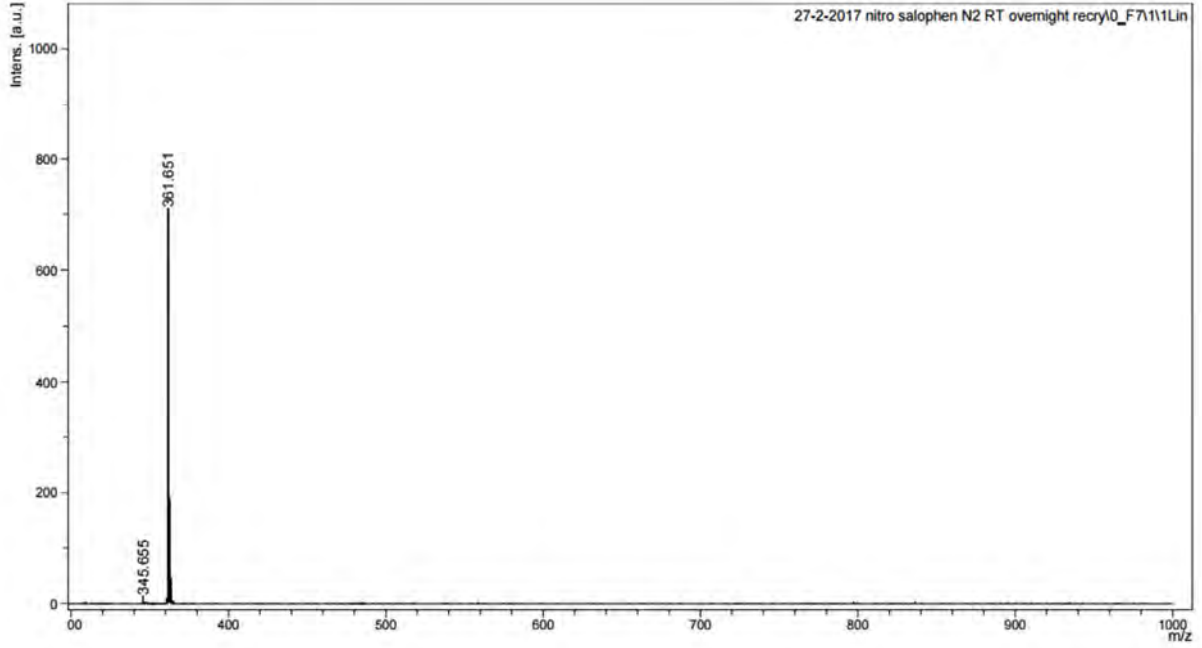


(b)

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst0_H6\1

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2

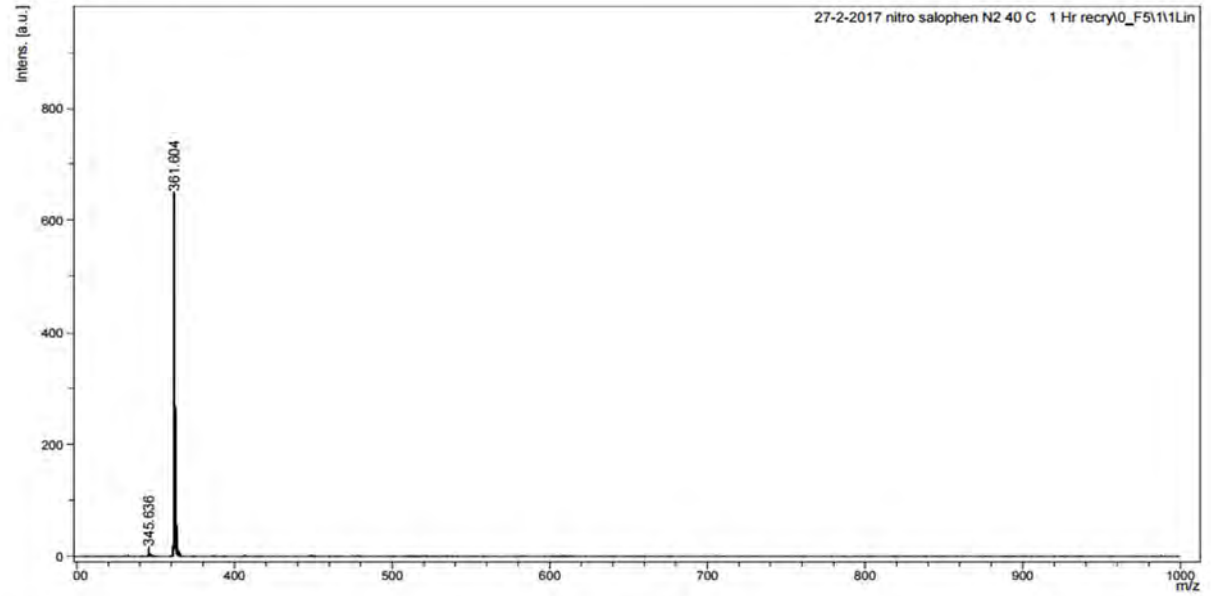


(c)

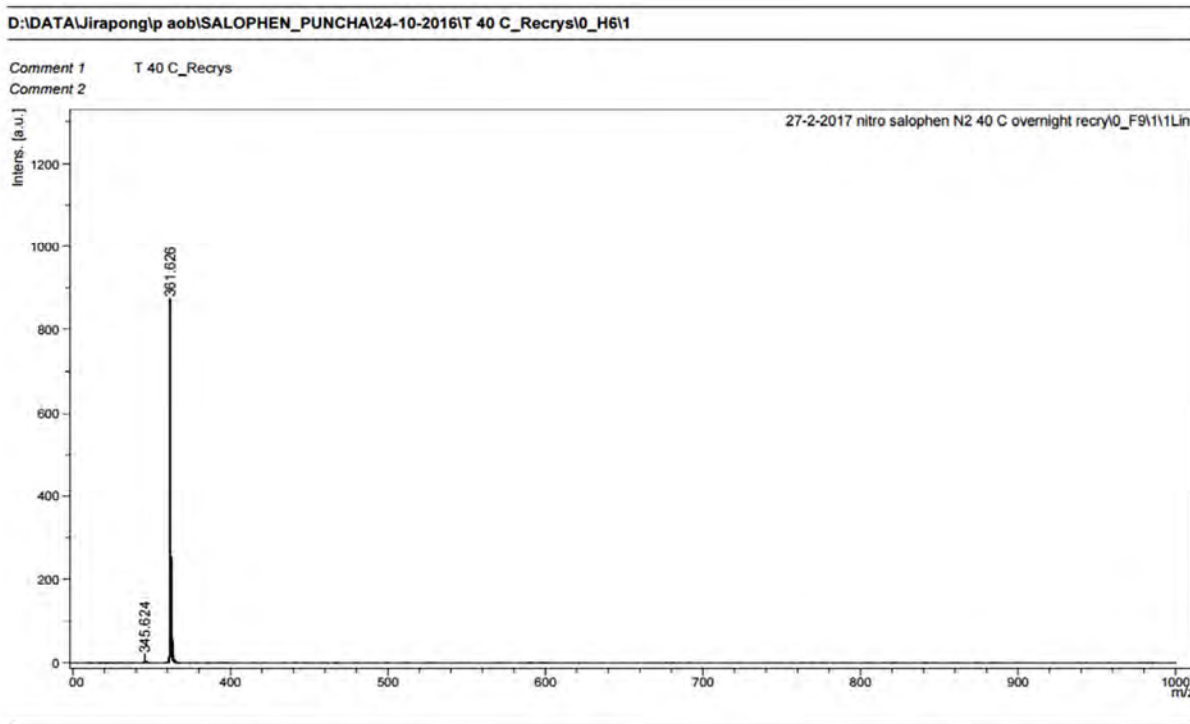
D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst0_H6\1

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2



(d)

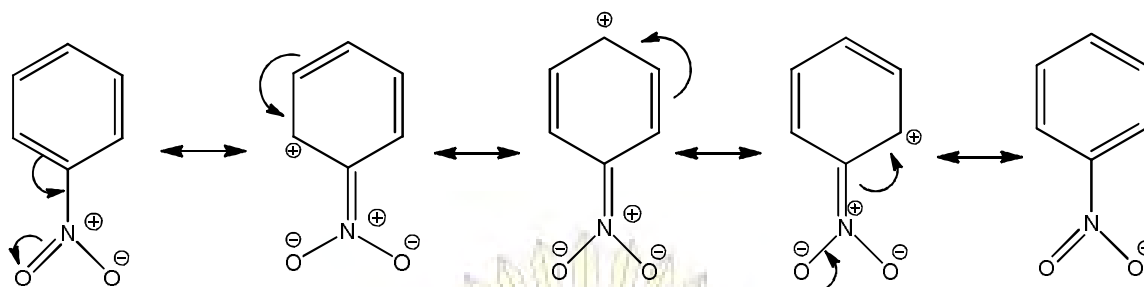


- รูปที่ 3.9 (a) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาลอเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 1
(b) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาลอเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 2
(c) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาลอเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 3
(d) แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาลอเฟนที่สังเคราะห์ด้วยภาวะที่ 4

จากข้อมูลข้างต้นสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์ไนโตร-ซาลอเฟน ที่มีความเสถียรและบริสุทธิ์ ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบที่ 2 และสามารถวิเคราะห์ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ได้ดังนี้ คือ เมื่อให้ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ตัวแปรที่ 2) เป็น 1 ชั่วโมง และเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์พบว่า ที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จะได้ %yield มากกว่ามาก (72.00% และ 30.50%) แสดงว่าอุณหภูมิมีผลต่อ ประสิทธิภาพการสังเคราะห์เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อย แต่ถ้าเปรียบเทียบภาวะที่ใช้อุณหภูมิ (ตัวแปร ที่ 1) เท่ากัน พบว่าเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ตัวแปรที่ 2) มาก (จาก 1 ชั่วโมง เป็น 12 ชั่วโมง) จะทำให้ %yield เพิ่มขึ้น แสดงว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาก็มีผลต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์เช่นกัน ซึ่งภาวะที่ เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา (ให้ %yield มากกว่า 72%) คือ ภาวะที่ 2, ภาวะที่ 3 และ ภาวะที่ 4 แต่ใน งานวิจัยนี้เลือกภาวะที่ 3 เนื่องจากใช้เวลาในการสังเคราะห์ไม่นาน และให้ %yield ที่สูง

เมื่อเปรียบเทียบวิธีสังเคราะห์ทั้งสองวิธีสาเหตุที่ไม่สามารถใช้การสังเคราะห์วิธีที่ 1 ได้อาจเป็น เพราะหมู่ไนโตรบนวงเบนซีนทำหน้าที่เป็น deactivating group โดยมีหมู่ไนโตรเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group) เมื่อเกิดการเรโซแนนซ์จะทำให้เกิดประจุบวก ที่ตำแหน่ง ortho และ para ดังรูปที่ 3.10 ทำให้เกิดปฏิกิริยาควบนระหว่ง 4-nitro-*o*-phenylenediamine และ salicylaldehyde ได้ยาก นอกจากนี้ 4-nitro-*o*-phenylenediamine ยังละลายใน MeOH ได้ไม่ดี ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ สมบูรณ์ แต่เมื่อใช้วิธีการสังเคราะห์แบบที่ 2 4-nitro-*o*-phenylenediamine จะละลายใน

salicylaldehyde โดยตรง จึงลดผลของการไม่ละลายใน MeOH ซึ่งเกิดในการสังเคราะห์แบบที่ 1 ได้ และ การตั้งรีฟลักซ์ 5 ชั่วโมงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์



รูปที่ 3.10 แสดงกลไกการเกิดเรโซแนนซ์ของอนุมูลไนโตรเบนวงอะโรมาติก

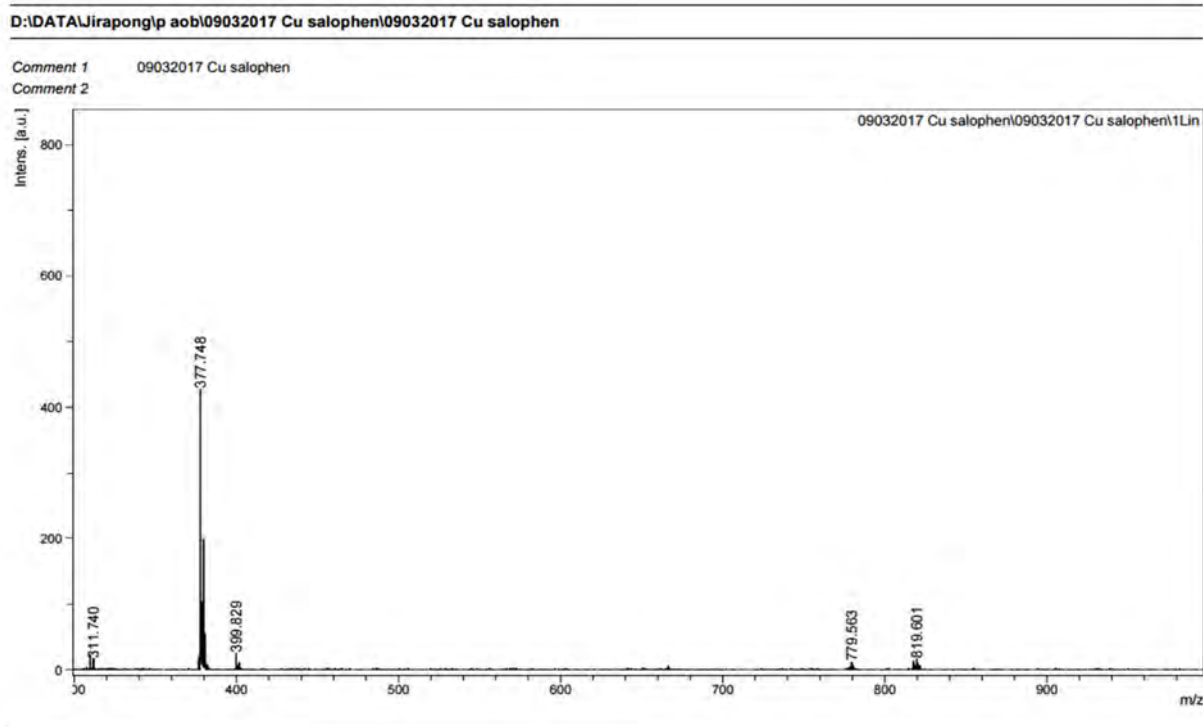
3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (Cu(II) salophen) และอนุพันธ์

