

547.7
Q 215 D
3.3

การสังเคราะห์ 3,3-(1,3-propanediyl)dinitrilo

bis(2-butanone)dioxime Mn(II)

ปริญญาโท

ของ

รับเชิญ ภาควิชาเคมี

11 พ.ค. 2535

เสนอต่อมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร

เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้า

ปริญญาโท สาขาเคมี

มีนาคม 2528

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

178699

คณะกรรมการที่ปรึกษาประจำตัวนิสิตและกรรมการสอบ ได้พิจารณาปฏิญญาณิพนธ์ฉบับนี้แล้ว
เห็นสมควรรับ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิตของมหาวิทยาลัยศรี-
นครินทรวิโรฒได้

คณะกรรมการที่ปรึกษา

คณะกรรมการสอบ

.....
..... ประธาน

.....
..... ประธาน

.....
..... กรรมการ

.....
..... กรรมการ

.....
..... กรรมการ

ประกาศนุญประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่งจาก ดร.สุธาทิพย์ สิริไพศาลพิพัฒน์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ อาจารย์สมคิด เกษรสมบูรณ์ และคณา-
จารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร ที่ได้กรุณาให้ความ
รู้ ข้อคิดเห็น แนะนำ ตลอดจนการแก้ไขข้อบกพร่อง ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ผู้วิจัยขอน้อมรำลึกถึงพระคุณของบิดามารดา และญาติพี่น้องที่ได้กำสัจใจและกำสัจทรัพย์
สนับสนุนการศึกษาของผู้วิจัยตลอดมา

วันเพ็ญ กาญจนกิจโสภณ

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ	1
จุดประสงค์	1
ความมุ่งหมายในการศึกษาค้นคว้า	5
ความสำคัญ	6
2 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย	7
3 วิธีดำเนินการศึกษาค้นคว้า	15
สารเคมี	15
เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาค้นคว้า	15
การสังเคราะห์สัณกณฑ์ 3,3-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone) dioxime หรือ PreH	16
การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	16
4 การวิเคราะห์ข้อมูล	19
สัณกณฑ์ 3,3-(1,3-propanediyl dinitrilo) bis(2-butanone) dioxime หรือ PreH	19
การพิสูจน์โครงสร้างสัณกณฑ์ PreH โดยใช้อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี	19
การพิสูจน์โครงสร้างของสัณกณฑ์ PreH โดยใช้นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี	21
การพิสูจน์สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อินฟราเรดสเปกโตร สโคปี	25
การพิสูจน์สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้นิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี	27

บทที่	หน้า
5	
บทย่อ สรุป อภิปรายผล และข้อ เสนอแนะ	31
สรุปผลการทดลอง	31
อภิปรายผล	32
ข้อ เสนอแนะ	32
8	
บรรณานุกรม	34
ภาคผนวก	35

บัญชีตาราง

ตาราง

หน้า

1.	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของโลหะกับระยะพันธะ 0.....0 ในสารประกอบเชิงซ้อน $[M(DMG)_2]$	7
2.	ความสัมพันธ์ระหว่างระยะพันธะ 0.....0 ของสาร ประกอบเชิงซ้อน Ni(II) กับลิแกนด์ที่มีสเฟียริค รัไควเมนต์ ต่างกัน	8
3.	การเปลี่ยนระยะของพันธะ 0.....0 ของสารประกอบ เชิงซ้อน dioxime และ amineoxime	9
4.	เคมีคัล ชิฟท์ และความถี่ของการยืดของพันธะไฮโดรเจน (O-H-O) ในสารประกอบเชิงซ้อน oxime	10
5.	อินฟราเรดสเปกตรัมของลิแกนด์	19
6.	นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของลิแกนด์	22
7.	อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้	25

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 Phthalocyanine	12
2 Manganese (II) phthalocyanine	13
3 การแทนที่ Pyridine ใน Manganese (II) phthalocyanine	14
4 อินฟราเรดสเปกตรัมของลิแกนด์ PreH	20
5 สเปกตรัมของ cyclohexylmethanol ใน CCl_4 แสดงการยืด O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลอิสระ และ O-H ที่ก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล	21
6 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของลิแกนด์ PreH	23
7 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้	26
8 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสารที่ สังเคราะห์ได้	29
9 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสาร ประกอบเชิงซ้อน Co(II)	30

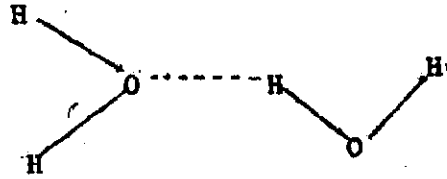
ภูมิหลัง

ในการศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของสารโมเลกุลขนาดใหญ่ทางชีวภาพ (Biological Macromolecules) เช่น เอนไซม์ โคเอนไซม์ หรือโปรตีนเป็นสิ่งที่มีนักวิทยาศาสตร์พยายามศึกษาค้นคว้ามาเป็นเวลานาน แต่เนื่องจากโมเลกุลขนาดใหญ่ทางชีวภาพเหล่านี้มีลักษณะโครงสร้างที่ยุ่งยากทำให้ลำบากแก่การศึกษา และการนำมาใช้ในการทดลอง ฉะนั้น จึงนิยมสังเคราะห์ สารที่มีลักษณะโครงสร้างง่าย ๆ แต่ยังคงไว้ซึ่งส่วนสำคัญที่ต้องศึกษา ชาวพวกนี้เรียกว่า "สารประกอบจำลอง" (Model Compound) (Gunther L. Fichhorn, 1973 : 159-160) ตัวอย่างเช่น การศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาและอิทธิพลของโลหะสังกะสีในโปรตีน ทำได้โดยการสังเคราะห์ผลึกของสังกะสีที่มีโครงสร้างง่าย ๆ เป็นสารประกอบจำลอง

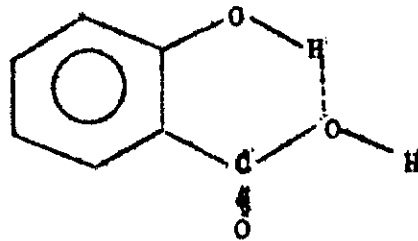
พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond) มีส่วนสำคัญเกี่ยวกับสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของสาร เช่น ทำให้ค่าคงที่ในการแตกตัวเปลี่ยนแปลง โดยปกติแล้วอะตอมไฮโดรเจนมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว ซึ่งอาจหลุดไปเหลือเพียงโปรตอนหรือไฮโดรเจนอัลตอนหรืออาจไว้ร่วมกับอะตอมอื่นเกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ได้ทั้งพันธะ แต่ปรากฏว่ามีสารหลายชนิดที่อะตอมไฮโดรเจนในสารนั้นค้ำกับอะตอมอื่นสองอะตอม ทำให้มีลักษณะคล้ายกับเป็นสะพานเชื่อมระหว่างสองอะตอมนี้ ลักษณะเช่นนี้จะเกิดขึ้นเมื่ออะตอมไฮโดรเจนค้ำอยู่กับธาตุที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนสูง ซึ่งจะทำให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นบวกมากขึ้นจนเกือบจะกลายเป็นไฮโดรเจนอัลตอน ฉะนั้นอะตอมไฮโดรเจนจึงสามารถดึงดูอะตอมอื่นที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงได้ก็อะตอมหนึ่ง เกิดเป็นพันธะไฮโดรเจน

พันธะไฮโดรเจนแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามลักษณะการเกิด ชนิดแรกเป็นพันธะไฮโดรเจนที่เกิดระหว่างโมเลกุล (Intermolecular Hydrogen Bond) เช่นการเกิดพันธะไฮโดรเจน

ของน้ำ อะตอมไฮโดรเจนของน้ำโมเลกุลหนึ่งสร้างพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมออกซิเจนของน้ำอีก
โมเลกุลหนึ่ง

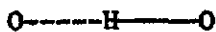


ชนิดที่สองเป็นการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (Intramolecular Hydrogen Bond) อะตอมที่เกิดพันธะไฮโดรเจนอยู่ภายในโมเลกุลเดียวกัน เช่น การเกิดพันธะไฮโดรเจนของกรดคาร์บอกซิลิก



พันธะไฮโดรเจนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามขนาด

1. พันธะไฮโดรเจนที่ขนาดต่างกัน อะตอมไฮโดรเจนจะอยู่ตรงกึ่งกลางระหว่างอะตอมที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนสูง (รูป ก) ทำให้ระยะของพันธะ $O \cdots H$ มีความยาวเท่ากัน
2. พันธะไฮโดรเจนไม่สมมาตรกัน อะตอมไฮโดรเจนจะอยู่ติดกับอะตอมที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนสูง อะตอมหนึ่งมากกว่าอีกอะตอมหนึ่ง (รูป ข) ทำให้ระยะของพันธะ $O \cdots H$ มีความยาวไม่เท่ากัน



(ก)



(ข)

นอกจากนี้ พันธะไฮโดรเจนยังสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิด ตามความแข็งแรงพันธะไฮโดรเจน

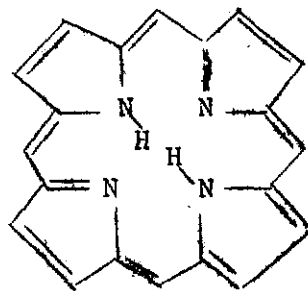
1. พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง (Strong Hydrogen Bond) มีความยาวของระยะพันธะที่วัดระหว่างสองอะตอมที่สร้างพันธะไฮโดรเจนอยู่ระหว่าง 2.00-2.40 อังสตรอม
2. พันธะไฮโดรเจนที่มีความแข็งแรงปานกลาง (Intermediate Hydrogen Bond) มีความยาวของระยะพันธะที่วัดระหว่างสองอะตอมที่สร้างพันธะไฮโดรเจนอยู่ระหว่าง 2.40-2.80 อังสตรอม
3. พันธะไฮโดรเจนที่อ่อน (Weak Hydrogen Bond) มีความยาวของระยะพันธะที่วัดระหว่างสองอะตอมที่สร้างพันธะไฮโดรเจนมากกว่า 2.80 อังสตรอมขึ้นไป

