



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ ผลของหมู่แทนที่ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของซาลอพেন
Effects of Substituents on Electrocatalytic Properties
of Salophen

ชื่อนิสิต นางสาวปัญญาวีร์ บุญยณฤธี
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลของหมู่แทนที่ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟน

Effects of Substituents
on Electrocatalytic Properties of Salophen

โดย

นางสาวปัญญาวีร์ บุญยฤทธิ์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

โครงการ ผลของหมูแทนที่ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟน
โดย นางสาวปัญญาวีร์ บุญยฤทธิ์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

พรเทพ สมพรพิสุทธิ์ ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรเทพ สมพรพิสุทธิ์)

ปาริฉัตร วณลาภพัฒนา อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.ปาริฉัตร วณลาภพัฒนา)

เจริญขวัญ ไกรยา กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ ผลของหมุ่แทนที่ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของซาโลเฟน
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวปัญญาวีร์ บุญยณฤธิ์ เลขประจำตัว 5733129923
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

ได้สังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟน นิกเกิล(II) ซาโลเฟน โคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์ขึ้น พิสูจน์เอกลักษณ์และยืนยันความสำเร็จในการเตรียมสารด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโทรเมทรี และอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน รวมทั้งผลของหมุ่แทนที่ของลิแกนด์ต่อการรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี ผลทางโวลแทมเมทรีแสดงว่าโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ให้พิกัดภัยไฟฟ้าเลื่อนเนื่องจากชนิดของหมุ่แทนที่ ผลที่ตามมาทำให้โคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟนมีแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้ดีกว่าโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน



คำสำคัญ: ซาโลเฟน, ไซคลิกโวลแทมเมทรี, หมุ่แทนที่ของลิแกนด์, รีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน

Project Title Effects of Substituents on Electrocatalytic Properties of Salophen

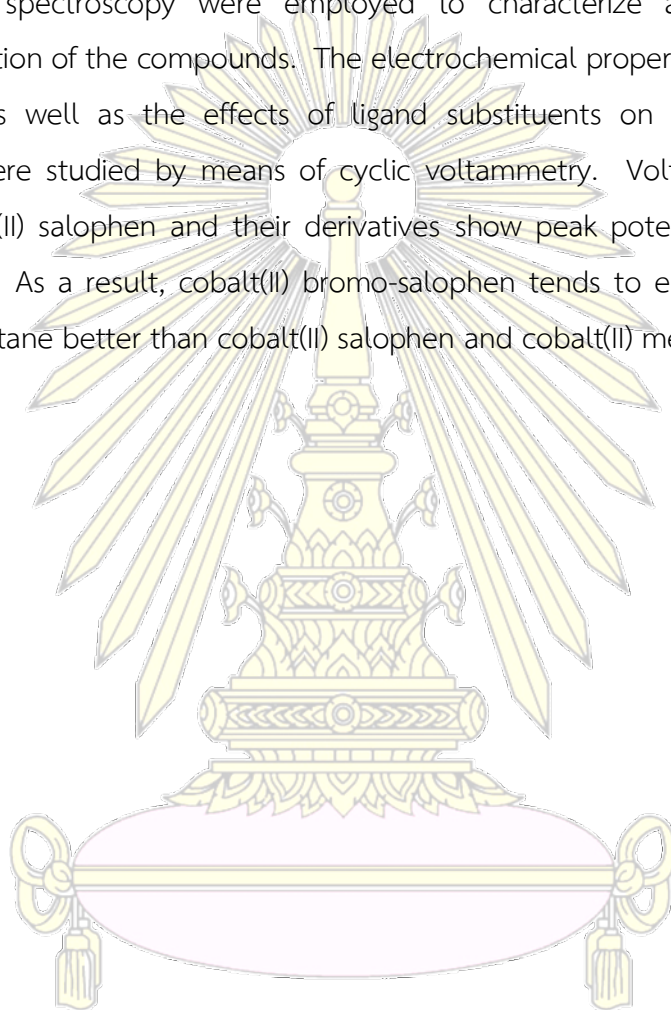
Student Name Miss Panyawee Boonyanaruthee Student ID 5733129923

Advisor Name Parichatr Vanalabhpataana, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