3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน 2 แบบ

3.2.1.1 การสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนแบบที่ 1

ผลของการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่าง Cu(II) acetate mono- hydrate และซาโลเฟนในอัตราส่วนโดยโมล 2:1 ในตัวทำละลายเอทานอล (EtOH) และมี โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งสามารถช่วยในการ deprotonation ทำให้ละลายซาโลเฟนได้ง่ายขึ้น และ ช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น โดยตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าได้ตะกอน สีน้ำตาลเขียวเข้ม หลังจากนั้นนำไปตกผลึก ได้ผลึกขนาดเล็กกรุปเข็มสีน้ำตาลเขียวเข้ม โดยมี %yield เท่ากับ 30.13% เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค mass spectrometry ได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.11 จะเห็นได้ว่ามี base peak ที่ m/z 377.748 ($[M]^+$; $M = C_{20}H_{14}CuN_2O_2$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ 377.88 ที่ได้จากการ คำนวณมวลโมเลกุลของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน ($C_{20}H_{14}CuN_2O_2$) นอกจากนี้ยังมีพีคอื่นๆที่ m/z 399.829 คือ $[M]^+ + 23[Na]$, m/z 777.563 คือ $2[M]^+ + 23[Na]$ หรือ dimer ของผลิตภัณฑ์รวมกับโซเดียม และสุดท้ายคือ m/z 819.601 $2[M]^+ + [Cu]$ ซึ่งคาดว่าเป็นโครงสร้างแบบไตรนิวเคลียร์ (trinuclear) ดังรูปที่ 3.12 (26)



รูปที่ 3.11 แสดง mass spectrum ของ Cu(II) salophen ที่สังเคราะห์แบบที่ 1



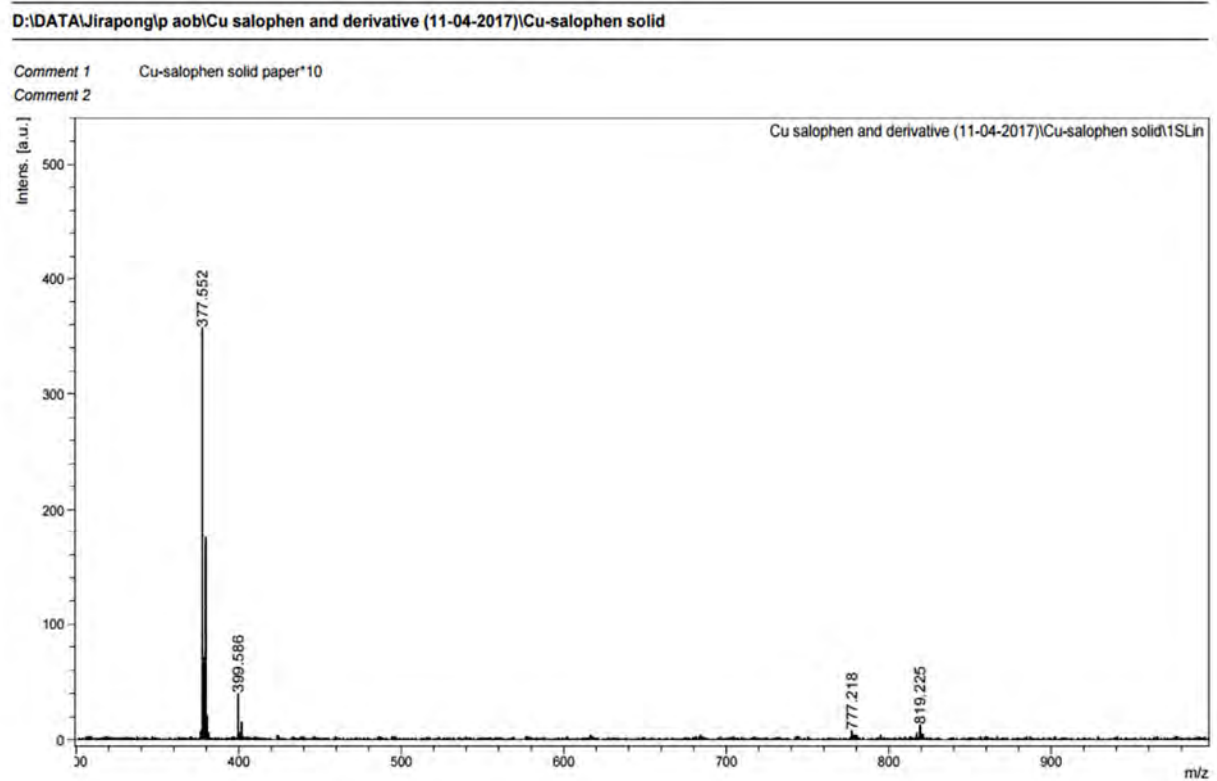
รูปที่ 3.12 แสดงโครงสร้าง trinuclear ของ Cu(II) salophen (26)

3.2.1.2 การสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนแบบที่ 2

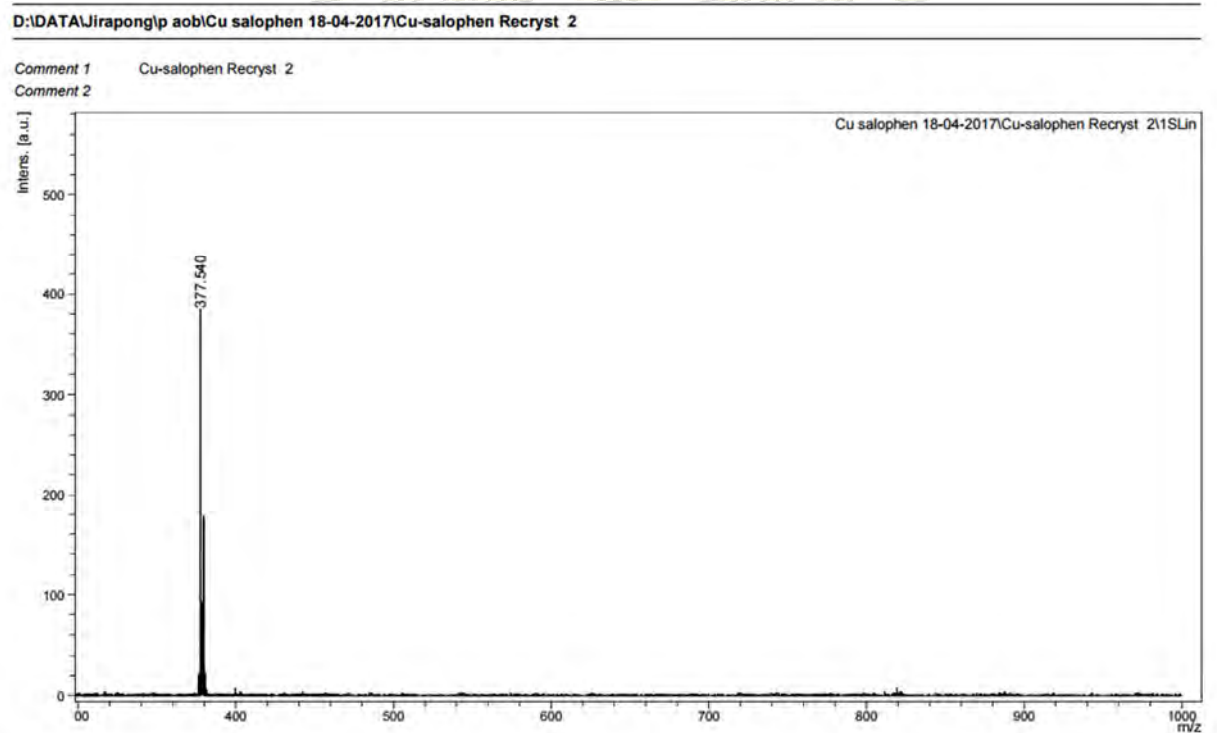
สามารถสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง *o*-phenylenediamine, salicylaldehyde และ Cu(II) acetate monohydrate ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2:1 โดยมี MeOH เป็นตัวทำละลาย ตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ และบรรยากาศไนโตรเจน จะได้ตะกอนสีน้ำตาลเขียว กรองตะกอนออก และนำส่วนสารละลายไปตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกเป็นเวลา 3-4 วัน (ผลึกรอบที่ 1) จะได้ผลึกรูปเข็มสีน้ำตาลเขียวเข้ม หลังจากนั้นนำส่วนสารละลายตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกอีกเป็นเวลา 3-4 วัน ได้ผลึกรูปเข็ม ขนาดเล็ก สีน้ำตาลเขียวเข้ม (ผลึกรอบที่ 2) หลังจากนั้นนำสารไปทดสอบด้วยเทคนิค mass spectrometry ได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.13a, 3.13b และ รูปที่ 3.14a, 3.14b จากการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ และบรรยากาศไนโตรเจน ตามลำดับ

จาก mass spectrum จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจนให้ผลคล้ายกันมาก จึงสรุปได้ว่าไนโตรเจนไม่มีผลต่อการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน จากรูปที่ 3.13a (ผลึกรอบที่ 1 ภายใต้บรรยากาศปกติ) มี m/z 377.552 ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{14}CuN_2O_2$) ซึ่งใกล้เคียงกับ m/z 377.88 ที่ได้จากการคำนวณมวลโมเลกุล ($C_{20}H_{14}CuN_2O_2$), m/z 399.586 $[M^+]+23[Na]$, m/z 777.218 $2[M^+]+23[Na]$ และ m/z 819.225 $2[M^+]+[Cu]$ ส่วนรูปที่ 3.14a (ผลึกรอบที่ 1 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน) มีพีค m/z 377.631 ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{14}CuN_2O_2$), m/z 399.745 $[M^+]+23[Na]$, m/z 777.339 $2[M^+]+23[Na]$ และ m/z 819.430 $2[M^+]+[Cu]$ ซึ่ง mass spectrum ทั้งสองให้ผลคล้ายกับ mass spectrum ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์แบบที่ 1 แต่ mass spectrum ในรูปที่ 3.14b (ผลึกรอบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศปกติ) มี m/z 377.540 ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{14}CuN_2O_2$) เพียงพีคเดียว และรูปที่ 3.14b (ผลึกรอบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน) มี m/z 377.660 เพียงพีคเดียวเช่นเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าผลึกรอบที่ 1 ผลิตภัณฑ์ที่ตกออกมาจะมีทั้งคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนโมเลกุลเดี่ยว (monomer) และโครงสร้างแบบไตรนิวเคลียร์ แต่ผลึกที่ตกออกมาในรอบที่ 2 จะเป็นแค่คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนโมเลกุลเดี่ยวเท่านั้น ผู้วิจัยคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่เป็นโครงสร้างไตรนิวเคลียร์จะตกออกมาก่อน ส่วนโครงสร้างที่เป็นโมเลกุลเดี่ยวจะตกออกมาทีหลัง หรืออาจเกิดจากความเข้มข้น ผลึกรอบที่ 1 จะตกมาจากสารละลายที่เข้มข้นมากกว่าผลึกรอบที่ 2 ความเข้มข้นสูงอาจทำให้โมเลกุลมีความสามารถในการจับตัวกันเป็นโครงสร้างแบบไตรนิวเคลียร์ได้ง่ายขึ้น

(a)

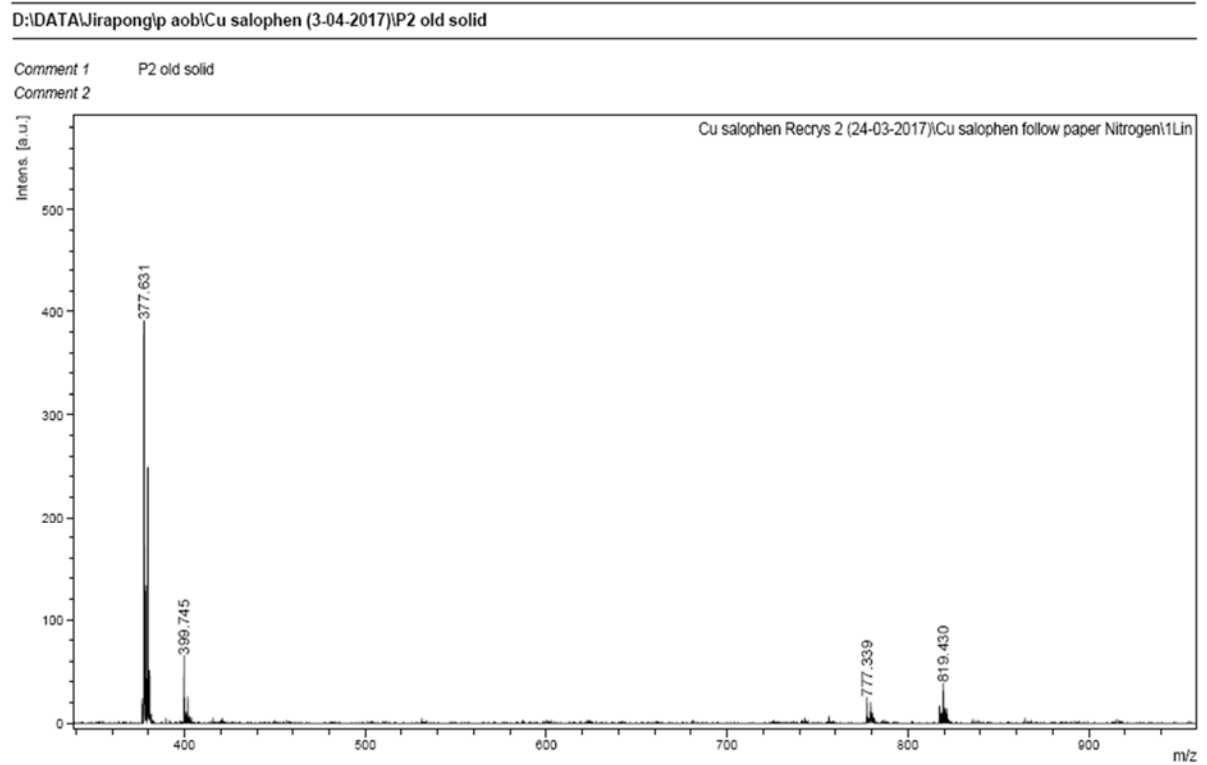


(b)