วิธีการที่ใช้ในการศึกษาพันธะไฮโดรเจน โดยทั่วไปพบว่ามีอยู่ 3 วิธี คือ

1. เทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) เป็นวิธีการสำหรับใช้หาความแข็งแรงของพันธะและหาพลังงานในการแตกตัว
2. สเปกโตรสโคปี (Spectroscopy) วิธีที่นิยมกันมากในการศึกษาพันธะไฮโดรเจนคือ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) และอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Infrared Spectroscopy) วิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีแสดงให้เห็น โดยเคมีคัล ชิฟต์ (Chemical Shift) ของอะตอมไฮโดรเจนที่เกิดพันธะไฮโดรเจนไปอยู่ที่มีความเข้มของสภาพแม่เหล็กน้อยลง (Down Field) กว่าตำแหน่งเดิม ส่วนวิธีอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี แสดงให้เห็นถึงตำแหน่งของความถี่ของการยืด (Stretching Frequency) ของกลุ่มไฮดรอกซิลที่เกิดพันธะไฮโดรเจนจะอยู่ที่ประมาณ 1700-1800 cm^{-1} โดยตำแหน่งเดิมของกลุ่มไฮดรอกซิลอิสระที่ 3500 cm^{-1} จะหายไป ซึ่งตำแหน่งของพันธะไฮโดรเจนที่ 1700-1800 cm^{-1} มีส่วนเกี่ยวข้องกับความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจน

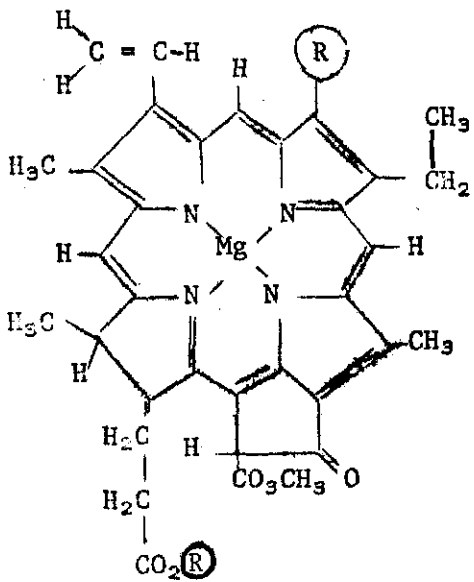
๑. คริสตัล ดิฟแฟรกชัน (Crystal Diffraction) เป็นวิธีที่นิยมมาก วิธีนี้จะให้ผลการทดลองที่ละเอียดและแม่นยำเป็นผลการทดลองทางเชิงปริมาณ สามารถคำนวณออกมาเป็นมุมและความยาวพันธะได้ วิธีนี้ต้องใช้ผลึกเดี่ยว (Single Crystal) ที่มีรูปร่างแน่นอนเป็นสารตัวอย่าง

พันธะไฮโดรเจนมีส่วนสำคัญเกี่ยวกับสมบัติทางเคมีและความไว (Reactivity) ของสารโมเลกุลขนาดใหญ่ทางชีวภาพ ดังนั้น ในการศึกษาเรื่องพันธะไฮโดรเจนจึงต้องใช้สารประกอบจำลองที่มีพันธะไฮโดรเจนอยู่ภายในโมเลกุล ซึ่งโมเลกุลขนาดใหญ่ทางชีวภาพที่พบส่วนใหญ่แล้วเป็นอนุพันธ์ของพอร์ฟิน (Porphin)

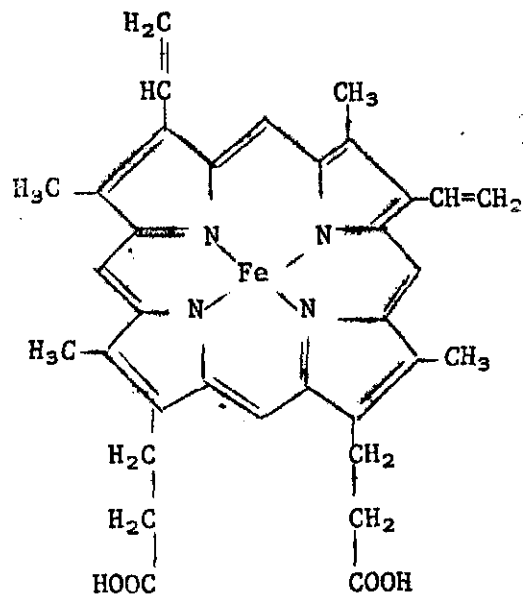


Porphin

ตัวอย่างของอนุพันธ์ที่พบ เช่น คลอโรฟิลล์ (Chlorophyll), ฮีม (Heme)

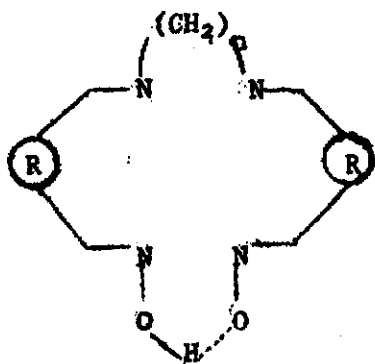


Chlorophyll



Heme

สารพวก Amine Dioxime มีลักษณะโครงสร้างที่คล้ายกับพวกพอร์ฟิน คือมีไนโตรเจน 4 อะตอม ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เชื่อม (Binding Side) กับโลหะทรานซิชันในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เช่นเดียวกับคลอโรไฟิลและซีม นอกจากนี้ยังมีหมู่ Oxime (=N-OH) 2 หมู่ ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ดังนั้นสารพวก Amine Dioxime จึงเหมาะสมที่จะเป็นสารประกอบจำลองในการศึกษาความเป็นไปของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของสารโมเลกุลขนาดใหญ่ทางชีวภาพ



Amine Dioxime

งานวิจัยซึ่งได้ต้องการศึกษารวบรวมการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน 3,3'-(1,3-propanediyl)dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) ซึ่งเป็นงานวิจัยเบื้องต้น ผลจากงานวิจัยที่สารประกอบเชิงซ้อนที่จะสังเคราะห์ได้เป็นสารประกอบจำลองตัวหนึ่งในการศึกษาถึงอิทธิพลของโลหะทรานซิชันที่มีต่อพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของสารโมเลกุลขนาดใหญ่ทางชีวภาพในขั้นต่อไป

ความมุ่งหมายในการศึกษาค้นคว้า

1. เพื่อสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน 3,3'-(1,3-propanediyl)dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) จากต้นแบบ 3,3'-(1,3-propanediyl)dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime ชื่อย่อว่า PreH* และ MnCl₂ · 4H₂O

* รูปภาคผนวก

๒. เพื่อศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $3,3'-(1,3\text{-propanediyl)dini}$
 $\text{trilo} \text{bis}(2\text{-butanone)dioxime Mn(II)}$ ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อินฟราเรด และนิวเคลียร์
แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี

ความสำคัญของการศึกษาค้นคว้า

๑. เพื่อทราบวิธีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $3,3'-(1,3\text{-propanediyl)dini}$
 $\text{trilo} \text{bis}(2\text{-butanone)dioxime Mn(II)}$

๒. เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนอื่น ๆ ที่คล้าย
คลึงกัน

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย

ในปี ค.ศ. 1953 โกดิกกี และรันเดล (L.E. Godycki and R.E. Rundel. 1953: 487-495) ได้ศึกษาโครงสร้างและอนุพันธ์ของสารประกอบเชิงซ้อนของ bis(dimethylglyoximato) metal ได้แก่ $[Ni(DMG)_2]^*$, $[Pd(DMG)_2]$ และ $[Pt(DMG)_2]$ โดยวิธีหพันธ์รอกซ์ของรังสีเอกซ์พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนพวกนี้มีพันธะไฮโดรเจน 2 พันธะอยู่ภายในโมเลกุล มีโครงสร้างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ และระยะพันธะ 0.....0 ในสารประกอบเชิงซ้อนของ Pt(II) กับ Pd(II) มีค่าใกล้เคียงกัน คือ 2.62 Å^o และ 2.626 Å^o ส่วนในสารประกอบเชิงซ้อนของ Ni(II) มีค่า 2.44 Å^o ซึ่งเขาให้ความเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของระยะพันธะ 0.....0 เกี่ยวข้องกับขนาดของอะตอมโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนนั้น ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของโลหะกับระยะพันธะ 0.....0 ในสารประกอบเชิงซ้อน $[M(DMG)_2]^*$

โลหะ	รัศมีของอะตอมโลหะ (Å ^o)	ระยะพันธะ 0.....0 (Å ^o)
Ni(II)	1.15	2.44
Pd(II)	1.28	2.626
Pt(II)	1.29	2.62

* ดูที่ภาคผนวก

ในปี ค.ศ. 1969 บรุคเนอร์และคนอื่น ๆ (S. Bruckner and others. 1969 : 278-282) ได้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{PreH})^* (\text{H}_2\text{O})] \text{ClO}_4$

ในปี ค.ศ. 1973 เมอร์ฟี (D.W. Murphy. 1973) ได้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Rh}(\text{PreH})]$

จากการศึกษาพบว่ารูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 2 ชนิด คล้ายคลึงกัน โดยที่ในโคโรเจนทั้งสี่อะตอมของลิแกนด์ PreH เกาะติดกับอ็อกซิเจนของโลหะในระนาบเดียวกัน

ในปี ค.ศ. 1979 หุสเซนและชเลมเพอร์ (M.S. Hussian and E.O. Schlemper. 1979:2277-2282) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ Ni(II) กับลิแกนด์ AO^* , EnAO^* และ PnAO^* โดยวิธีนิวตรอนดิฟแฟรกชัน พบว่าลิแกนด์ EnAO สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ni(II) ได้แข็งแรงที่สุด และระยะพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อนของ Ni(II) ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดกับ $\text{EnAO} \rangle \text{AO} \rangle \text{PnAO}$ ซึ่งเป็นผลมาจากอิทธิพลของสเตอริค-ไฮโดรเจน (Steric Requirement)

ตาราง 2 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะพันธะ 0.....0 ของสารประกอบเชิงซ้อน Ni(II) กับลิแกนด์ที่มีสเตอริค-ไฮโดรเจนแตกต่างกัน

ลิแกนด์	สารประกอบเชิงซ้อน	ระยะพันธะ 0.....0 (Å)
AO	$[\text{Ni}(\text{AO})_2\text{-H}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.420
PnAO	$[\text{Ni}(\text{PnAO-H})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.409
EnAO	$[\text{Ni}(\text{EnAO-H})\text{ClO}_4$	2.478

* คู่อิทธิพล

ในปี ค.ศ. 1971 ชแลมเพอร์ และผู้ร่วมงาน (E.O. Schlemper and coworkers. 1971:3900-4000) ได้ศึกษาลิแกนด์ DMGH, AO, EnAO, PnAO, BnAO* และ PreH พบว่า การเกิดพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อนพวกนี้ เป็นชนิดพันธะภายในโมเลกุล ระยะพันธะ 0.....0 สามารถแปรผันได้หลายวิธี คือ

1. โดยการเปลี่ยนแปลงขนาดของโลหะไอออน
2. เปลี่ยนสเตอริคไรโคเวเมนต์ของลิแกนด์ในส่วนที่เป็นระนาบรูปสี่เหลี่ยมรอบโลหะคือ เปลี่ยนจากลิแกนด์ที่มีสเตอริคไรโคเวเมนต์น้อยที่สุด เช่น ลิแกนด์ AO ให้เป็นลิแกนด์ที่มีสเตอริคไรโคเวเมนต์มาก เช่น ลิแกนด์ EnAO โดยที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงชนิดของโลหะ
3. เปลี่ยน sp^3 amine nitrogen ในลิแกนด์เป็น sp^2 imine nitrogen