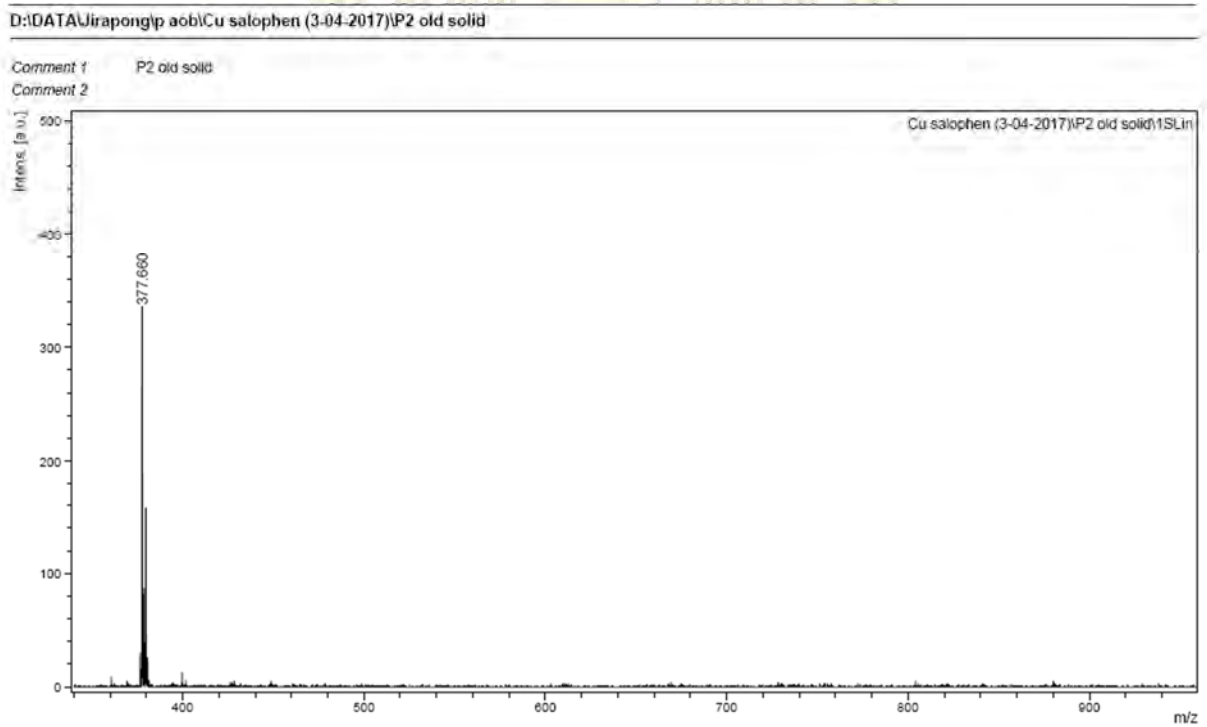


รูปที่ 3.13 (a) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 1 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศปกติ
(b) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 2 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศปกติ

(a)



(b)



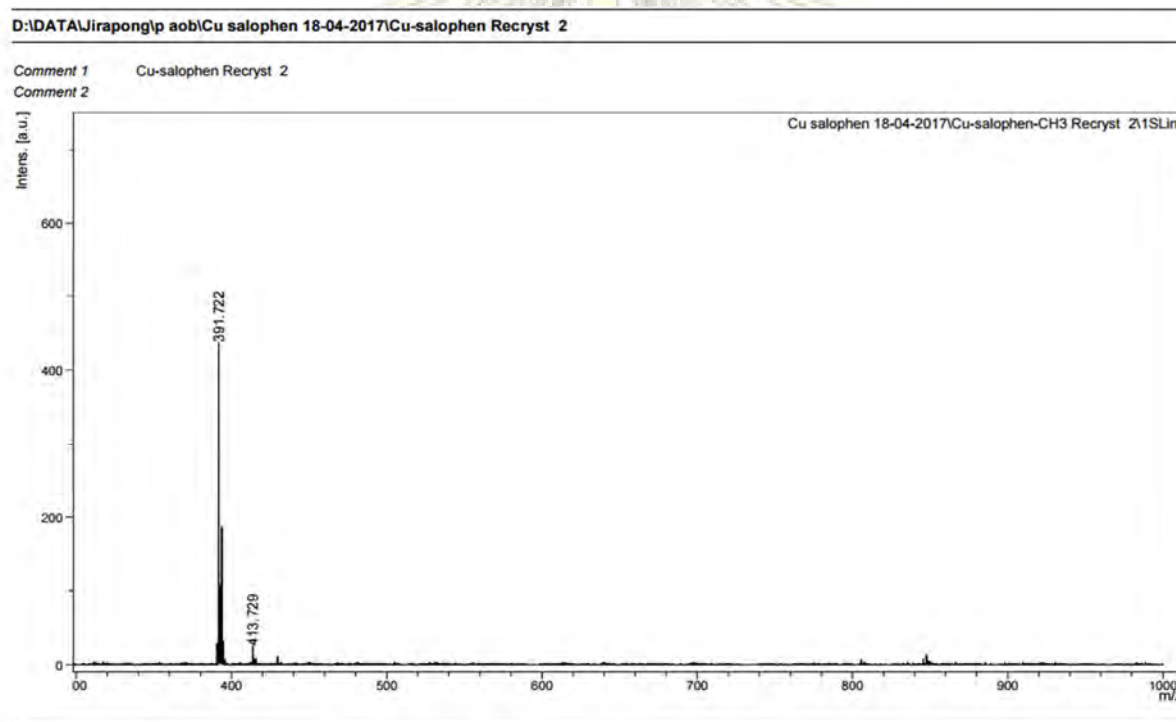
รูปที่ 3.14 (a) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 1 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

(b) แสดง mass spectrum ของผลึกรอบที่ 2 จากการสังเคราะห์แบบที่ 2 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากผลการสังเคราะห์แบบที่ 1 และแบบที่ 2 สรุปได้ว่าการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Cu(II) acetate monohydrate และลิแกนด์ซาโลเฟน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนโมเลกุลเดี่ยว และ ไตรนิวเคลียร์ ส่วนการสังเคราะห์แบบที่ 2 จะได้ผลิตภัณฑ์คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนโมเลกุลเดี่ยว และ ไตรนิวเคลียร์ในการตกผลึกรอบที่ 1 แต่จะได้คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนโมเลกุลเดี่ยวในการตกผลึกรอบที่ 2 ในงานวิจัยนี้ได้เลือกการสังเคราะห์วิธีที่ 2 มาใช้สังเคราะห์คอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนต่อไป

3.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน

ได้สังเคราะห์คอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 3,4-diaminotoluene, salicylaldehyde และ Cu(II) acetate monohydrate ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2:1 โดยตั้งรีฟลักซ์ที่ อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศปกติ จะได้ตะกอนสีน้ำตาลเข้ม กรองตะกอนออกและนำส่วน สารละลาย ตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกเป็นเวลา 3-4 วัน (ผลึกรอบที่ 1) จะได้ผลึกของแข็งละเอียดสีน้ำตาลเข้ม หลังจากนั้นนำส่วนสารละลายตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกต่ออีกเป็นเวลา 3-5 วัน แต่พบว่าไม่มีผลึกตกออกมาเพิ่ม จึงนำผลึกที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค mass spectrometry แล้วได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.15



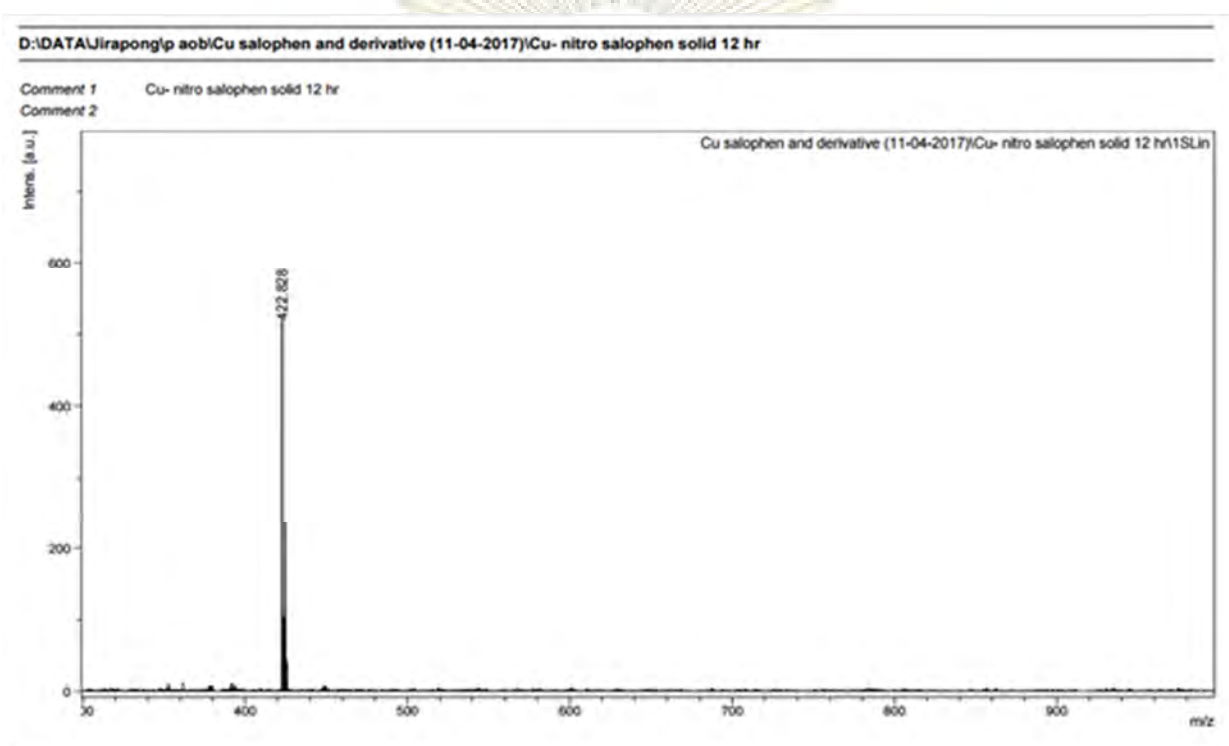
รูปที่ 3.15 แสดง mass spectrum ของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน

จาก mass spectrum พบพีค m/z 391.722 ($[M]^+$; $M = C_{21}H_{16}CuN_2O_2$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน และมี m/z 413.729 $M+23[Na]$ เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าได้ผลิตภัณฑ์เพียงคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนชนิดเดียว และบริสุทธิ์ นอกจากนี้ผู้วิจัยได้สังเกตว่าคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน สังเคราะห์ได้ง่ายกว่าคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และให้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์สูง คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจาก 3,4-diaminotoluene มีความสามารถในการละลายใน MeOH ได้ดีกว่า *o*-phenylene diamine จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์กว่า และการที่สารสามารถละลายได้ดีจึงไม่ค่อยจับตัวกันเป็น

สารประกอบโครงสร้างขนาดใหญ่ นอกจากนี้ผลจากหมู่ให้อิเล็กตรอนของกลุ่มเมทิล ช่วยให้อิเล็กตรอนแก่ N และ O ในวงซาลิเฟนทำให้สามารถจับกับ Cu เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโลหะได้ง่าย

3.2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลิเฟน

ได้สังเคราะห์คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลิเฟนจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 4-nitro-*o*-phenylene diamine, salicylaldehyde และ Cu(II) acetate monohydrate ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2:1 ตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศปกติ จะได้ตะกอนสีน้ำตาลส้ม กรองตะกอนออกและนำส่วนสารละลายไปตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกเป็นเวลา 3-4 วัน (ผลึกรอบที่ 1) จะได้ผลึกแบนสีน้ำตาลส้ม หลังจากนั้นนำส่วนสารละลายที่เหลือตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกอีกเป็นเวลา 3-5 วัน แต่พบว่าไม่มีผลึกตกออกมาเพิ่ม หลังจากนั้นนำผลึกที่ได้ไปทดสอบด้วย mass spectrometer ได้ mass spectrum ดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 mass spectra ของผลึกรอบที่ 1 จากการสังเคราะห์คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลิเฟน

จาก mass spectrum จะเห็นได้ว่าผลึกในรอบที่ 1 มี m/z 422.828 ($[M]^+$; $M = C_{20}H_{13}CuN_3O_4$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ 422.3852 คือมวลโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลิเฟน จึงสามารถสรุปได้ว่า สังเคราะห์คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลิเฟนโมเลกุลเดียวได้เพียงชนิดเดียว และมีความบริสุทธิ์

3.3 การทดสอบการดูดกลืนแสงโดยเทคนิค ultraviolet-visible spectroscopy

ตารางที่ 3.5 แสดง UV-visible spectra ของสารละลายของลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 280-300 นาโนเมตร (λ_1) เกิดจาก $\pi-\pi^*$ ในวงฟีนอล, ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 320-350 นาโนเมตร (λ_2) เกิดจาก $n-\pi^*$ ระหว่าง C=N กับวงเบนซีน (benzene ring) และค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 370-400 นาโนเมตร (λ_3) เกิดจาก $n-\pi^*$ ของ C=N (26) จะเห็นได้ว่าเมื่อเทียบซาลิเฟน, เมทิล-ซาลิเฟน และไนโตร-ซาลิเฟน ค่าการดูดกลืนแสงของซาลิเฟน และเมทิล-ซาลิเฟน จะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ค่าการดูดกลืนแสงของไนโตร-ซาลิเฟนจะเกิด blue shift อย่างชัดเจน เป็นผลมาจากหมู่ดิงอิเล็กตรอน เมื่อเทียบสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาลิเฟน กับซาลิเฟนพบว่าสารประกอบโลหะเชิงซ้อนจะเกิด blue shift จากการให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากออกซิเจนของ phenoxy group แก่โลหะ



ตารางที่ 3.5 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายของซาโลเฟน, คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์

Compound		Wavelength (λ_1) / nm	Assignment	Wavelength (λ_2) / nm	Assignment	Wavelength (λ_3) / nm	Assignment
Ligand	salophen	282	π - π^*	335	n- π^*	sh 377	n- π^*
	methyl-salophen	282	π - π^*	336	n- π^*	sh 382	n- π^*
	nitro-salophen	302	π - π^*	343	n- π^*	ND	ND
Metal complex	Cu(II) salophen	307	π - π^*	sh 341	n- π^*	423	n- π^*
	Cu(II) methyl-salophen	308	π - π^*	sh 347	n- π^*	423	n- π^*
	Cu(II) nitro-salophen	316	π - π^*	sh 355	n- π^*	437	n- π^*

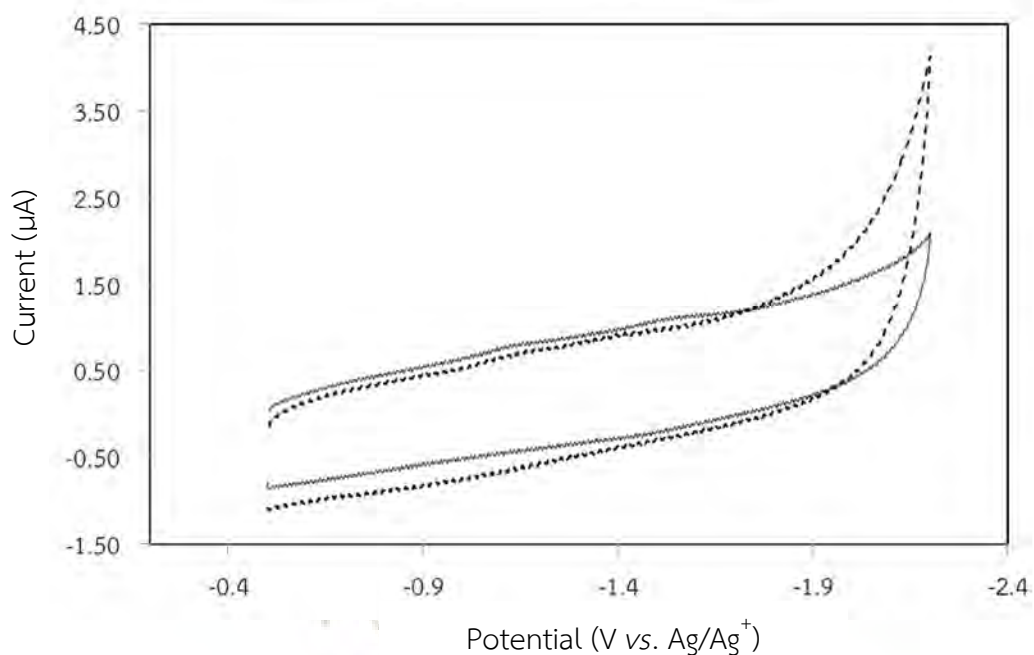
sh: shoulder peak

ND: not detected

3.4 การทดสอบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

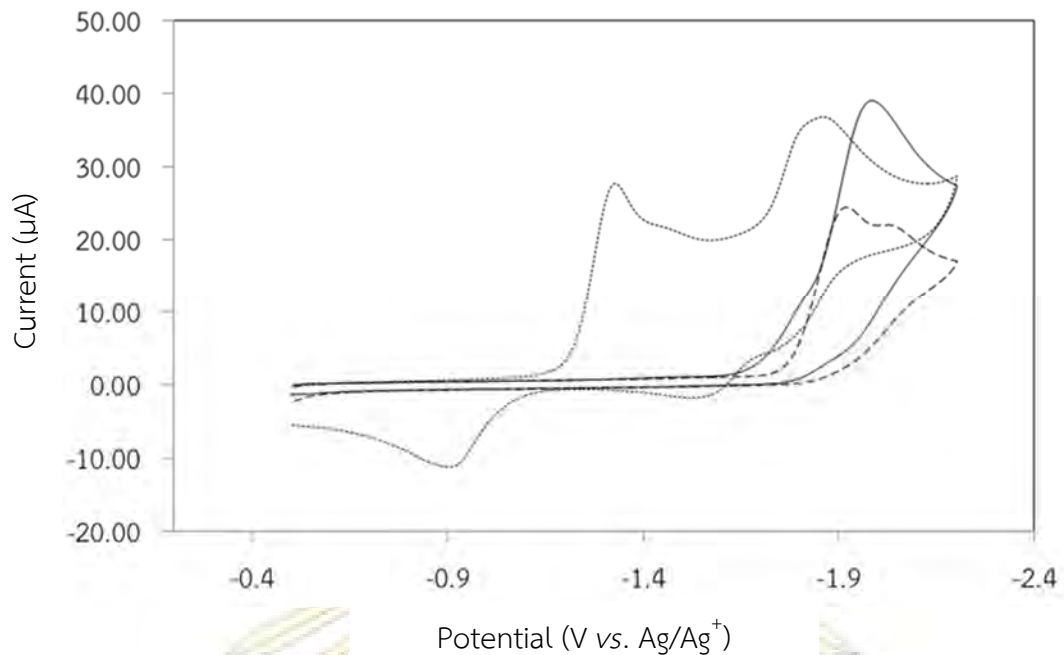
3.4.1 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารละลาย 0.10 โมลาร์ TBABF₄ ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.10 โมลาร์ TBABF₄ ใน DMF ที่ตรวจวัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) ที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.50 ถึง -2.20 โวลต์ แสดงในรูปที่ 3.17 พบว่าไม่ปรากฏพีกในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการวิเคราะห์ แสดงว่าสารละลาย 0.10 โมลาร์ TBABF₄ ใน DMF เหมาะสมที่จะใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์พื้นหลังของการทดลองนี้ได้ และเมื่อวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์พบว่ามีการเพิ่มขึ้นในกระแสเพิ่มขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.8 ถึง -2.2 โวลต์ แต่ไม่มีพีกแคโทดิกปรากฏ แสดงว่าไม่เกิดการรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์นี้



รูปที่ 3.17 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.10 โมลาร์ TBABF₄ ใน DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)

3.4.2 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



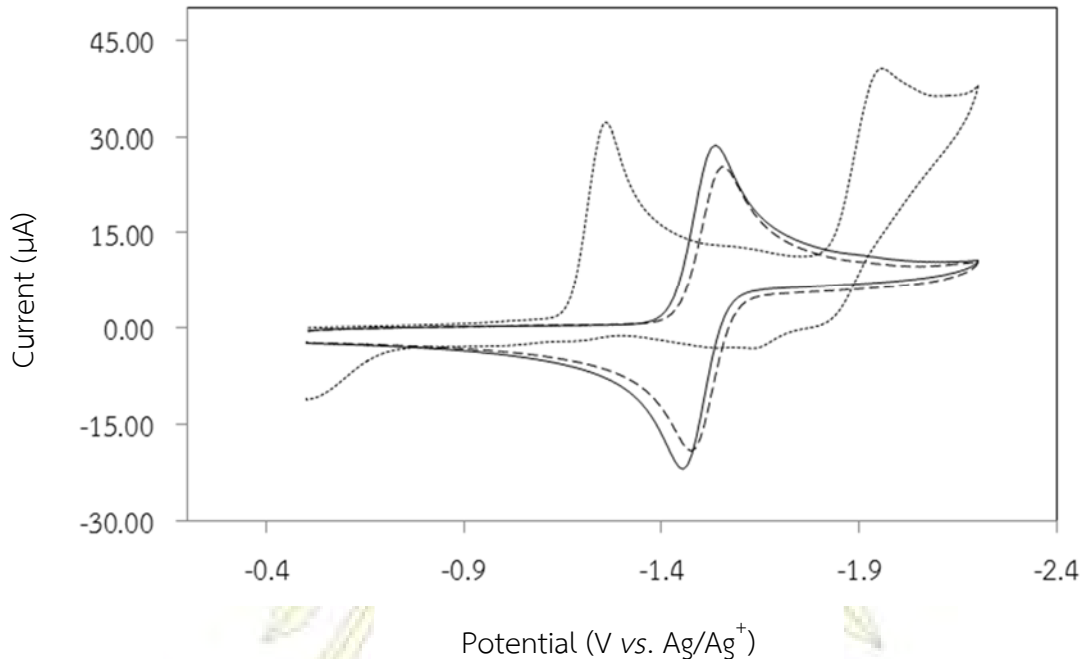
รูปที่ 3.18 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายซาโลเฟน (เส้นทึบ), เมทิล-ซาโลเฟน (เส้นประแบน) และไนโตร-ซาโลเฟน (เส้นประจุด) 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากรูปที่ 3.18 พบว่าซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟนมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าคล้ายคลึงกัน โดยซาโลเฟนเกิดพีครีดักชันหนึ่งพีคที่ศักย์ไฟฟ้าพีคแคโทดิก (cathodic peak potential; E_{pc}) เท่ากับ -1.96 โวลต์ ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าพีคแคโทดิก (cathodic peak current; i_{pc}) เท่ากับ 37.61 ไมโครแอมแปร์ และเมทิล-ซาโลเฟนเกิดพีครีดักชันที่ศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกพีคที่ 1 (E_{pc1}) เท่ากับ -1.94 โวลต์ ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าแคโทดิกพีคที่ 1 (i_{pc1}) เท่ากับ 23.20 ไมโครแอมแปร์ และยังมีพีคแคโทดิกกว้างๆ (shoulder peak) ที่ -2.03 โวลต์ โดยทั้งสองลิแกนด์ให้พีคแคโทดิกแบบผันกลับไม่ได้ แต่สำหรับลิแกนด์ไนโตร-ซาโลเฟนนั้นพบว่ามีความผิดปกติทางเคมีไฟฟ้าที่แตกต่างจากซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟน คือ มีพีคแคโทดิกของการรีดักชันของลิแกนด์ถึงสามพีคที่ E_{pc1} เท่ากับ -1.33 โวลต์ E_{pc2} เท่ากับ -1.46 โวลต์ และ E_{pc3} เท่ากับ -1.86 โวลต์ นอกจากนี้ยังมีพีคแอนอดิกของปฏิกิริยารีดอกซ์เดชันของลิแกนด์ที่ศักย์ไฟฟ้าพีคแอนอดิก (anodic peak potential; E_{pa}) เท่ากับ -0.90 โวลต์ โดยสรุปข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าเหล่านี้ในตารางที่ 3.6

เมื่อเทียบค่า E_{pc1} ของซาโลเฟนกับค่าจากเอกสารอ้างอิง (9) พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันจึงเชื่อได้ว่าพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองเป็นพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟนจริง สำหรับเมทิล-ซาโลเฟน พบว่าพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าคล้ายกับซาโลเฟน อาจเนื่องจากหมู่แทนที่เป็นหมู่เมทิลซึ่งให้อิเล็กตรอนที่ไม่แรงนัก จึงไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้า แต่สำหรับไนโตร-ซาโลเฟนนั้นมีหมู่ไนโตรซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนที่แรง ทำให้ H^+ ของ phenolic hydroxyl group แยกตัวได้ง่าย จึงทำให้ค่า E_{pc} มีค่าเป็นลบน้อยกว่าซาโลเฟนและเมทิล-ซาโลเฟนมาก หรือเกิดรีดักชันได้ง่ายกว่านั่นเอง ซึ่งเมื่อเทียบกับเอกสารอ้างอิง (9) จะพบว่าค่า E_{pc} จะเปลี่ยนแปลงไปในทางเดียวกันคือไนโตร-ซาโลเฟนจะมีค่าเป็นลบน้อยกว่าซาโลเฟนมาก จาก

เหตุผลที่กล่าวมาทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าในลิแกนด์ทั้งสามตัว ไนโตร-ซาโลเฟนน่าจะเป็นลิแกนด์ที่เกิดรีดักชันได้ง่ายที่สุด ส่วนซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟนจะให้พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าคล้ายคลึงกัน นอกจากนี้หมู่ไนโตรยังทำให้พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์เปลี่ยนไปจากซาโลเฟนมากอีกด้วย