ผลการศึกษาของเขาแสดงในตาราง 3

ตาราง 3 การเปลี่ยนระยะของพันธะ 0.....0 ของสารประกอบเชิงซ้อน dioxime และ amineoxime

สารประกอบเชิงซ้อน	ระยะพันธะ 0.....0 (Å)	วิธีตีฟลักซ์
[Ni(DMG) ₂]	2.44	x-ray
[Pt(DMG) ₂]	2.62	x-ray
[Ni(AO) ₂ -H] Cl.H ₂ O	2.38	x-ray
[Co(AO) ₂ -H] Cl ₂	2.422	x-ray
[Pt(AO) ₂ -H] Cl.3.5H ₂ O	2.472	neutron
[Ni(PnAO-H)] Cl.H ₂ O	2.41	neutron
[Co(PnAO-H)(NO ₂) ₂]	2.432	x-ray

* ฤทธิ์ภาคผนวก

ตาราง 3 (ต่อ)

สารประกอบเชิงซ้อน	ระยะพันธะ O...O (Å)	วิธีศึกษาพันธะ
[Pd(PnAO-H)] NO ₃	2.474	x-ray
[Ni(EnAO-H)] ClO ₄	2.478	neutron
[Cu ₂ (EnAO-H)] ₂ (ClO ₄) ₂	2.698	x-ray
[CH ₃ Co(PreH) (H ₂ O)] ClO ₄	2.39	x-ray
[Co(PreH)(CH ₃) ₂]	2.461	x-ray
[Rh(PreH)]	2.54	x-ray

ในปี ค.ศ. 1981 ศิริไพศาลพิพัฒน์ (Sutatip Siripaisarnpipat. 1981:32-62) ได้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Co(III) และ Rh(III) ของลิแกนด์ PreH, EnAO, PnAO, BnAO โดยวิธีศึกษาพันธะของรังสีเอกซ์ อินฟราเรด และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี ซึ่งแสดงในตาราง 4

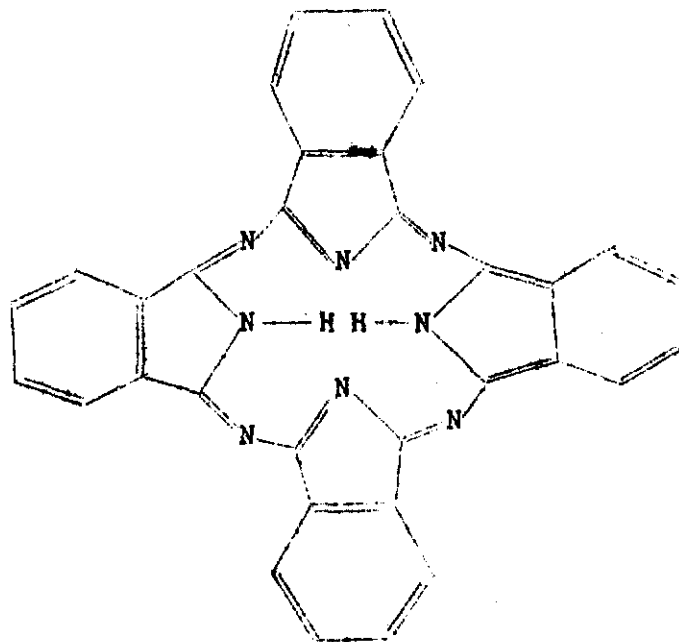
ตาราง 4 เคมีคัล ชิฟท์ และความถี่ของการยืดของพันธะไฮโดรเจน (O-H-O) ในสารประกอบเชิงซ้อน Oximes

สารประกอบเชิงซ้อน	ความถี่ของการยืด O-H-O (cm ⁻¹)	เคมีคัล ชิฟท์ δ (ppm)
[Ni(DMG) ₂]	1770	-
[ClRh(DMG) ₂ Py]	2450	12.05
[Ni((AO) ₂ -H)] ClO ₄	1802	18.4
[Co((AO) ₂ -H)] Cl ₂	1789	-
[Ni(PnAO-H)] ClO ₄	1780	18.3

ตาราง ๘ (ต่อ)

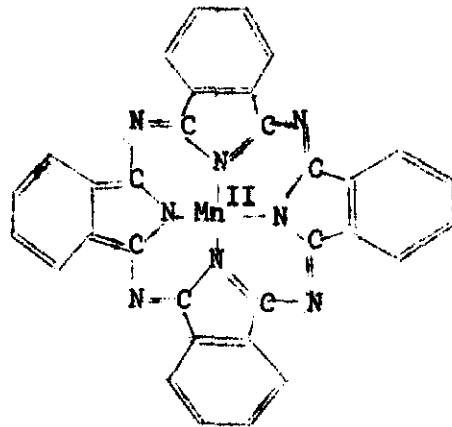
สารประกอบเชิงซ้อน	ความถี่ของการยืด O-H-O (cm^{-1})	เคมีสัณฐานวิทยา δ (ppm)
[Co(PnAO-H)(NO ₂) ₂]	1780	18.4
[Rh(PreH) Cl ₂]	1750	not observed
[Co(PreH) Cl ₂]	1772	19.35
[Rh(BnAO-H) Cl ₂]	1792	19.45
[Co(BnAO-H)(NO ₂)]	1790	19.35

ในปี ค.ศ.1930 บาร์เรตต์, เดนต์ และลินสเทด (P.A. Barrett, C.E. Dent and R.P. Linstead, 1938:1719-1735) ได้ศึกษาสมบัติทางเคมี และวิธีการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากอิออนของโลหะใหญ่ 1 ถึงหมู่ 8 ของตารางธาตุ เช่น Na, Ca, Al, Pb, V, Cr, Mn และ Pt เป็นต้น กับฟธาโลไซยานิน (Phthalocyanine) (แสดงใน ภาพประกอบ 1) ซึ่งเป็นสีแทนด์ที่นิยมใช้เป็นสารประกอบจำลองในการศึกษาทฤษฎีโพรไฟริน (Porphyrine) จากการทดสอบการกลายเป็ไอและการละลายในสารละลายอินทรีย์ของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากอิออนของโลหะใหญ่เดียวกันที่มีเลขอะตอมเพิ่มขึ้น พันธะที่มีระหว่างอิออนของโลหะกับสีแทนด์ จะมีความเป็นอิออนิกมากขึ้น



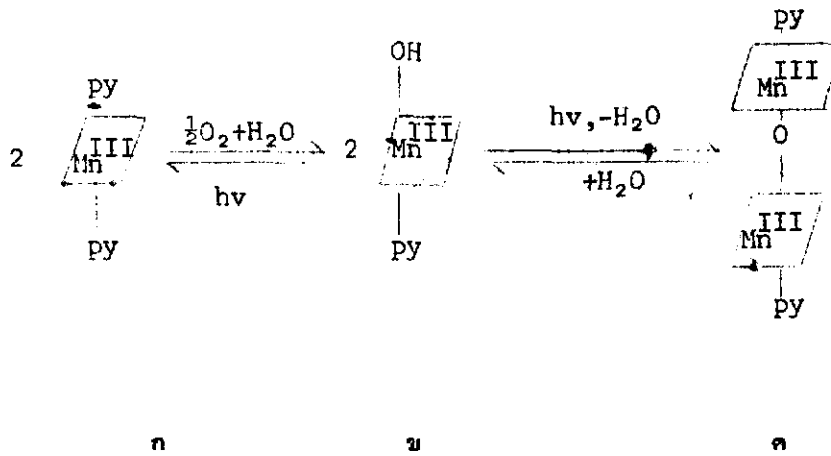
ภาพประกอบ 1 Phthalocyanine

ในปี ค.ศ. 1970 โจนส์ (William L. Jolly. 1970:464-466) ได้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อน Manganese(II) phthalocyanine (แสดงในภาพประกอบ 2) จากปฏิกิริยาของ Manganous acetate 4-hydrate, phthalonitrile และ 1,2-propanediol (propylene glycol)



ภาพประกอบ 2 Manganese(II) phthalocyanine

สมบัติที่น่าสนใจประการหนึ่งของสารประกอบเชิงซ้อน Manganese (II) phthalocyanine คือเมื่อละลายสารนี้ลงในไพริดีน (Pyridine) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ไพริดีน 2 หนึ่ง จะเข้าไปเกาะอยู่กับโลหะในตำแหน่ง axial คืออยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบ (ภาพประกอบ 3 ก) แต่ถ้าผ่านออกซิเจนลงในสารละลายไพริดีน 1 หนึ่ง จะถูกแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และ Mn(II) เปลี่ยนเป็น Mn(III) ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีเขียวซึ่งจะดูดกลืนแสงที่ 716 m μ (ภาพประกอบ 3 ข) และจะเปลี่ยนรูปร่างอย่างช้า ๆ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีน้ำเงินซึ่งดูดกลืนแสงที่ 620 m μ (ภาพประกอบ 3 ค) เมื่อทำให้ร้อนสารประกอบเชิงซ้อนสีน้ำเงินจะสามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีเขียวได้สัก การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้เกิดซ้ำได้หลายครั้ง



ภาพประกอบ 3 การแทนที่ pyridine ใน Manganese (II)
phthalocyanine

บทที่ ๓

วิธีดำเนินการศึกษาค้นคว้า

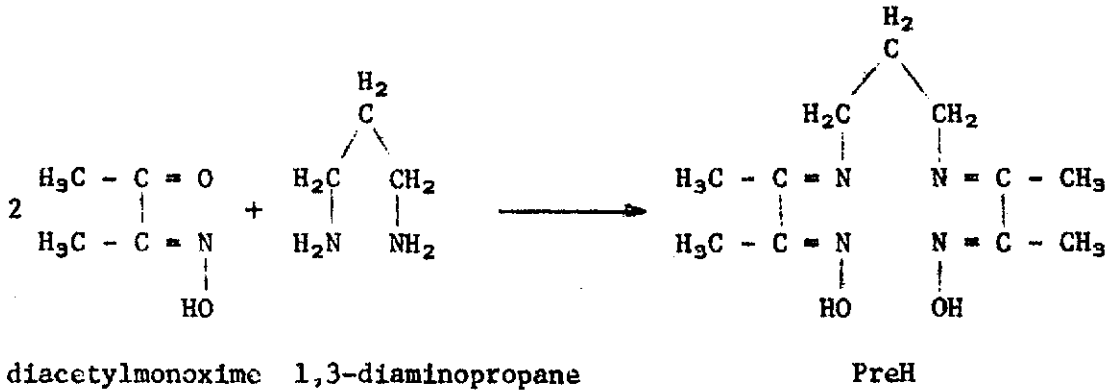
1. สารเคมี

- 1.1 diacetylmonoxime ลักษณะเป็นผงสีขาว reagent grade
- 1.2 diisopropylether ลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 65-68 C reagent grade
- 1.3 1,3-diaminopropane ลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 136 C reagent grade
- 1.4 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ลักษณะเป็นของแข็งสีชมพูอ่อน จุดหลอมเหลว 50;-
 H_2O 106°C reagent grade
- 1.6 absolute methanol ลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 64.7 C reagent grade
- 1.8 absolute ethanol ลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 78.5C reagent grade
- 1.7 acetone ลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 56.2C reagent grade