3.4.3 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

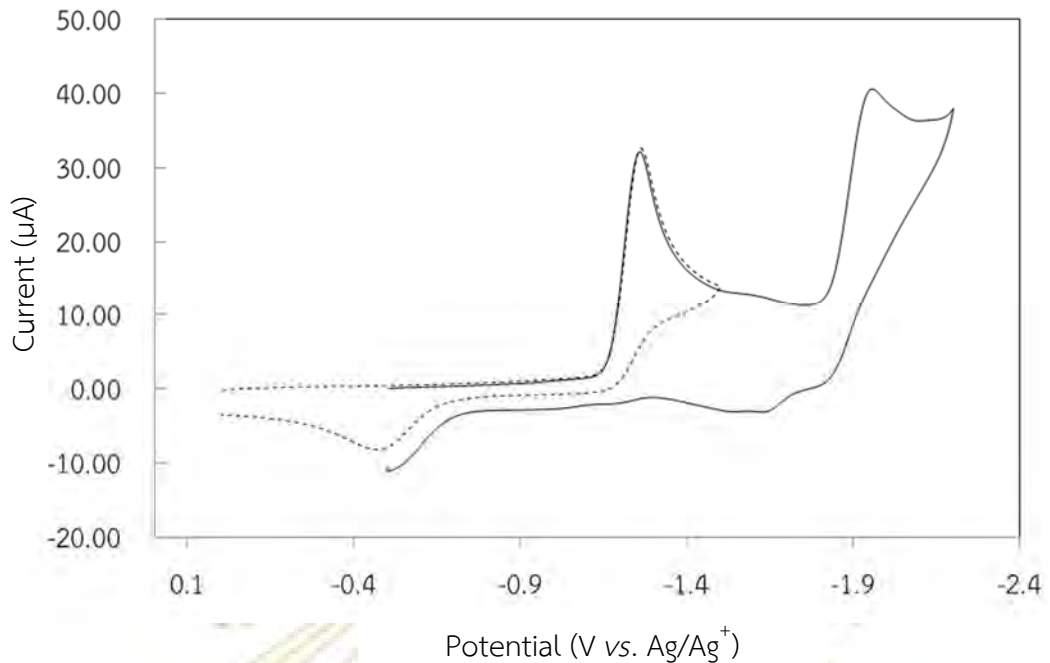


รูปที่ 3.19 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (เส้นทึบ), คอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน (เส้นประแบน) และคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน (เส้นประจุด) 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากรูปที่ 3.19 และตารางที่ 3.6 พบว่าคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน มีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าคล้ายคลึงกัน คือสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทั้งสองเกิดรีดักชัน 1 อิเล็กตรอนของคอปเปอร์(II)-คอปเปอร์(I) ที่ E_{pc1} เท่ากับ -1.54 โวลต์ (E_{pc1} ในตารางที่ 3.6) และ -1.55 โวลต์ ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน ตามลำดับ เกิดฟิร็อกซิเดชันของคอปเปอร์(I)-คอปเปอร์(II) ที่ E_{pa} เท่ากับ -1.45 โวลต์ และ -1.47 โวลต์ ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน ตามลำดับ เมื่อหาอัตราส่วนระหว่าง i_{pa} และ i_{pc1} (i_{pa}/i_{pc1} ในตารางที่ 3.6) จะได้ใกล้เคียง 1.00 ทั้งคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทั้งสองตัวนั้นเกิดรีดักชันแบบผันกลับได้ (reversible)

ในกรณีของคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนนั้นมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่ต่างจากคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน คือ มีรีดักชันถึง 2 พีคที่ E_{pc1} เท่ากับ -1.25 โวลต์ และ E_{pc2} เท่ากับ -1.96 โวลต์ นอกจากนี้มีฟิร็อกซิเดชันที่ E_{pa} เท่ากับ -0.48 โวลต์ นอกจากนี้เมื่อศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ 0 ถึง -1.5 โวลต์ (ดังรูปที่ 3.20) พบว่า เมื่อให้

ศักย์ไฟฟ้าไปถึงตำแหน่งของ E_{pc1} (เส้นประ) จะเกิดพีคออกซิเดชันที่ตำแหน่ง E_{pa} แสดงว่าพีคออกซิเดชันที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการเกิดรีดักชันที่ตำแหน่ง E_{pc1}



รูปที่ 3.20 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.50 ถึง -2.20 โวลต์ (เส้นทึบ) และช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1.50 โวลต์ (เส้นประ)

การที่คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าคล้ายคลึงกัน อาจเนื่องจากหมู่เมทิลเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนไม่แรงมากนัก จึงไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าโดยรวม แต่คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนมีพฤติกรรมแตกต่างจากคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนมาก คาดว่าเนื่องมาจากอิทธิพลของหมู่ไนโตรเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนที่แรงจึงมีผลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสาร แต่หากต้องการอธิบายพฤติกรรมที่ซับซ้อนนี้คงต้องทำ bulk electrolysis เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาของสารต่อไป

ตารางที่ 3.6 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟน, อนุพันธ์ของซาโลเฟน, คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และ อนุพันธ์ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน ที่ความเข้มข้น 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

compound	E_{pc}/V			E_{pa}/V	$i_{pc}/\mu A$		$i_{pa}/\mu A$	$E_{pc1}-E_{pa}$ (mV)	i_{pa}/i_{pc1}
	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}		i_{pc1}	i_{pc2}			
salophen	-1.96	-	-	-	37.61	-	-	-	-
methyl-salophen	-1.94	-2.03	-	-	23.20	ND	-	-	-
nitro-salophen	-1.33	-1.46	-1.86	-0.90	26.43	16.50	10.38	429.66	0.39
Cu(II) salophen	-1.54	-	-	-1.45	27.90	-	27.14	80.60	0.97
Cu(II) methyl-salophen	-1.55	-	-	-1.47	24.22	-	23.67	78.10	0.98
Cu(II) nitro-salophen	-1.25	-1.96	-	-0.48	30.54	29.13	7.80	772.00	0.26

E_{pc} = cathodic peak potential;

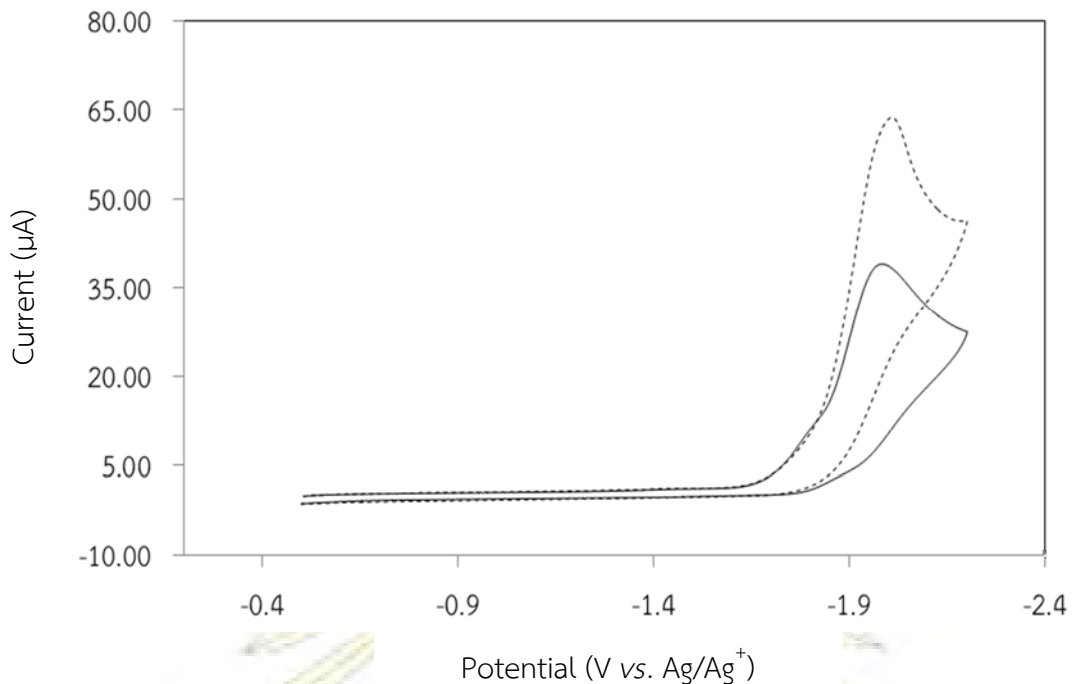
E_{pa} = anodic peak potential;

i_{pc} = cathodic peak current;

i_{pa} = anodic peak current; and

ND = peak current cannot be detected.

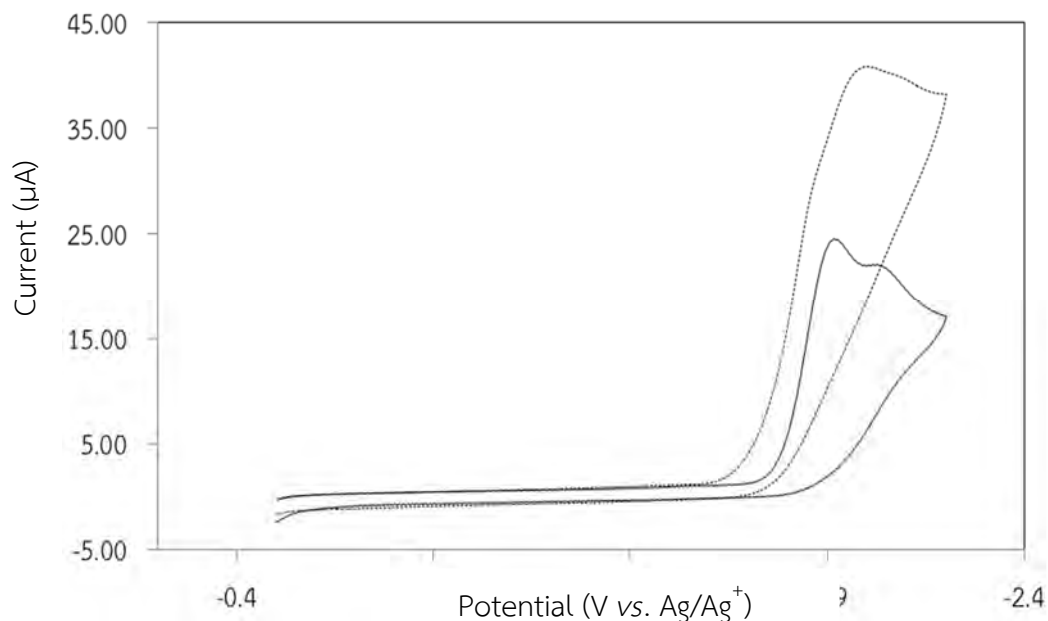
3.4.4 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.21 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)

จากรูปที่ 3.21 จะเห็นได้ว่าพฤติกรรมของซาโลเฟนภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ไม่แตกต่างจากพฤติกรรมภายใต้ไนโตรเจนมากนัก แต่ค่า E_{pc} (E_{pc1} ในตารางที่ 3.7) จะเปลี่ยนแปลงจาก -1.96 โวลต์ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนไปที่ -2.00 โวลต์ ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ หรือเปลี่ยนแปลงไปทางลบมากขึ้น 40 มิลลิโวลต์ ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้มีการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_{pc1} ในตารางที่ 3.7) จาก 37.61 ไมโครแอมแปร์ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็น 49.78 ไมโครแอมแปร์ ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อคิดเป็นร้อยละการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าแคโทดิก (%cathodic current increase) จะเพิ่มขึ้น 163% เมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่าซาโลเฟนมีแนวโน้มในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์

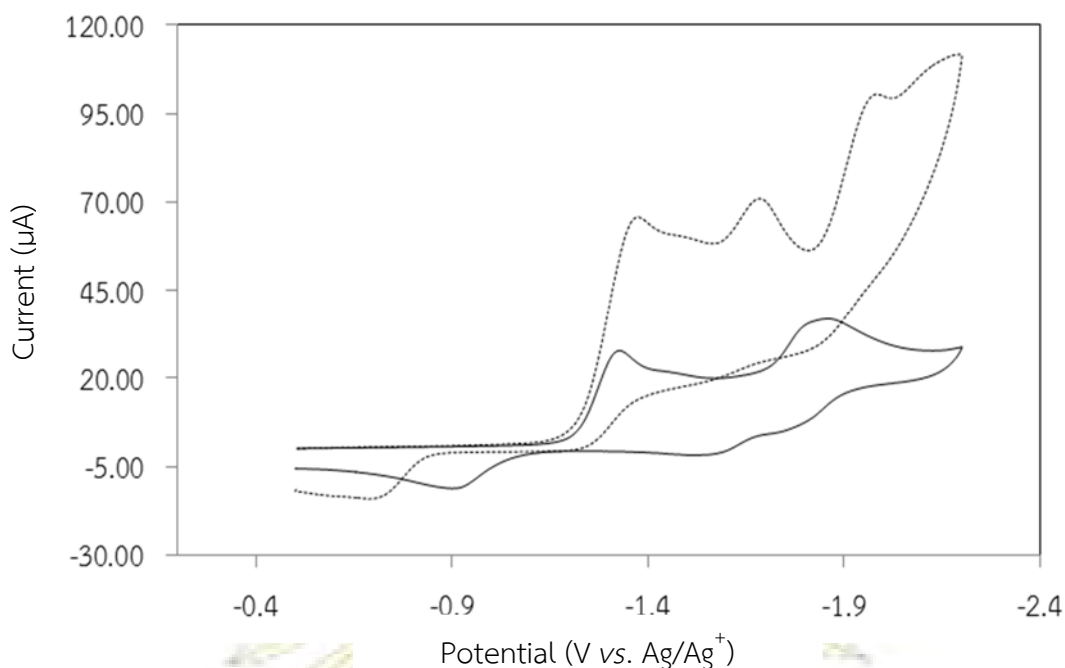
3.4.5 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์เมทิล-ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.22 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายเมทิล-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)

เช่นเดียวกับซาโลเฟนจะเห็นได้ว่าพฤติกรรมของเมทิล-ซาโลเฟนภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ไม่แตกต่างจากพฤติกรรมภายใต้ไนโตรเจนมากนัก (รูปที่ 3.22) แต่ค่า E_{pc1} จะเปลี่ยนแปลงจาก -1.94 โวลต์ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ไปที่ -2.00 โวลต์ ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ หรือเปลี่ยนแปลงไปทางลบมากขึ้น 60 มิลลิโวลต์ นอกจากนี้มีการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าสูงสุด (i_{pc1}) จาก 23.20 ไมโครแอมแปร์ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็น 39.69 ไมโครแอมแปร์ ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ หรือ %cathodic current increase มีค่า 169% ซึ่งแสดงว่าเมทิล-ซาโลเฟนมีแนวโน้มในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์เช่นกัน

3.4.6 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของไนโตร-ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์

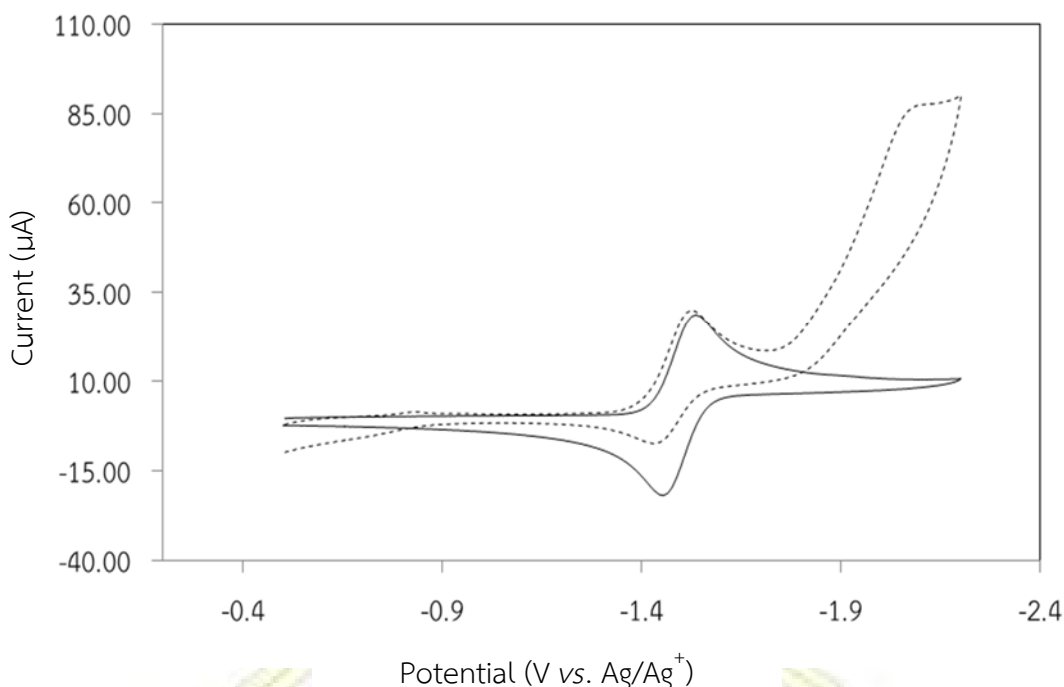


รูปที่ 3.23 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของไนโตร-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)

จากรูปที่ 3.23 จะเห็นได้ว่าพฤติกรรมของไนโตร-ซาโลเฟนภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์แตกต่างจากพฤติกรรมภายใต้ไนโตรเจนอย่างชัดเจน โดยจะมีพีครีดักชันเพิ่มขึ้นมาเป็น 4 พีค และมีค่า E_{pc} ที่ต่างออกไปดังแสดงในตารางที่ 3.7 นอกจากนี้มีการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าในภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อคิดเป็น %cathodic current increase จะได้เท่ากับ 240% จากการที่มีค่า i_{pc} และ %cathodic current increase เพิ่มขึ้นมากเมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์จึงสามารถสรุปได้ว่าไนโตร-ซาโลเฟนมีแนวโน้มที่จะสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้

เมื่อเปรียบเทียบลิแกนด์ทั้งสามชนิด จะเห็นได้ว่าซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟนมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ไนโตร-ซาโลเฟนจะมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่แตกต่างไป จึงสามารถสรุปได้ว่าหมู่ไนโตรมีผลทำให้พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟนเปลี่ยนไปในขณะที่หมู่เมทิลไม่มีผลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟน ทำให้ซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกัน แต่ไนโตร-ซาโลเฟนจะมี %cathodic current increase ที่สูงกว่าซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟนอย่างเห็นได้ชัด จึงน่าจะมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟน ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการมีหมู่แทนที่ไนโตรในโครงสร้าง

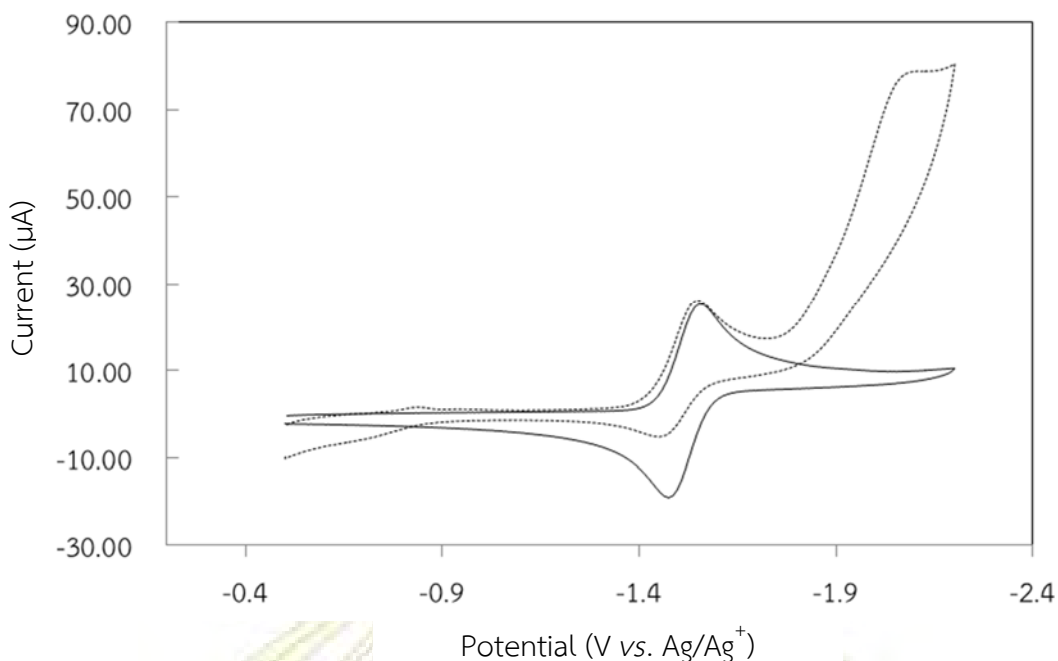
3.4.7 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.24 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)

จากรูปที่ 3.24 และสรุปข้อมูลเคมีไฟฟ้าในตารางที่ 3.7 จะเห็นได้ว่าพฤติกรรมของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์แตกต่างจากเมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน คือมีพีคแคโทดิกเพิ่มขึ้นอีก 1 พีค ที่ตำแหน่ง E_{pc2} เท่ากับ -2.08 โวลต์ มี i_{pc2} เท่ากับ 67.25 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งคาดว่าเป็นพีคที่เกี่ยวข้องกับการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ หรือสารมัธยันต์ (intermediate) ของคอปเปอร์(I) กับคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่อเทียบ i_{pc2} ที่เพิ่มขึ้นกับ i_{pc1} ในไนโตรเจนจะได้รับการเพิ่มขึ้นของ %cathodic current increase เท่ากับ 241% ซึ่งถือว่ามี การเพิ่มขึ้นที่สูงมาก นอกจากนี้มี i_{pa} (i_{pa1} ในตารางที่ 3.7) ลดลงอยู่ที่ 13.32 ไมโครแอมแปร์ในคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นหลักฐานว่าคอปเปอร์(II) ถูกใช้ไปกับปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ไม่สามารถรีออกซิเดชันกลับมาเป็นคอปเปอร์(II) ได้ทั้งหมด ส่งผลให้พีคคอปเปอร์(II)-คอปเปอร์(I) กลายเป็นพีคที่ไม่สามารถผันกลับได้ จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้จึงสามารถคาดได้ว่าคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนที่เกิดขึ้นมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเมื่อเทียบกับ %cathodic current increase ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนกับซาโลเฟนที่มีกระแสเพิ่มขึ้นเพียง 163% จะบอกได้ว่าคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนน่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่าลิแกนด์ซาโลเฟน

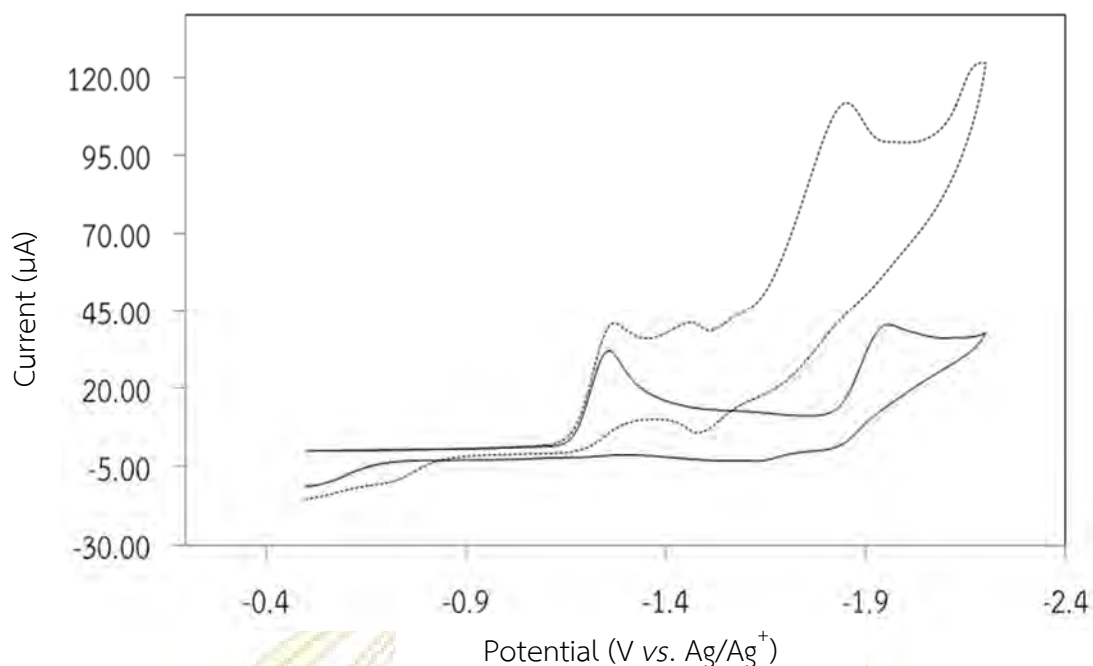
3.4.8 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน ต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.25 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)

จากรูปที่ 3.25 จะเห็นได้ว่าพฤติกรรมของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์แตกต่างจากเมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน คือเกิดพีคแคโทดิกใหม่ที่เกี่ยวข้องกับการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 1 พีค ที่ตำแหน่ง E_{pc2} เท่ากับ -2.08 โวลต์ มีค่า i_{pc2} ที่เท่ากับ 60.92 ไมโครแอมแปร์ คิดเป็น %cathodic current increase เท่ากับ 252% เมื่อเทียบกับ i_{pc1} ของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน ในบรรยากาศไนโตรเจนซึ่งถือว่าการเพิ่มขึ้นที่สูงมาก นอกจากนี้มีการลดลงของ i_{pa} ของคอปเปอร์(I)-คอปเปอร์(II) ออกซิเดชัน (i_{pa1}) จาก 23.67 โวลต์ ลดลงไปที่ 10.11 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งเป็นหลักฐานว่าคอปเปอร์(I) ที่เกิดขึ้นบางส่วนไปเกี่ยวข้องกับการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ไม่สามารถรีออกซิเดชันกลับมาเป็นคอปเปอร์(II) ได้ทั้งหมด จึงสามารถสรุปได้ว่าคอปเปอร์(I) เมทิล-ซาโลเฟนที่เกิดขึ้นมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเมื่อเปรียบเทียบ %cathodic current increase ของคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน กับเมทิล-ซาโลเฟน ที่มีกระแสเพิ่มขึ้น 169% สรุปได้ว่าคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนน่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันที่ดีกว่าเมทิล-ซาโลเฟน

3.4.9 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนต่อการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.26 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในบรรยากาศไนโตรเจน (เส้นทึบ) และคาร์บอนไดออกไซด์ (เส้นประ)

จากรูปที่ 3.26 จะเห็นได้ว่าพฤติกรรมของคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์แตกต่างจากพฤติกรรมภายใต้ไนโตรเจน โดยเกิดรีดักชันเพิ่มขึ้นเป็น 4 พีค และมีค่า E_{pc} ที่ต่างออกไปดังแสดงในตารางที่ 3.7 นอกจากนี้มีการเพิ่มขึ้นของ i_{pc} ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มี %cathodic current increase เท่ากับ 250% จึงสามารถสรุปได้ว่าคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนมีแนวโน้มที่จะสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้

ตารางที่ 3.7 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของซาลิเฟน, อนุพันธ์ของซาลิเฟน, คอปเปอร์(II) ซาลิเฟน และอนุพันธ์ของคอปเปอร์(II) ซาลิเฟน ที่ความเข้มข้น 2.0 มิลลิโมลาร์ ใน 0.10 โมลาร์ TBABF₄-DMF ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

Compound	Condition	E_{pc}/V				E_{pa}/V		$i_{pc}/\mu A$				$i_{pa}/\mu A$		i_{pa1}/i_{pc1}	Current increase		
		E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}	E_{pc4}	E_{pa1}	E_{pa2}	i_{pc1}	i_{pc2}	i_{pc3}	i_{pc4}	i_{pa1}	i_{pa2}		i_{N_2}	i_{CO_2}	%
salophen	N ₂	-1.96	-	-	-	-	-	37.61	-	-	-	-	-	-	i_{pc1}	i_{pc1}	163
	CO ₂	-2.00	-	-	-	-	-	49.78	-	-	-	-	-				
methyl-salophen	N ₂	-1.94	-	-	-	-	-	23.20	ND	-	-	-	-	i_{pc1}	i_{pc1}	169	
	CO ₂	-2.00	-	-	-	-	-	39.69	-	-	-	-	-				
nitro-salophen	N ₂	-1.33	-1.86	-	-	-0.90	-	26.43	ND	16.50	-	10.38	-	i_{pc1}	i_{pc1}	240	
	CO ₂	-1.37	-1.68	-1.68	-1.98	-0.71	-	63.55	ND	12.48	43.88	13.41	-				
Cu(II) salophen	N ₂	-1.54	-	-	-	-1.45 ^a	-	27.90	-	-	-	27.14	-	0.97	i_{pc2}	i_{pc1}	241
	CO ₂	-1.52	-2.08	-	-	-1.44 ^a	-	28.67	67.25	-	-	13.32	-	0.46			
Cu(II) methyl-salophen	N ₂	-1.55	-	-	-	-1.47 ^a	-	24.22	-	-	-	23.67	-	0.98	i_{pc2}	i_{pc1}	252
	CO ₂	-1.55	-2.08	-	-	-1.45 ^a	-	24.77	60.92	-	-	10.11	-	0.41			
Cu(II) nitro-salophen	N ₂	-1.25	-1.96	-	-	-0.48	-	30.54	29.13	-	-	7.80	-	-	i_{pc3}	i_{pc1}	250
	CO ₂	-1.27	-1.45	-1.85	-	-0.60	-0.51	39.27	4.90	76.27	25.51	8.64	14.82	-			

E_{pc} = cathodic peak potential; E_{pa} = anodic peak potential; i_{pc} = cathodic peak current; and i_{pa} = anodic peak current.

current increase = $(i_{N_2} / i_{CO_2}) \times 100\%$

^a shoulder peak. ND = peak current cannot be determined.