๒. เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาค้นคว้า

- 2.1 อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Infrared Spectrophotometer) Perkin Elmer 180 Grating ของกรมวิทยาศาสตร์ทหารบก โดยใช้ Nujol mulls, sodiumchloride plates
- 2.2 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer) Varian Model Em 360 ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ โดยใช้ $DMSO-d_6$ เป็นสารละลาย tetramethylsilane (TMS) เป็นสารมาตรฐาน

๑. สังเคราะห์ลิแกนด์ PreH ตามวิธีของศิริไพศาลพิพัฒน์ (Sutatip Sriripai-sarnpipat, 1981 :32-33)



- ๑.1 ใส่น้ำ diacetylmonoxime 30.0 g (0.297 moles) ลงใน diisopropylether 100 cm³ เติมน้ำ 1,3-diaminopropane 8.4 cm³ (0.10 moles)
- ๑.2 ต้มส่วนผสมที่ได้ใน water bath จนเดือด แล้วทำให้สารละลายค่อย ๆ เย็นลงด้วยการคนสารละลายอย่างช้า ๆ และเมื่อสารละลายเย็นลงจะได้ผลึกสีขาว
- ๑.3 กรองผลึกที่ได้แล้วล้างด้วย diisopropylether และล้างผลึกซ้ำอีกหลาย ๆ ครั้งด้วย absolute ether
- ๑.4 พิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ PreH โดยวิธีสเปกโตรสโกปี ซึ่งในงานวิจัยนี้ ใช้อินฟราเรด และนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี

4. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Mn(PreH)]

- 4.1 ทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Mn(PreH)] จาก MnCl₂ · 4H₂O และลิแกนด์ PreH
 - 4.1.1 ละลาย MnCl₂ · 4H₂O 1.98 g (0.01 moles) ในเมทานอล 10 cm³ อุ่นให้ร้อนขึ้นจนสารละลายเดือด เติมน้ำลิแกนด์ PreH 2.52 g (0.0105 moles) จะได้สารละลายสีน้ำตาลเข้ม เมื่อตั้งทิ้งไว้ 2-3 ชั่วโมง จะได้ตะกอนสีน้ำตาลปนอยู่กับสารที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน แยกตะกอน

ออกโดยการกรอง ตั้งตะกอนด้วยเมธานอลหลาย ๆ ครั้ง ตะกอนที่ได้คิดเป็น 28.5% ไม่ละลาย
ในส่วทำละลายอินทรีย์และน้ำ จุดหลอมเหลวสูงกว่า 250°C

4.1.2 ละลาย $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1.98 g (0.01 moles) ในเมธานอล 10 cm^3
อุณหภูมิเล็กน้อยเติมสารละลายซินแกนต์ PreH (PreH 2.52 g, 0.0105 moles ในเมธานอล
10 cm^3) จะได้สารละลายสีน้ำตาลที่ อุณหภูมิละลาย 2-3 นาที (อย่าให้เดือด) เมื่อตั้งทิ้งไว้ประมาณ
12 ชั่วโมง จะได้สารสีน้ำตาลเข้มละลายน้ำมัน แยกตะกอนออกไม่ได้

4.1.3 ละลาย $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1.98 g (0.01 moles) ในเมธานอล 10 cm^3
อุณหภูมิเล็กน้อยเติมสารละลายซินแกนต์ PreH (PreH 2.52 g, 0.0105 moles ในเมธานอล
10 cm^3) จะได้สารละลายสีน้ำตาลที่ อุณหภูมิละลาย 2-3 นาที (อย่าให้เดือด) กรองสารละลาย
ขณะร้อน จะได้ตะกอนสีน้ำตาลตั้งตะกอนด้วยเมธานอลหลาย ๆ ครั้ง ตะกอนที่ได้คิดเป็น 29.5% ไม่
ละลายในส่วทำละลายอินทรีย์และน้ำ จุดหลอมเหลวสูงกว่า 250°C

4.1.4 ละลาย $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1.98 g (0.01 moles) ในส่วทำละลายน้ำ:
อะซิโตน(น้ำ:อะซิโตน = 1:1) 10 cm^3 อุณหภูมิเล็กน้อย เติมสารละลายซินแกนต์ PreH
(PreH 2.52 g, 0.0105 moles ในส่วทำละลายน้ำ:อะซิโตน 10 cm^3) จะได้สารละลายสี
น้ำตาลที่ เมื่อตั้งทิ้งไว้ 3-5 ชั่วโมง จะได้สารสีน้ำตาลเข้มละลายน้ำมัน แยกตะกอนออกไม่ได้

4.1.5 ละลาย $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1.98 g (0.01 moles) ในส่วทำละลายน้ำ:
อะซิโตน (น้ำ:อะซิโตน = 1:9) 10 cm^3 อุณหภูมิเล็กน้อยเติมสารละลายซินแกนต์ PreH
(PreH 2.52 g, 0.0105 moles ในส่วทำละลายน้ำ:อะซิโตน 10 cm^3) จะได้สารละลายสี
น้ำตาลที่ กรองสารละลายขณะร้อน แยกตะกอนออกไม่ได้

4.1.6 ละลาย $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1.98 g (0.01 moles) ในเมธานอล 10 cm^3
อุณหภูมิเล็กน้อยเติมซินแกนต์ PreH 2.52 g (0.0105 moles) จะได้สารละลายสี
น้ำตาลที่ เมื่อตั้งทิ้งไว้ประมาณ 12 ชั่วโมง จะได้ตะกอนสีน้ำตาลปนอยู่กับสารที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน อุณหภูมิ
ละลายเล็กน้อย แยกตะกอนออกโดยการกรอง ตะกอนที่ได้คิดเป็น 46.5% ไม่ละลายในส่วทำละลาย
อินทรีย์และน้ำ จุดหลอมเหลวสูงกว่า 250°C

4.1.7 ละลาย $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.98 g (0.01 moles) ในเอทานอล 10 cm^3 อุ่นสารละลายเล็กน้อยเติมสารละลายสีแกนค์ PreH (PreH 2.52 g, 0.0105 moles ในเอทานอล 10 cm^3) จะได้สารละลายสีน้ำตาลทันที ต้มสารละลายให้เดือด 2-3 นาที สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีดำ เมื่อตั้งทิ้งไว้ 3-5 ชั่วโมง จะได้ตะกอนสีดำปนอยู่กับสารที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน อุ่นสารละลายเล็กน้อย เพื่อละลายสารที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน แยกตะกอนออกโดยการกรอง ล้างตะกอนด้วยเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง ตะกอนที่ได้คิดเป็น 80.87% ไม่ละลายในส่วทำละลายอินทรีย์และน้ำ จุดหลอมเหลวสูงกว่า 250 C

4.1.7 ละลาย $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.98 g (0.01 moles) ในเอทานอล 10 cm^3 อุ่นสารละลายเล็กน้อยเติมสารละลายสีแกนค์ PreH (PreH 2.52 g, 0.0105 moles ในเอทานอล 10 cm^3) จะได้สารละลายสีน้ำตาลทันที อุ่นสารละลายที่ได้ 2-3 นาที (อย่าให้เดือด) ตั้งทิ้งไว้ 3-5 นาที จะได้ตะกอนสีน้ำตาลปนอยู่กับสารที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน อุ่นสารละลายเล็กน้อย เพื่อละลายสารที่มีลักษณะคล้ายน้ำมัน แยกตะกอนออกโดยการกรอง ล้างตะกอนด้วยเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง ตะกอนที่ได้คิดเป็น 80.88% ละลายได้ดีในน้ำ ไม่ละลายในส่วทำละลายอินทรีย์ จุดหลอมเหลวสูงกว่า 250 C

4.2 นำตะกอนที่ได้ตาม 4.1.8 มาล้างและทำให้แห้ง ศึกษาโครงสร้างของตะกอนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อินฟราเรด และนิวเคลียสแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี

การวิเคราะห์ข้อมูล

1. สีแทนต์ 3,3'-(1,3-propanediyl)dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime

ทศชื่อ PreH

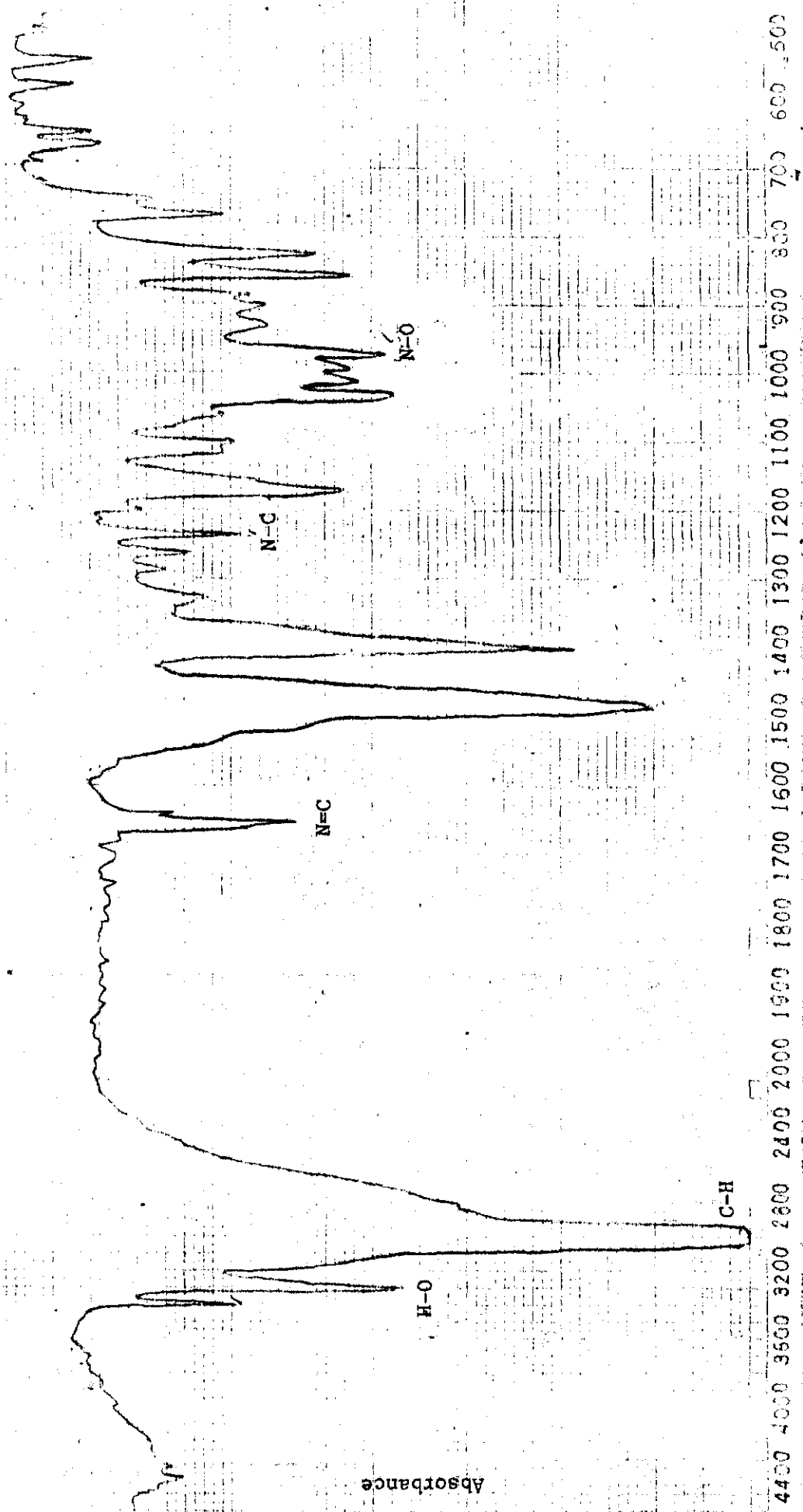
ลักษณะของสีแทนต์ PreH เป็นผงสีขาว ละลายได้ดีในน้ำ และเอทานอลมีจุดหลอม
เหลว ๘๐-๘๑ C