ตารางที่ 3.7 สรุปข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารที่เตรียมขึ้นทั้งหกชนิดในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบลิแกนด์ทั้งสามชนิดจะเห็นได้ว่า ซาโลเฟน และเมทิล-ซาโลเฟนมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่คล้ายคลึงกัน แต่ไนโตร-ซาโลเฟนจะมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่ต่างออกไปซึ่งเป็นผลจากหมู่ไนโตร แต่อย่างไรก็ตามลิแกนด์ทั้งสามชนิดนั้นก็มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ดังที่ได้อธิบายไปก่อนหน้านี้ แต่ไนโตร-ซาโลเฟนจะเป็นลิแกนด์ที่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าลิแกนด์ชนิดอื่นเนื่องจากมี %cathodic current increase ที่สูงแตกต่างจากลิแกนด์ชนิดอื่นมาก สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งสามชนิดจะเห็นได้ว่าคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่คล้ายคลึงกัน แต่คอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนนั้นจะมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่ต่างออกไป โดยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งสามชนิดนั้นสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบ %cathodic current increase พบว่าคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนมี %cathodic current increase ที่สูงที่สุด และยังมีผลจากการที่ i_{pa} ของพีคออกซิเดชันจากคอปเปอร์(I) กลับมาเป็นคอปเปอร์(II) นั้นลดลงแสดงถึงการที่คอปเปอร์(I) ซาโลเฟน และคอปเปอร์(I) เมทิล-ซาโลเฟนที่เกิดขึ้นมีส่วนร่วมกับการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้คาดว่าคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน มีความเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) อีกสองชนิด นอกจากนี้สำหรับคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนนั้นแม้จะมี %cathodic current increase ไม่แตกต่างจากคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนมากนัก แต่ไม่มีคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ของคอปเปอร์(II)-คอปเปอร์(I) และยังมีไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ซับซ้อนมาก ซึ่งควรนำไปศึกษาด้วย bulk electrolysis ต่อไปเพื่อให้เข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) กับลิแกนด์ทั้งสามชนิด พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) จะมี %cathodic current increase สูงกว่าลิแกนด์ซึ่งสรุปได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) จะมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าลิแกนด์



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟน, อนุพันธ์ของซาโลเฟน (เมทิล-ซาโลเฟน และไนโตร-ซาโลเฟน), คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (คอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟน) ทดสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี (mass spectrometry) เทคนิคยูวีวิสิเบิล-สเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์-สเปกโทรสโกปี (nuclear magnetic resonance spectroscopy) ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นสารที่ต้องการ หลังจากนั้นนำลิแกนด์ซาโลเฟน, อนุพันธ์ของซาโลเฟน, คอปเปอร์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์ของคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน มาศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้า และทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าหมู่ไนโตรในไนโตร-ซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน มีผลทำให้พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าแตกต่างจากซาโลเฟน และคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน ในขณะที่หมู่เมทิลนั้นไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้า แต่อย่างไรก็ตามพบว่าลิแกนด์ทั้งสามชนิด และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งสามชนิดมีแนวโน้มที่จะสามารถเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ โดยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) มีแนวโน้มที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าลิแกนด์ เมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์ทั้งสามชนิดพบว่าไนโตร-ซาโลเฟนมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้ดีที่สุด แต่ในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งสามชนิดนั้นพบว่าคอปเปอร์(II) เมทิล-ซาโลเฟนเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) อีกสองชนิด



เอกสารอ้างอิง

- [1] Finn, C.; Schnittger, S.; Yellowlees, L. J.; Love, J. B.; Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chem Commun.* **2012**, *48*, 1392–1399.
- [2] Meshitsuka, S.; Ichikawa, M.; Tamaru, J.; Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide. *Chem Commun.* 1974, *5*, 158-159.
- [3] Mahmood, M. N.; Masheded, D.; Harty, C. J.; Use of gas-diffusion electrodes for high-rate electrochemical reduction of carbon dioxide II. reduction at metal phthalocyanine-impregnated electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 1223-1227.
- [4] Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Saveant, M.; Chemical catalysis of electrochemical reactions. Homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron(0) porphyrins. Role of the addition of magnesium cations. *J. Am Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8455-8466.
- [5] Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T.; Electrochemical CO₂ reduction catalyzed by ruthenium complexes [Ru(bpy)₂(CO)₂]₂⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. Effect of pH on the formation of CO and HCOO⁻. *Organometallics.* **1987**, *6*, 181-186
- [6] Laitar, D. S.; Muller, P.; Sadighi, J. P.; Efficient Homogeneous Catalysis in the Reduction of CO₂ to CO. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196-17197.
- [7] Zolezzi, S.; Decinti, A.; Spodine, E.; Syntheses and characterization of copper(II) complexes with Schiff-base ligands derived from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde. *Polyhedron.* **1999**, *18*, 897 –904.
- [8] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702-706.
- [9] Decinti, A.; Spodine, E.; Zolezzi, S.; Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff-base ligands. *Polyhedron.* **2002**, *21*, 55–59.
- [10] Fisher, B.; Eisenberg, R.; Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7361-7363.
- [11] Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O.; Electrocatalytic Process of CO Selectivity in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Media. *Electrochim. Acta.* **1994**, *39*, 1833.
- [12] Mukherje, C.; Phukan, B.; Singh, S.; Verma, A.; Salen ligand complexes as electrocatalysts for direct electrochemical reduction of gaseous carbon dioxide to value added products. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3581–3589
- [13] Styring, P.; Coninck, H.; Armstrong, K.; Carbon capture and utilization in the green economy, *The center for low carbon future.* **2011**, 501.
- [14] Skoog, D.A., et al., *Fundamentals of Analytical Chemistry.* 2013: Cengage Learning.
- [15] Wang, J., *Analytical Electrochemistry.* 2006: Wiley.

- [16] Christian, G.D., *ANALYTICAL CHEMISTRY, 6TH ED.* 2007: Wiley India Pvt. Limited.
- [17] Skoog, D.A., *Fundamentals of Analytical Chemistry.* 2004: Thomson-Brooks/Cole.
- [18] Zoski, C.G., *Handbook of Electrochemistry.* 2007: Elsevier.
- [19] Abdirisak, A. I.; Armando, G.; Elio, V.; Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂salen and H₂salophen. *Electrochim. Acta.*, **1996**, *96*, 2065-2071.
- [20] Archer, R. D.; Chen, H.; Thomson, L. C.; Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium(III) Schiff Base Complexes^{1a}. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2089-2095.
- [21] Masound, S.; Maryam, S.; Fatemah, D.; Flexible ligand synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexane with host (nanocavity of zeolite-Y)/guest (Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of tetrahydro-salophen) nanocomposite materials. *Elsevier.* **2008**, *116*, 77-85
- [22] Michael, P.; Weberski, Jr.; Craig C. M.; Christopher G. H.; Synthesis and X-ray structural characterization of M(3,5-^tBu₂-salophen) (M = Cu, V=O). *Polyhedron.* **2006**, *25*, 119-123.
- [23] Dong, W.; Duan, J.; Guan, Y.; Shi, J.; Zhao, C.; Synthesis, crystal structure and spectroscopic behaviors of Co(II) and Cu(II) complexes with Salen-type bisoxime ligands. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, *362*, 1129-1134.
- [24] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organic Chemistry*, 3rd ed. W. H. Freeman Co., New York, 1998.
- [25] Debdulal, M.; Michael, G. B.; Jeffrey, F. G.; Saoibal, G.; Gurucharan, M.; Synthesis and characterization of Cu(II) complexes of tetradentate and tridentate symmetrical Schiff base ligands involving o-phenelenediamine, salicylaldehyde and diacetylmonoxime. *Transition. Met. Chem.* **2010**, *35*, 197-204.
- [26] Kumar, D. N.; Garg, B. S.; Some new cobalt(II) complexes Synthesis, characterization and thermal studies. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *69*, 607-616.

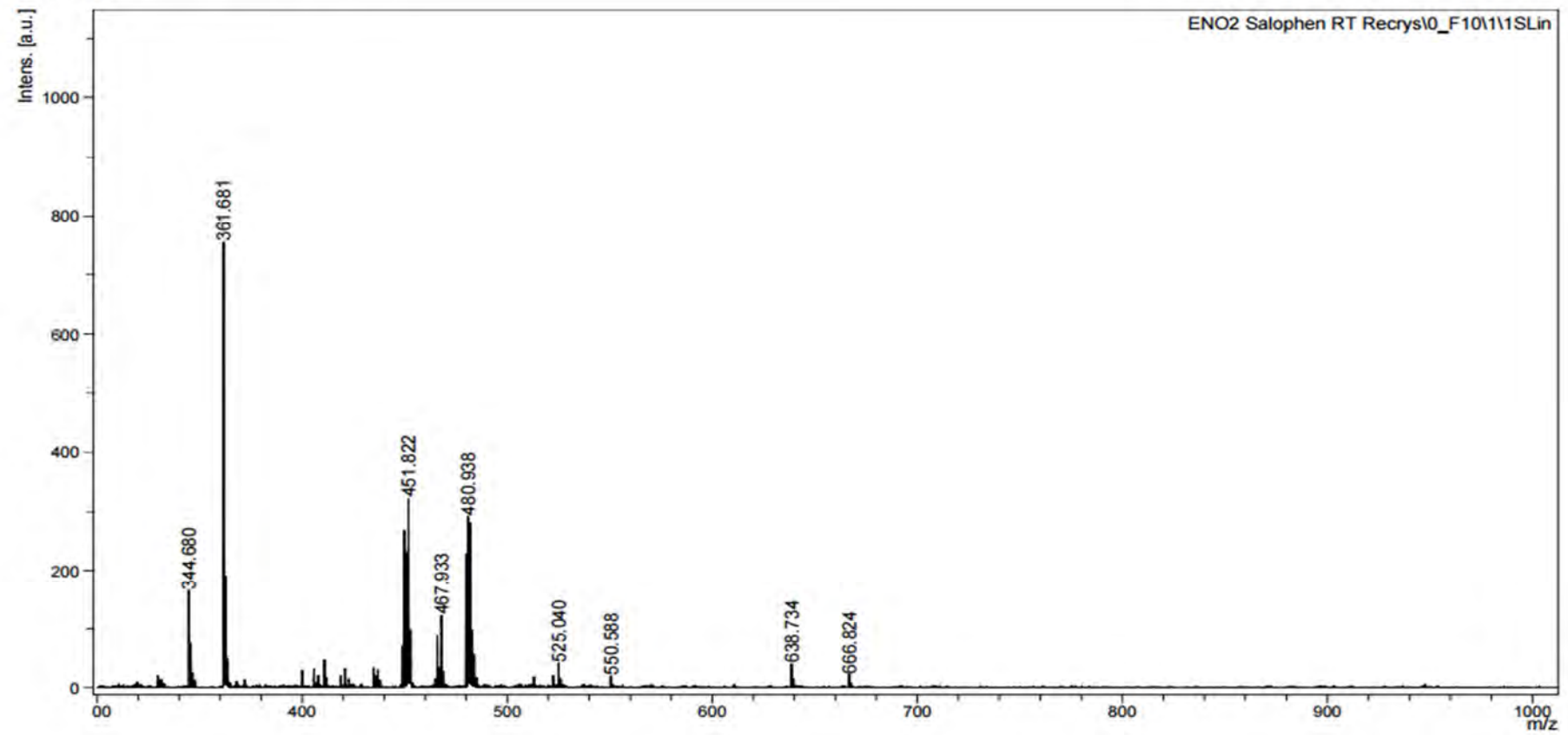


ภาคผนวก

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\261216\NO2 Salophen 60 Recryst\0_F9\1

Comment 1 NO2 Salophen 60 Recryst

Comment 2



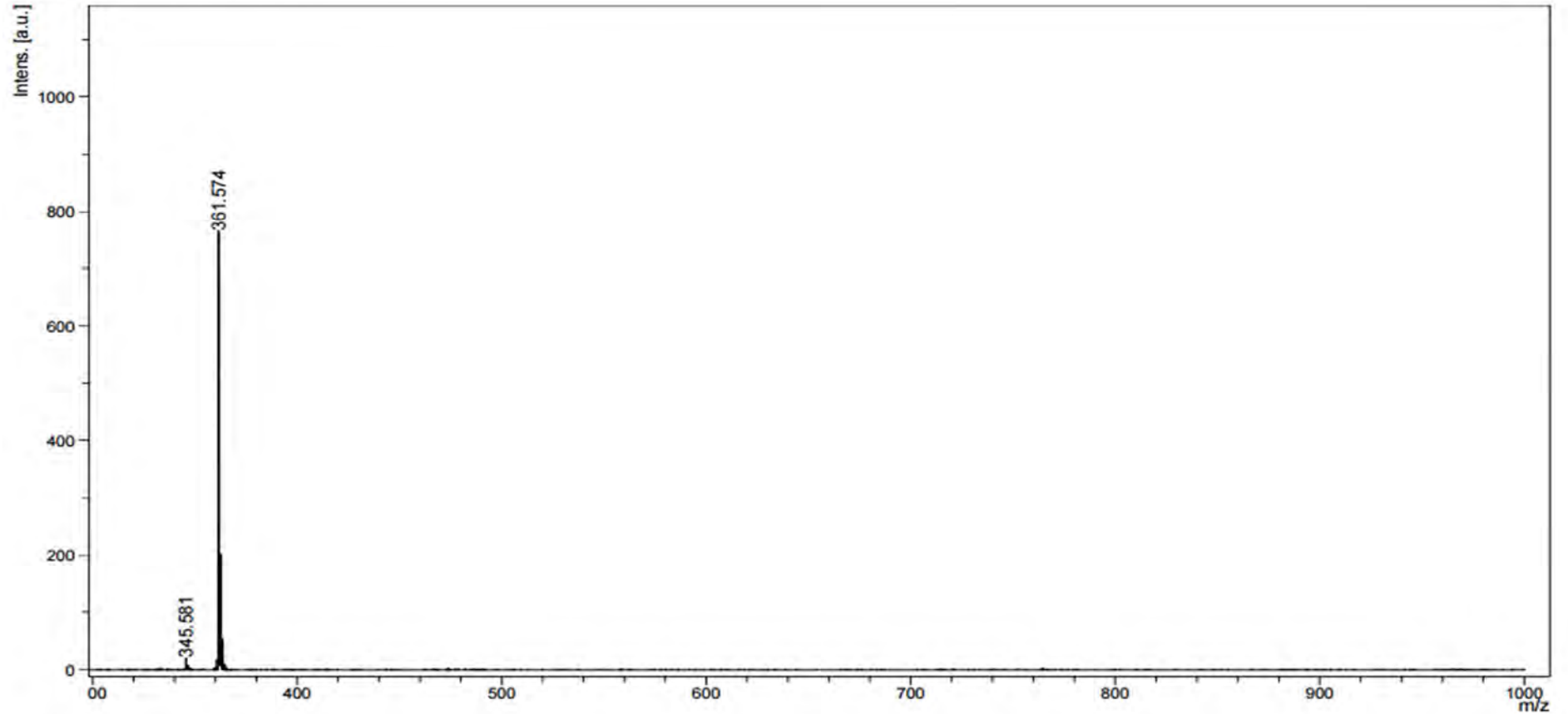
รูปที่ A-1 mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟน เมื่อทิ้งสารไว้ 2 อาทิตย์