1.1 การศึกษาโครงสร้างของสีแทนต์ PreH โดยใช้อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

ผลการศึกษานี้แสดงในตาราง ๕ และภาพประกอบ ๔

ตาราง ๕ อินฟราเรดสเปกตรัมของสีแทนต์ PreH (Nujol mull)

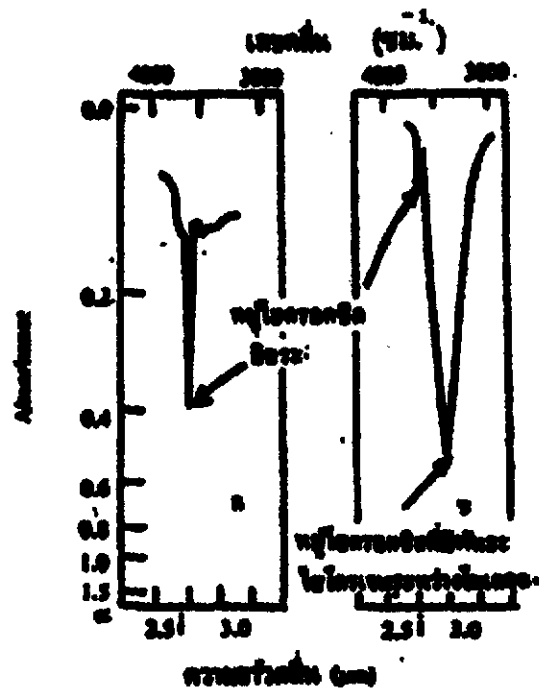
หมู่ฟังก์ชัน	ความถี่ของการยืด (cm^{-1})
C-H	3050-2950
N=C	1660
N-C	1240
N-O	965
O-H	3400, 3300



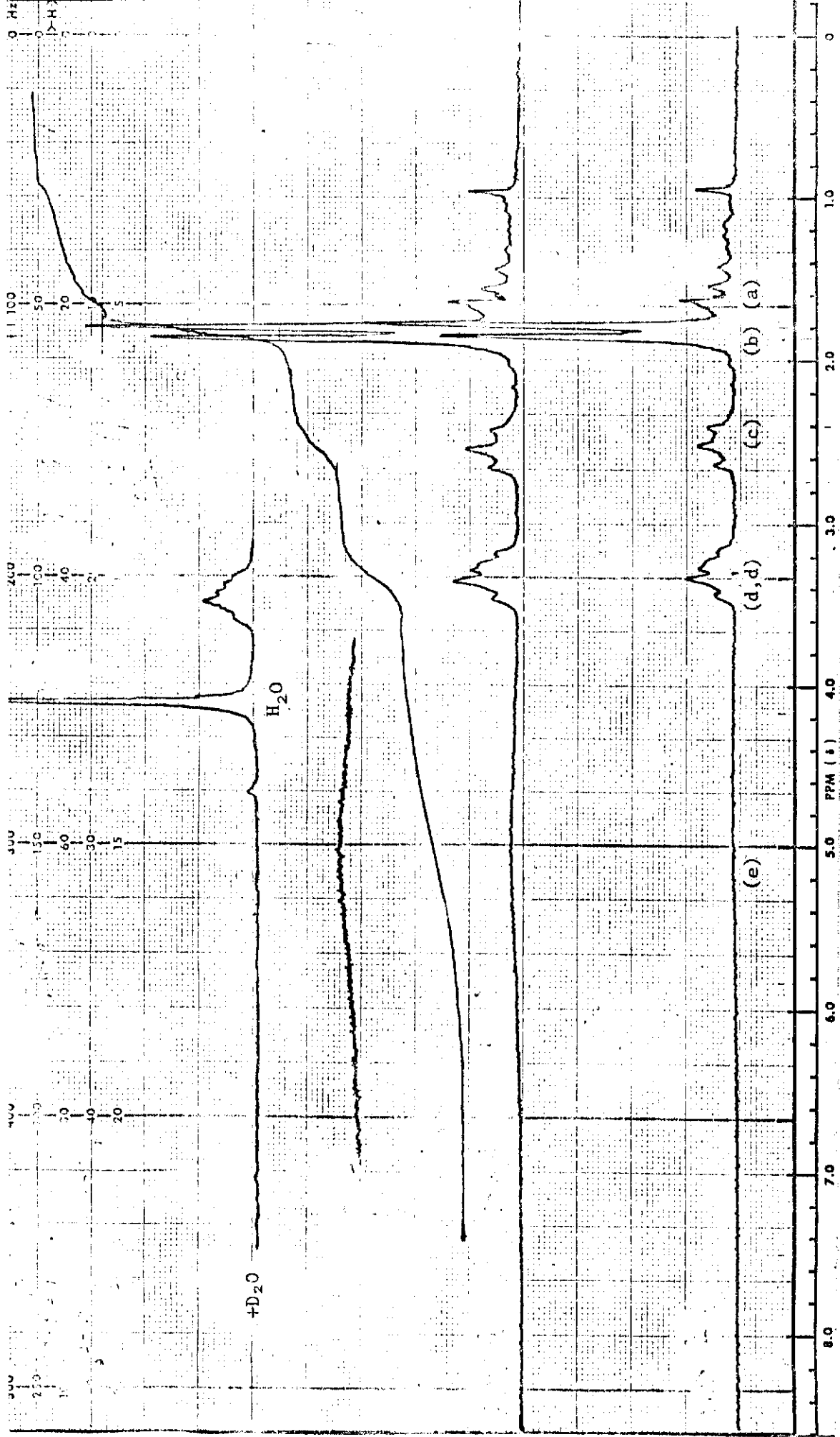
เลขคลื่น (cm⁻¹)

ภาพประกอบ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของลิแกนด์ PreH

โดยปกติแล้วแถบการดูดของหมู่ไฮดรอกซิลอิสระของสาร Oximes จะเกิดในย่านความถี่ $3650-3500 \text{ cm}^{-1}$ (วิชัย ชีวตระกูล และคณะ, 2526:62-136) แต่จากอินฟราเรดสเปกตรัมของสัญญาณ PreH พบว่า แถบการดูดของหมู่ไฮดรอกซิลเกิดขึ้นในย่านความถี่ 3400 และ 3300 cm^{-1} แสดงให้เห็นว่า มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของสัญญาณ PreH เกิดขึ้น และผลของการก่อพันธะไฮโดรเจนเป็นลักษณะระหว่างโมเลกุลจะทำให้พันธะ O-H แข็งแรงน้อยลง แถบการดูด O-H ที่ก่อพันธะไฮโดรเจนจึงปรากฏที่ความถี่ต่ำกว่าแถบเดี่ยวกันของหมู่ไฮดรอกซิลอิสระ (ดังแสดงในภาพประกอบ 5)



ภาพประกอบ 5 สเปกตรัมของ cyclohexylmethanol ใน CCl_4
แสดงการดูด O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลอิสระ และ O-H ที่ก่อพันธะ
ไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล



ภาพประกอบ 6 นิวเคลียร์แม่เหล็กเรโซแนนซ์โปรตอนของสลิแกนด์ PreH

ลักษณะทั่วไปของสเปกตรัมประกอบด้วยสัญญาณ 5 ชุด คือ singlet มีจุดศูนย์กลางที่ 1.8 ppm, singlet มีจุดศูนย์กลางที่ 1.9 ppm, multiplet มีจุดศูนย์กลางที่ 2.5 ppm, multiplet มีจุดศูนย์กลางที่ 3.3 ppm และ broad ที่ 4.6-5.6 ppm โดยมีพื้นที่สัมพัทธ์เป็น 3:3:1:2:1

โปรตอนของ (a) และ (b) เป็นโปรตอนของหมู่เมธิล ซึ่งอยู่ในสภาพแวดล้อมทางเคมีคล้ายกัน ($-N=C-CH_3$) แต่เนื่องจากโปรตอนของ (b) มีส่วนที่ต่ออยู่กับอะตอมออกซิเจน ($N-O-N=C-CH_3$) ซึ่งมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนสูง จึงทำให้สัญญาณปรากฏออกมาในตำแหน่งที่ต่างกันเล็กน้อย โดยมีระยะห่าง 4Hz

โปรตอนของ (c), (d) และ (d') เป็นโปรตอนของหมู่เมธิลีนเหมือนกัน แต่โปรตอนของ (d) และ (d') ต่ออยู่กับอะตอมไนโตรเจน ซึ่งมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนสูง ดังนั้น สัญญาณโปรตอนของ (d) และ (d') จึงอยู่ที่สนามแม่เหล็กต่ำกว่า ส่วนการเกิดลักษณะสัญญาณ multiplet ของ (c) เนื่องจากโปรตอน (c) จะเกิด coupling กับโปรตอนของ (d) และ (d') และการเกิด multiplet ของ (d) กับ (d') ก็เกิดขึ้นในทำนองเดียวกันคือ โปรตอนของ (d) และ (d') ต่างก็เกิด coupling กับโปรตอนของ (c) ให้อัตลักษณ์สัญญาณโปรตอนแบบ triplet และสัญญาณโปรตอนของ (d) กับ (d') จะเกิดอยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เพราะมีสิ่งแวดล้อมคล้ายกัน แต่เนื่องจากโปรตอนมีการจัดเรียงตัวในที่ว่างต่างกัน ดังนั้น สัญญาณที่ปรากฏออกมาทั้งของ (d) และ (d') จึงซ้อนกันปรากฏออกมาเป็นสัญญาณที่มีลักษณะ multiplet

โปรตอน (e) เป็นโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งจัดกับอะตอมออกซิเจน ฉะนั้น สัญญาณจึงปรากฏอยู่ที่สนามแม่เหล็กต่ำที่สุด ลักษณะการ broad ของสัญญาณเกิดขึ้นเนื่องจากการแลกเปลี่ยนทางเคมี (Chemical Exchange) ของโปรตอนในหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ (วิชัย ชิวตระกูล และคณะ . 2528:177-178) ได้ทำการตรวจสอบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิล โดยการเขย่าสารละลายขึ้นกับ D_2O แล้วตรวจสอบสเปกตรัมอีกครั้งพบว่าสัญญาณหายไป เพราะ H ถูกแทนที่ด้วย D แสดงว่าสัญญาณที่ปรากฏที่ 4.6-5.6 ppm เป็นของหมู่ไฮดรอกซิลจริง

2. การพิสูจน์สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อินฟราเรด และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์
สเปกโตรสโกปี

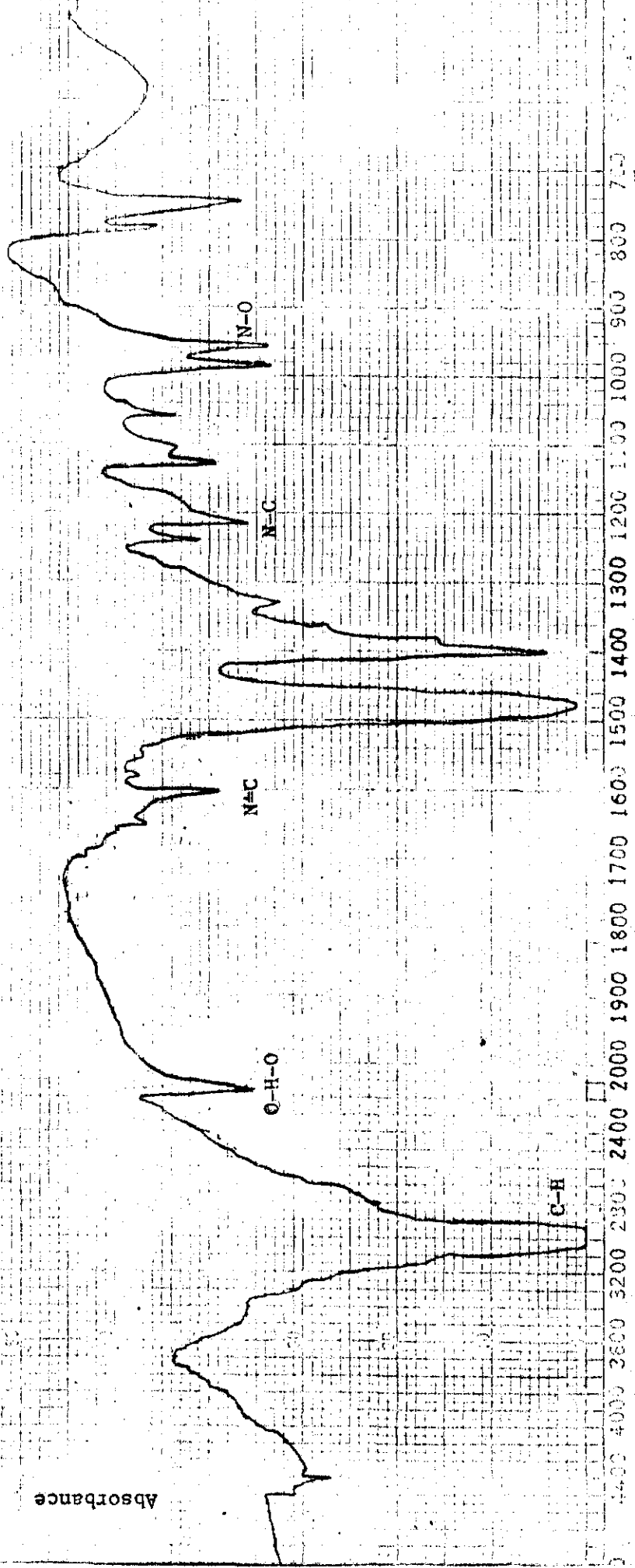
สารที่สังเคราะห์ได้ลักษณะเป็นผงสีขาวตาล ละลายได้ดีในน้ำ ไม่ละลายในตัวทำละลาย
 อินทรีย์ จุดหลอมเหลวสูงกว่า 250° C

2.1 การพิสูจน์สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ผลการพิสูจน์
 แสดงในตาราง 7 และภาพประกอบ 7

ตาราง 7 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้

หมู่ของฟังก์ชัน	ความถี่ของการยืด (cm^{-1})
C-H	3050-2950
N=C	1600
N-C	1210
N-O	955
O-H-O	2040

Absorbance



เลขคลื่น (cm⁻¹)

ภาพประกอบ 7 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้

อิทธิพลของแรงดันแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณความถี่ของการยึดที่ต่างไป จากความถี่ของการยึดของลิแกนด์ PreH (ตาราง 5) ความถี่ของการยึดที่เปลี่ยนไปนี้เป็นหลักฐานที่ยืนยันได้ว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์ PreH กับอะตอมโลหะ Mn เพราะเมื่อลิแกนด์เกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะมีผลให้พลังงานที่เกี่ยวข้องกับการยึดของลิแกนด์เปลี่ยนไป และนอกจากนี้ยังพบแถบดูดกลืนใหม่ที่มีความถี่ 2040 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่พบเสมอในสารประกอบเชิงซ้อนของ oxime และ dioxime (ตาราง 4) จากเหตุผลดังกล่าวทำให้สามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์กับอะตอมโลหะ Mn และสารประกอบเชิงซ้อนนี้มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

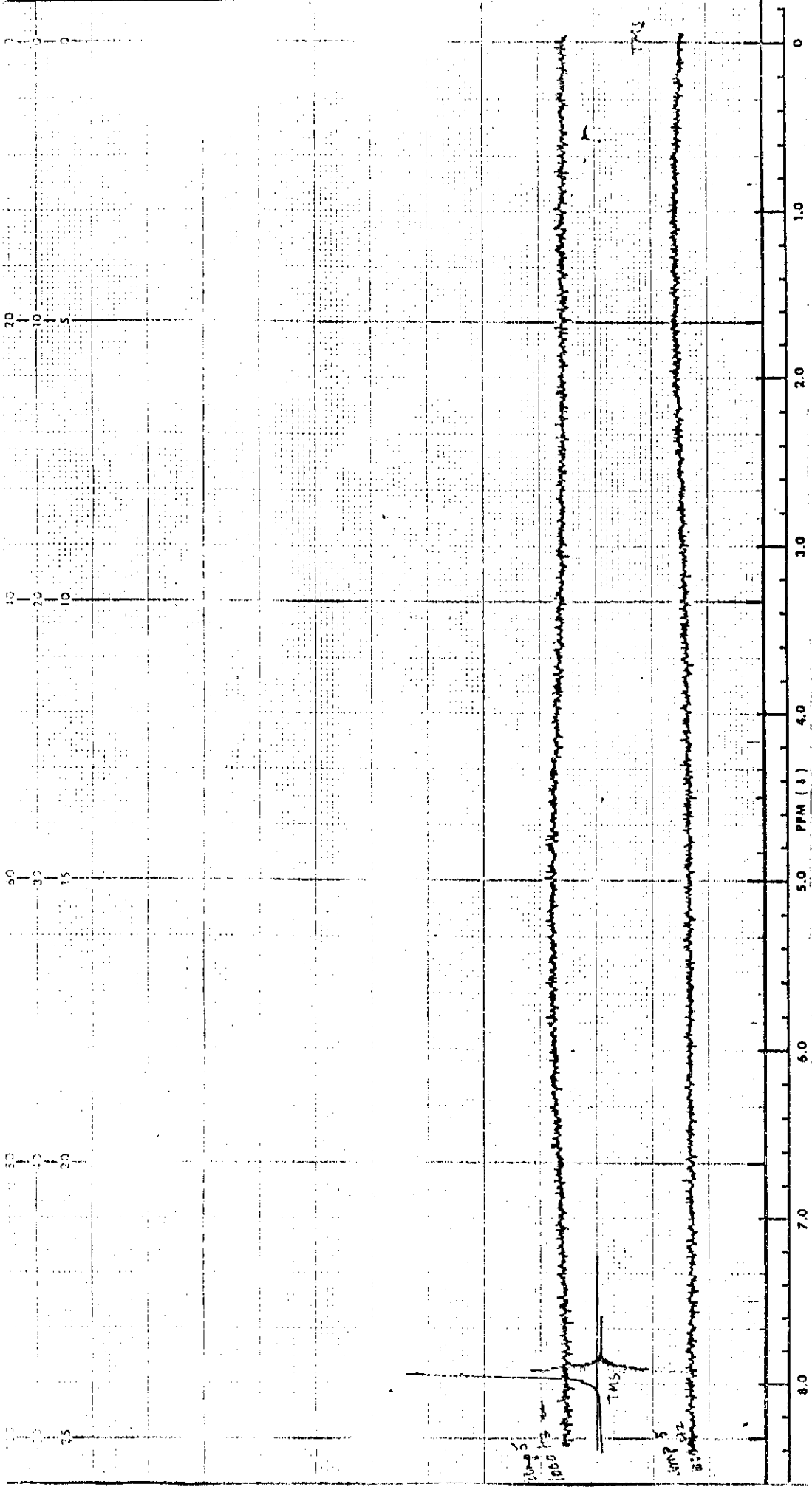
3.2 การพิสูจน์สารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

โดยทั่วไป เส้นสัญญาณของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมจะมีลักษณะเป็นยอดแหลม แต่ถ้ามีปรากฏการณ์บางอย่างเกิดขึ้น จะทำให้สัญญาณที่ปรากฏเป็นยอดแหลมนั้น เกิดเป็นสัญญาณที่ขยายกว้างมากขึ้น ซึ่งอิทธิพลหรือปรากฏการณ์ที่พบเห็นได้เสมอ คือ อิทธิพลของการถูกดูดในสนามแม่เหล็ก (Paramagnetic Effect) และการเกิดการแลกเปลี่ยนทางเคมี (Chemical Exchange) ของไปรคอน (Edwind D. Becker. 1972:80, 206-208)