D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst\0_H61

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2

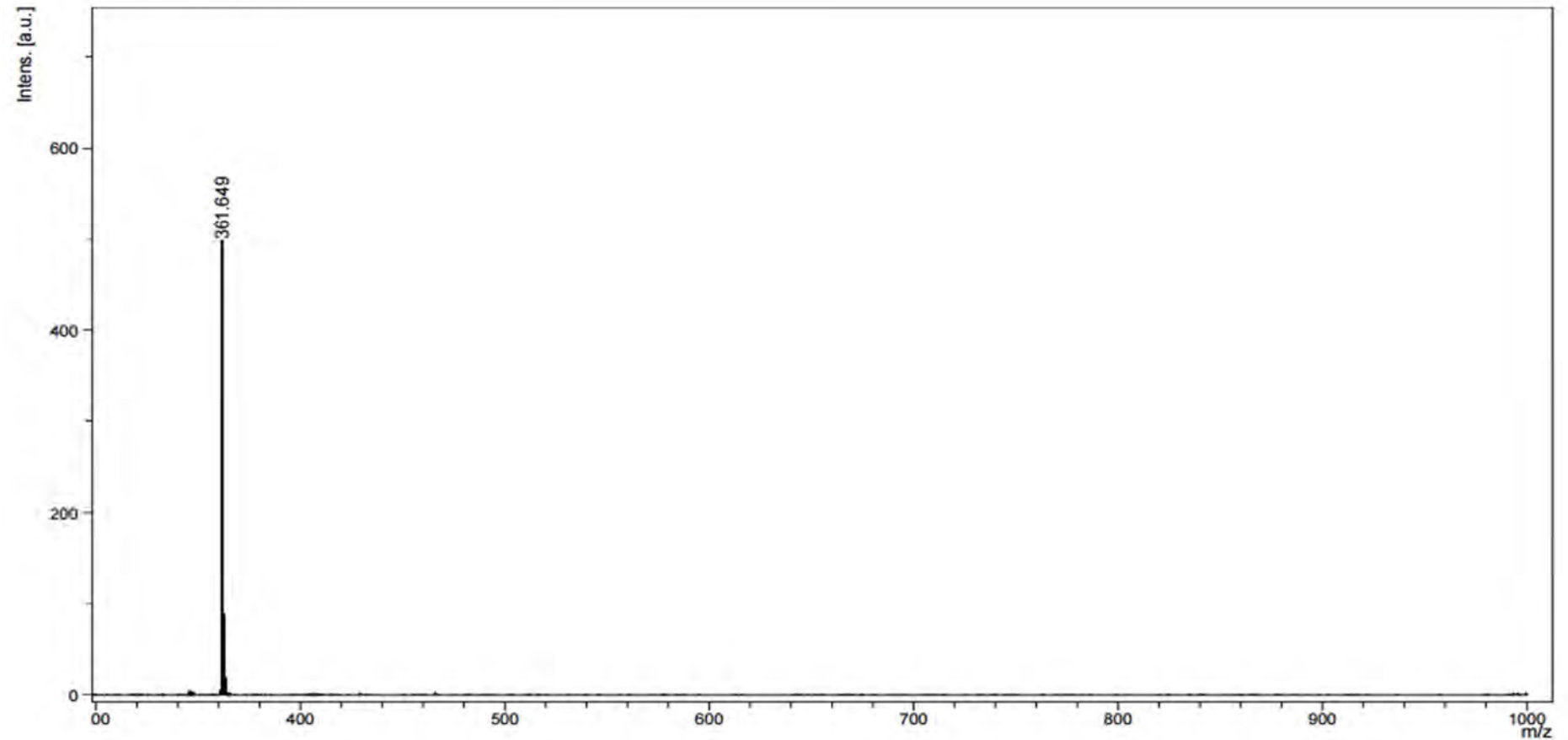


รูปที่ A-2 แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนสังเคราะห์ที่ภาวะที่ 1 เมื่อเก็บสารไว้ 2 อาทิตย์

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recrys\0_H6\1

Comment 1 T 40 C_Recrys

Comment 2

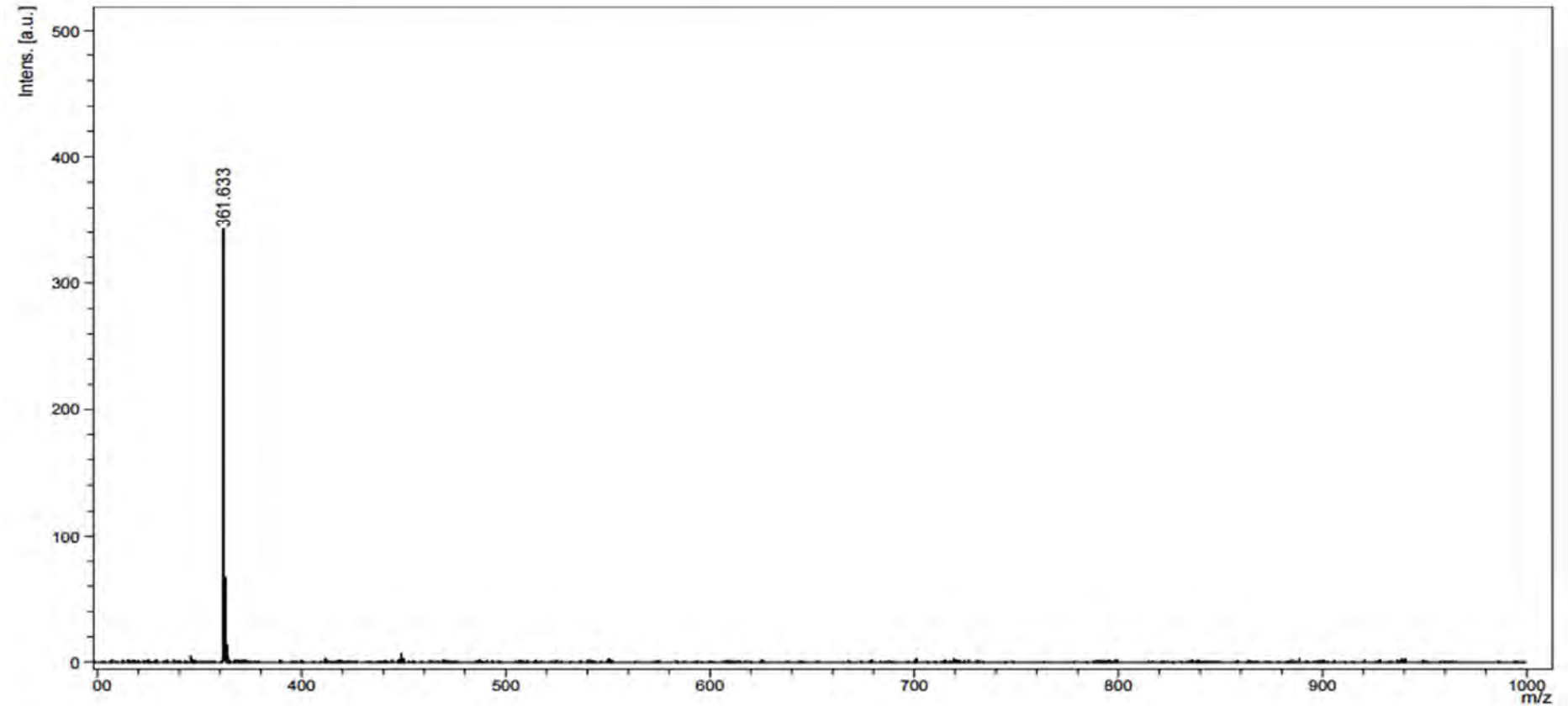


รูปที่ A-3 แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนสังเคราะห์ที่ภาวะที่ 2 เมื่อเก็บสารไว้ 2 อาทิตย์

D:\DATA\Jiraponglp aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst0_H61

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2

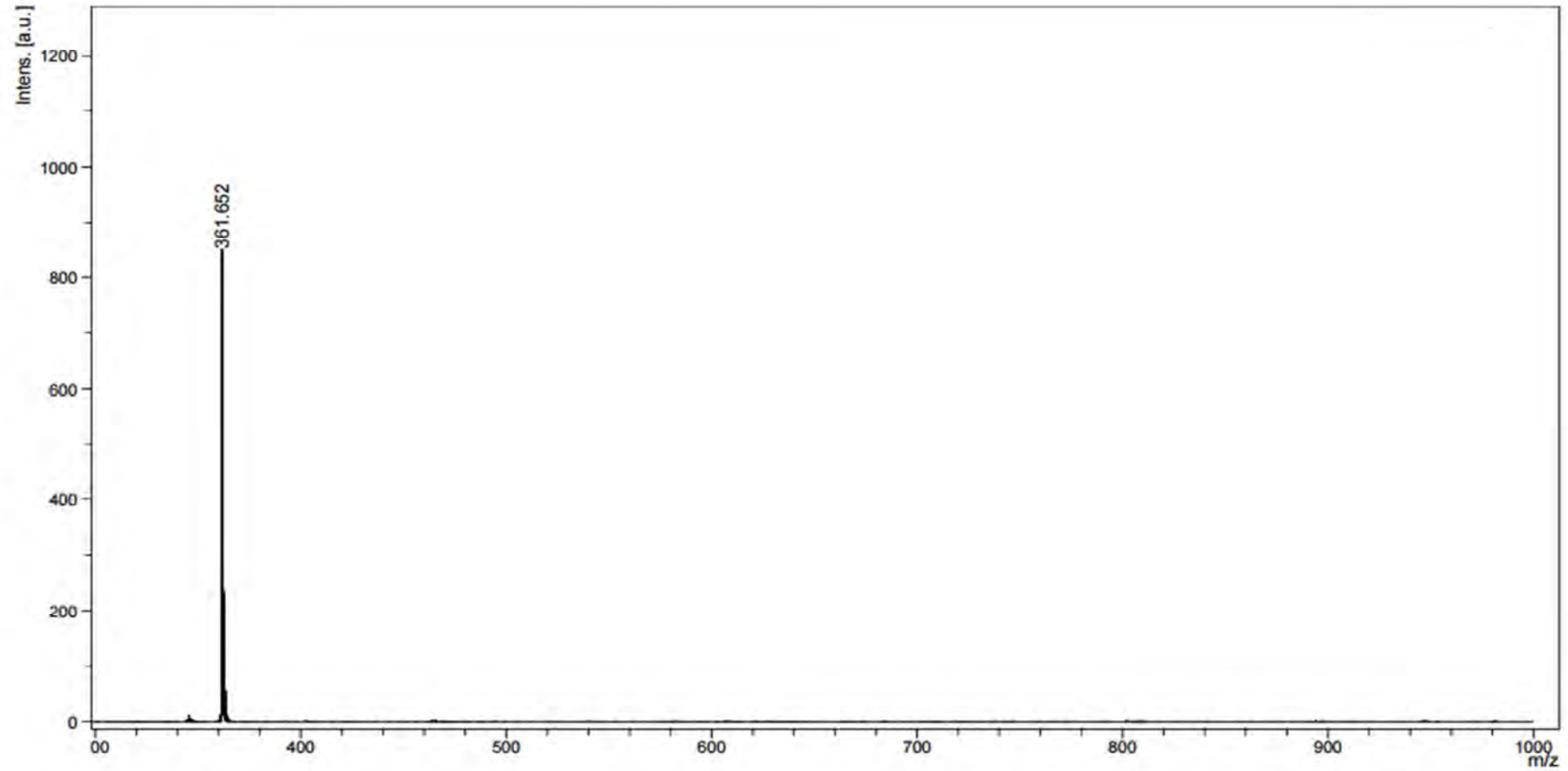


รูปที่ A-4 แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนสังเคราะห์ที่ภาวะที่ 3 เมื่อเก็บสารไว้ 2 อาทิตย์

D:\DATA\Jirapong\p aob\SALOPHEN_PUNCHA\24-10-2016\T 40 C_Recryst0_H611

Comment 1 T 40 C_Recryst

Comment 2



รูปที่ A-5 แสดง mass spectrum ของไนโตร-ซาโลเฟนสังเคราะห์ที่ภาวะที่ 4 เมื่อเก็บสารไว้ 2 อาทิตย์

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวชนิกานต์ โทมอญ เกิดเมื่อวันที่ 16 กันยายน พ.ศ.2537 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์จากโรงเรียนบดินทรเดชา (สิงห์ สิงหเสนี) กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2555 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ 48/48 หมู่บ้านลาดดารมย์ วัชรพล ถนนสุขุมวิท 5 ตำบลบางเขน อำเภอท่าแร้ง จังหวัดกรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10220