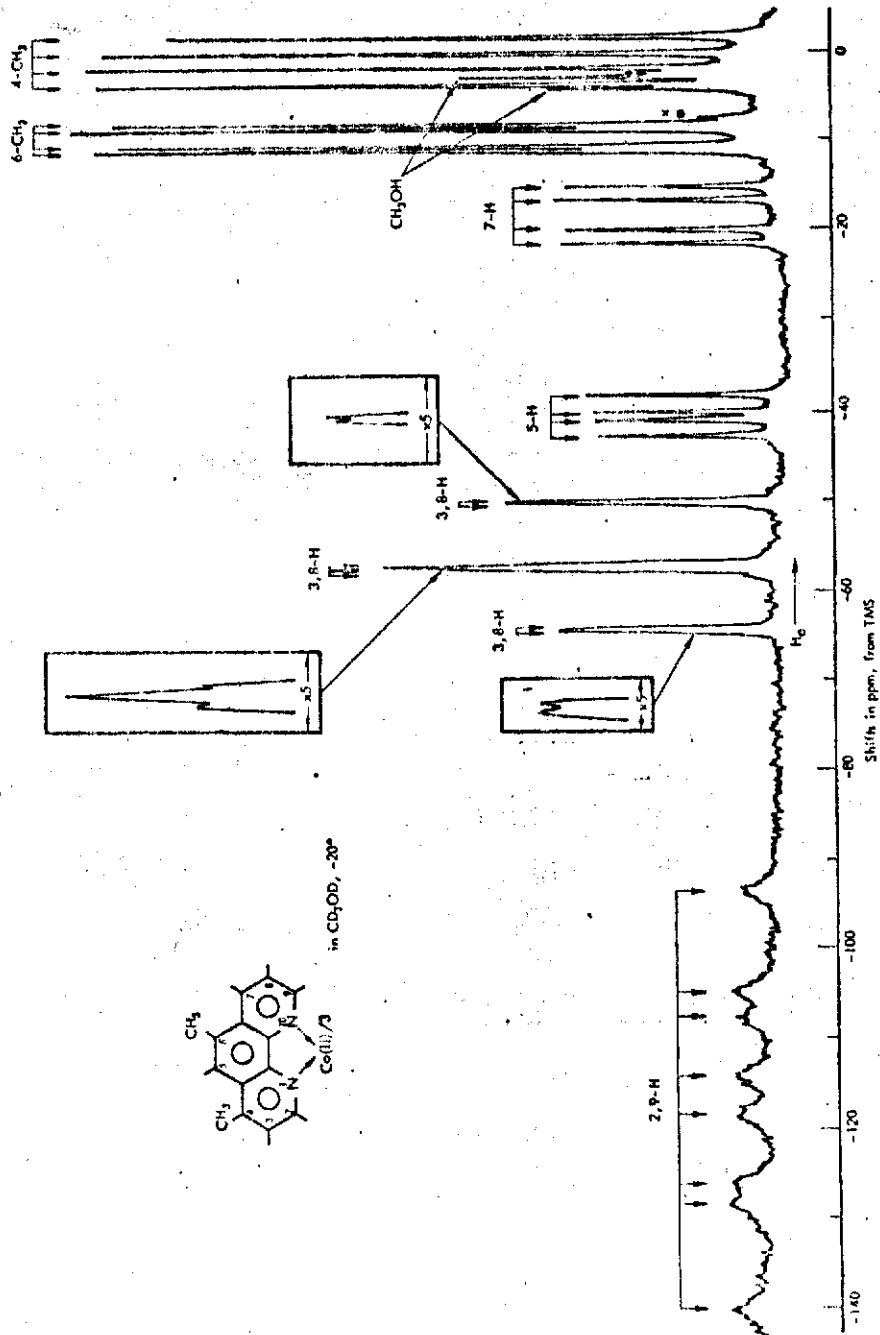
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ไม่ปรากฏสัญญาณใด ๆ ออกมา (ภาพประกอบ ๑) แสดงว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้จะต้องมีสมบัติของการถูกดูดในสนามแม่เหล็กมาก เนื่องจากลิแกนด์ PreH เมื่ออยู่เป็นลิแกนด์อิสระไม่ได้แสดงสมบัติดังกล่าว เพราะลิแกนด์นี้สามารถให้สัญญาณนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ได้ (ตาราง ๕) ดังนั้น สมบัติในการถูกดูดในสนามแม่เหล็กจึงควรเกิดขึ้นเพราะอิออนของโลหะ Mn(II)

โลหะ Mn มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ 25 อิเล็กตรอน การจัดอิเล็กตรอนของ Mn(0) เป็น $3d^5 4s^2$ โลหะ Mn ที่ใช้ในการทดลองนี้เป็น Mn(II) ซึ่งมาจากการแตกตัวของ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ มีการจัดของอิเล็กตรอนเป็น d^5 อิเล็กตรอนทั้ง 5 อิเล็กตรอนถูกบรรจุเป็นอิเล็กตรอนเดี่ยว

ใน 5d ออริบิทัล (Orbital) ฉะนั้น จึงทำให้ Mn(II) มีสมบัติที่ถูกแม่เหล็กดูดได้รุนแรงกว่า อะตอมของโลหะชนิดอื่น ๆ และเมื่อ Mn(II) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน จึงทำให้สารประกอบเชิงซ้อนมีสมบัติต่างต่าง และจากการศึกษาของดราโก (Russell S. Drago, 1977:436) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนอื่น ๆ ของโลหะ Mn(II) ก็ไม่ให้อิทธิพลของนิวเคลียร์แมกเนติก เราใช้แมนซ์ ดราโกไม่ได้ให้รายละเอียดเกี่ยวกับสเปกตรัมของ Mn(II) แต่ได้อธิบายถึงสมบัติการดูดกลืนในสนามแม่เหล็กของ Co(II) ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^7 มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเกิดขึ้น 3d ออริบิทัล (น้อยกว่า Mn(II) 2d ออริบิทัล) ซึ่งส่งผลให้เกิดสภาวะที่ขยายกว้างมาก ดังแสดงในภาพประกอบ ๑



ภาพประกอบ ๑ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์เปคตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้



ภาพประกอบ 9 นิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกตรัม ของสารประกอบเชิงซ้อน Co(II)

บทที่ ๘

บทย่อ สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

การวิจัยครั้งนี้มีความมุ่งหมายเพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ 3,3'-(1,3-propanediylidinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) จากสปีแกนต์ 3,3'-(1,3-propanediylidinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) และ MnCl₂ · 4H₂O แล้วศึกษาโครงสร้างของ 3,3'-(1,3-propanediylidinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีสังเคราะห์ปราเวต และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

จากการศึกษาค้นคว้าพบว่า การสังเคราะห์ 3,3'-(1,3-propanediylidinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) ทำได้โดยให้ MnCl₂ · 4H₂O ทำปฏิกิริยากับสปีแกนต์ 3,3'-(1,3-propanediylidinitrilo)bis(2-butanone)dioxime อัตราส่วน 1:1 ในตัวทำละลายเอทานอล (PreH) ที่อุณหภูมิประมาณ ๘๕-๙๐ °C

PreH
4. 16

สรุปผลการทดลอง

๑. วิธีอินปราเวตสเปกโตรสโคปี

อินปราเวตสเปกโตรสโคปีให้ประโยชน์เป็นอันมากในการตรวจหาหมู่ฟังก์ชัน เพราะค่าหนึ่งและลักษณะของแผนดการดูดกลืนรังสีที่ปรากฏในสเปกตรัมเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละหมู่ฟังก์ชัน ถ้าหากว่าสเปกตรัมของสารใดไม่มีการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันใด ไม่ดูดกลืนของสารนั้นจะไม่มีหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว

จากการวิเคราะห์อินปราเวตสเปกตรัมของสปีแกนต์ PreH และสารประกอบเชิงซ้อน [Mn(PreH)] พบว่าเกิดสเปกตรัมของทุกหมู่ฟังก์ชันตามที่ต้องการ โดยที่อินปราเวตสเปกตรัมของสปีแกนต์ PreH พบสัญญาณของหมู่ฟังก์ชัน C-H ที่ 3050-2950 cm⁻¹, N=C ที่ 1660 cm⁻¹, N-C ที่ 1240 cm⁻¹, N-O ที่ 965 cm⁻¹ และ O-H ที่ 3400, 3300 cm⁻¹ ส่วนในสารประกอบเชิงซ้อน [Mn(PreH)]

พบสัญญาณของหมู่ฟังก์ชัน C-H ที่ $3050-2950\text{ cm}^{-1}$, N=C ที่ 1600 cm^{-1} , N-C ที่ 1210 cm^{-1} , N-O ที่ 955 cm^{-1} และ O-H-O ที่ 2040 cm^{-1}

เปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของลิแกนด์ PreH กับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Mn}(\text{PreH})]$ จะพบว่าเมื่อลิแกนด์ PreH เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะ Mn จะทำให้แถบค่าต่าง ๆ เปลี่ยนไป เนื่องจากอิทธิพลของอะตอมโลหะ Mn และเกิดแถบของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่ความถี่ 2040 cm^{-1} ดูในรูปที่ 60

2. วิเคราะห์สัญญาณแม่เหล็กเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

นิวเคลียสแม่เหล็กเรโซแนนซ์สเปกตรัมของลิแกนด์ PreH ให้อิทธิพล 5 ชุด คือ singlet มีจุดศูนย์กลางที่ 1.8 ppm, singlet มีจุดศูนย์กลางที่ 1.9 ppm, multiplet มีจุดศูนย์กลางที่ 2.5 ppm, multiplet มีจุดศูนย์กลางที่ 3.3 ppm และ broad ที่ 4.6-5.6 ppm โดยมีพื้นที่สัมพัทธ์ 3:3:1:2:1

นิวเคลียสแม่เหล็กเรโซแนนซ์สเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ไม่ปรากฏสัญญาณใด ๆ ออกมา เนื่องจากสมบัติที่ถูกแม่เหล็กดูดซับของ Mn(II) และมีผลให้ลิแกนด์ได้รับอิทธิพลส่งผ่านด้วย

อภิปรายผล

จากอินฟราเรดและนิวเคลียสแม่เหล็กเรโซแนนซ์สเปกตรัมสามารถยืนยันได้ว่า สามารถเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Mn}(\text{PreH})]$ จากลิแกนด์ PreH กับอะตอมโลหะ Mn ได้โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้นี้ต้องเตรียมที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของสารละลาย ถ้าอุณหภูมิของสารละลายสูง สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีดำได้ตะกอนสีดำ ซึ่งไม่ละลายน้ำจะได้สารแขวนลอยซึ่งไม่ใช่สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Mn}(\text{PreH})]$ ที่ต้องการ

ข้อเสนอนำ

สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Mn}(\text{PreH})]$ ที่สังเคราะห์ได้นี้จากการศึกษาโดยอินฟราเรดและนิวเคลียสแม่เหล็กเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ทำให้ทราบว่ามีอะตอมโลหะ Mn อยู่ร่วมกับลิแกนด์

PreH แต่ไม่สามารถบอกได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อน $[Mn(\text{PreH})]$ ที่สังเคราะห์ได้นั้น มีรูปร่างเป็น
อย่างไร มีเลขโคออร์ดิเนชัน (Coordination Number) เท่าไร ดังนั้น จึงต้องมีการศึกษาต่อเพื่อ
ให้ทราบลักษณะโครงสร้างที่ถูกต้องของสารประกอบเชิงซ้อนนี้

บรรณานุกรม

วิชัย ชีวตระกูล และคณะ การประยุกต์สเปกโตรสโคปีในเคมีอินทรีย์ นวัตกรรมสารพิมพ์

2526๗ 2๑๘ หน้า

Barrett, P.A., Dent, C.E. and Linstead, R.P. "Phthalocyanines Part VII. Phthalocyanines as a Co-ordinating Group. A general Investigation of the Metallic Derivatives." Journal of The Chemistry Society, 1938 p. 1157-1168.

Becker, Edwind D. High Resolution NMR Theory and Chemical Application, 1972 p. 80, 207-208.

Bruckner, S. and others Inorganic Chemistry Acta, 1969 p. 278-282.

Drago, Russell S. Physical Method in Chemistry, 1977 p. 436.

Fiechhorn, Grunther L. The Usefulness of Information Derived From the Study of Model Compound Bioinorganic Chemistry, 1973 p. 159-160.

Godycki, L.E. and Rundel, R.E. Acta Crystallographic, 1953 p. 487-495.

Hussian, M.S. and Schlemper, E.O. Acta Crystallographic, 1979 p. 2275-2282.

Jolly, William L. "The Preparation of Manganese (II) Phthalocyanine" The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, 1970 p. 464-466

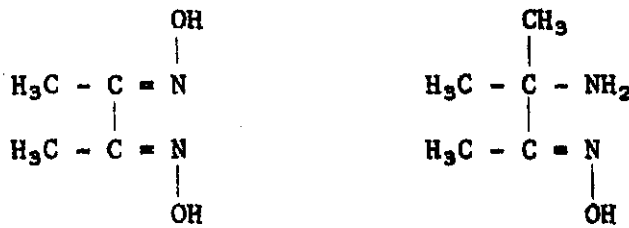
Murphy, D.W. Model for the Synthesis of Linear Metallic Oligomer. Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1973.

Schlemper, E.O. and others Acta Crystallographic, 1959 p. 1027-1031.

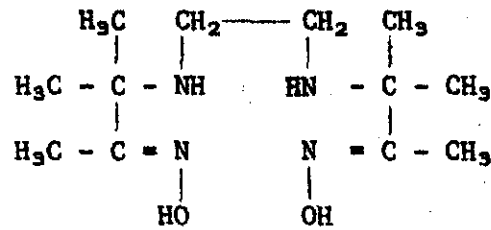
Siripaisarnpipat, Sutatip. Synthesis and Structure Studies of Rh(III) and Co(III) Complexes with Intramolecular Hydrogen Bonds. Ph.D. Dissertation, University of Missouri Columbia, 1981.

ภาคผนวก

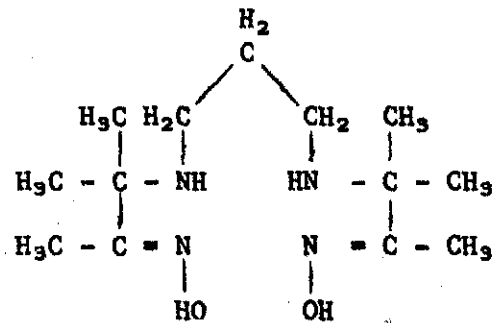
ลักษณะโครงสร้างและชื่อของดินกมคท์ที่เกี่ยวข้อง



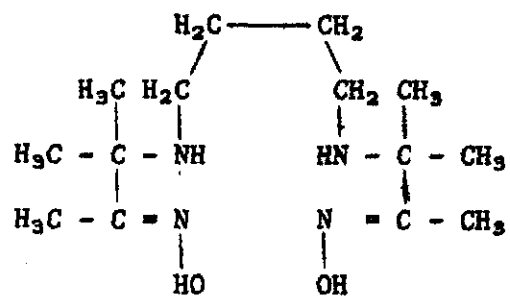
dimethylglyoxime ชื่อย่อว่า DMGH 3-amino-3-methyl-2-butanone oxime ชื่อย่อว่า AO



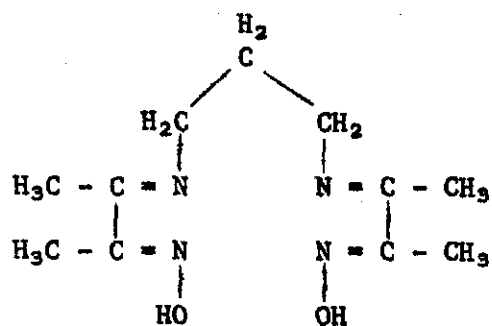
3,3-(1,2-ethanediyl-diimino)bis(2-methyl-2-butanone)dioxime ชื่อย่อว่า EnAO



3,3-(1,3-propanediyl-diimino)bis(3-methyl-2-butanone)dioxime ชื่อย่อว่า PnAO

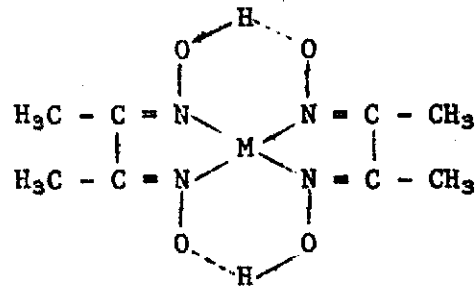


3,3'-(1,4-butanediyl-diimino)bis(3-methyl-2-butanone)dioxime ชื่อว่า BnAO

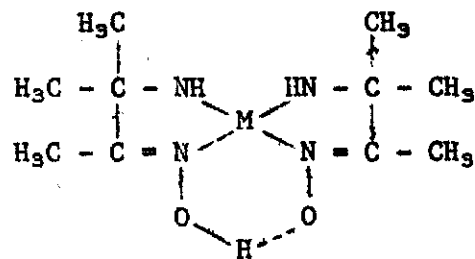


3,3'-(1,3-propanediyl-dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime ชื่อว่า PreH

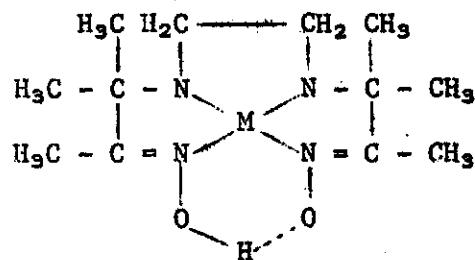
ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกี่ยวของ



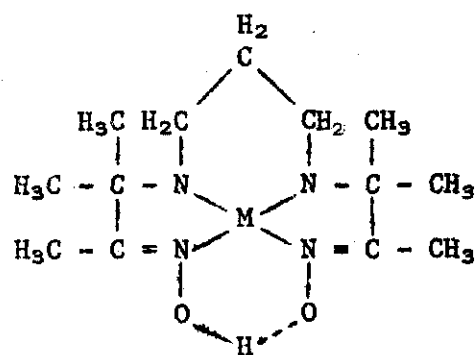
[M(DMG)₂]



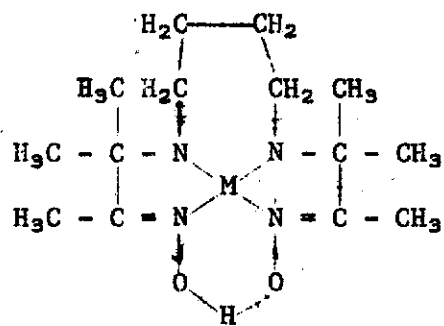
[M(AO)₂]



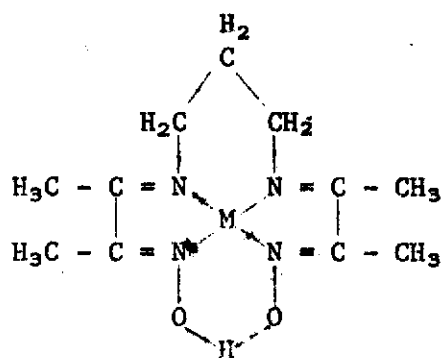
[M(EnAO)]



[M(PnAO)]



[M(BnAO)]



[M(PreH)]

สารสังเคราะห์ 3,3'-(1,3-propanediyl)dinitrilo

bis(2-butanone)dioxime Mn(II)

บทคัดย่อ

ของ

วันเพ็ญ กาญจนกิจโสภณ

เสนอต่อมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร

เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้า

ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต

มีนาคม 2528

การวิจัยครั้งนี้มีความมุ่งหมายเพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ 3,3'-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) จากลิแกนด์ 3,3'-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime และ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ แล้วศึกษาโครงสร้างของ 3,3'-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธี ริงอินฟราเรดและนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

ผลการวิจัยสรุปได้ว่า การสังเคราะห์ 3,3'-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) ทำได้โดยให้ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ 3,3'-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime (อัตราส่วน 1:1) ในตัวทำละลายเอทานอลที่อุณหภูมิประมาณ 85-70 °C อินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้แสดงให้เห็นว่า Mn(II) เกิดพันธะกับลิแกนด์ 3,3'-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime ตามต้องการ ส่วนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมไม่ทำสัญญาณใด ๆ ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลของ Mn(II) ที่ถูกกุดได้ในสนามแม่เหล็ก

SYNTHESIS OF 3,3-(1,3-propanediylidinitrilo)

bis(2-butanone)dioxime Mn(II)

AN ABSTRACT

BY

WANPEN GANJANAGITSOPON

Presented in partial fulfillment of the requirements
for the Master of Education degree
at Srinakharinwirot University

March, 1985

The purposes of the study were to synthesize 3,3¹-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) from 3,3¹-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime ligand and MnCl₂ · 4H₂O and characterize the prepared complex using infrared and nuclearmagnetic resonance spectral data.

The results of this study showed that 3,3¹-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime Mn(II) was prepared by the reaction of ethanolic solution of MnCl₂ · 4H₂O and 3,3¹-(1,3-propanediyl dinitrilo)bis(2-butanone)dioxime ligand (1:1 mole ratio) at 65-70°C. Infrared spectrum showed the shift of most bands after complexation and nuclearmagnetic resonance spectrum gave no peak, which is the results of paramagnetic effect of Mn(II).