Salophen ligand, nickel(II) salophen, cobalt(II) salophen, and their derivatives were synthesized. Nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry, and ultraviolet-visible spectroscopy were employed to characterize and confirm the successful preparation of the compounds. The electrochemical properties of the ligands and complexes as well as the effects of ligand substituents on the reduction of 1-bromooctane were studied by means of cyclic voltammetry. Voltammetric results reveal that cobalt(II) salophen and their derivatives show peak potential shift due to substituent types. As a result, cobalt(II) bromo-salophen tends to electrocatalytically reduce 1-bromooctane better than cobalt(II) salophen and cobalt(II) methoxy-salophen.



Keywords: salophen, cyclic voltammetry, ligand substituent, reduction of 1-bromooctane

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย ทั้งยังช่วยชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ตลอดจนตรวจทานและแก้ไขการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.พรเทพ สมพรพิสุทธิ์ ที่ให้เกียรติเป็นประธานกรรมการสอบและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการสอบที่ให้คำแนะนำ และคำวิจารณ์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณนางสาวกันทิมา จิตจักร ที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ ความรู้ที่มีประโยชน์ต่องานวิจัย คอยสอน ให้กำลังใจ และช่วยเหลือผู้วิจัยโดยตลอด รวมไปถึงนายจิระพงศ์ เหลืองชัยพร และนางสาวภัทริรา สุขทนารักษ์ สำหรับคำแนะนำในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ให้ความรู้ รวมถึงความช่วยเหลือต่าง ๆ ด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และอบรมสั่งสอนมาตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา และขอระลึกถึงกำลังใจที่สำคัญจากครอบครัว รวมถึงเพื่อน ๆ ทุกคนด้วย



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	8
1.4 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	8
1.4.1 สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนและซาโลเฟน	8
1.4.2 เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว (three-electrode electrochemical cell)	10
1.4.3 ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry)	12
บทที่ 2 การทดลอง	13
2.1 สารเคมี	13
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	14
2.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์	14
2.4 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล (II) ซาโลเฟน, โคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์	15
2.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร	16
2.6 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	17
2.6.1 การเตรียมสารละลาย	17
2.6.2 การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	17
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	18
3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์	18
3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล (II) ซาโลเฟน, โคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์	19
3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์	20
3.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี (mass spectrometry)	20

3.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$ spectroscopy)	26
3.4 การทดสอบการดูดกลืนแสงโดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (ultraviolet-visible spectroscopy)	28
3.5 การทดสอบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	30
3.5.1 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF	30
3.5.2 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์	32
3.5.3 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์	39
3.5.4 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์	46
3.5.5 การทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน	54
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	58
เอกสารอ้างอิง	59
ภาคผนวก	62
ประวัติผู้วิจัย	68



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1	3
แสดงอนุพันธ์ของซาเลน ซาโลเฟน สารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลน และคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยของ Decinti และคณะ	
ตารางที่ 1.2	3
แสดงข้อมูลต่าง ๆ จากการศึกษาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ในงานวิจัย ของ Decinti และคณะ	
ตารางที่ 1.3	5
แสดงค่าศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟน (L) และ ซาเลน (L') ในงานวิจัยของ Pui และคณะ	
ตารางที่ 2.1	13
แสดงสารเคมี และบริษัทที่ผลิตหรือจัดจำหน่าย	
ตารางที่ 2.2	14
แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	
ตารางที่ 3.1	19
แสดงร้อยละของผลผลิต และลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ลิแกนด์ซาโลเฟน และอนุพันธ์	
ตารางที่ 3.2	19
แสดงร้อยละของผลผลิต และลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ นิกเกิล(II) ซาโลเฟน โคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์	
ตารางที่ 3.3	29
แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสาร	
ตารางที่ 3.4	34
แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์	
ตารางที่ 3.5	37
แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ อัตราการสแกนต่าง ๆ	
ตารางที่ 3.6	41
แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์	
ตารางที่ 3.7	44
แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ	
ตารางที่ 3.8	48
แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์	
ตารางที่ 3.9	51
แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ	
ตารางที่ 3.10	52
แสดงค่า ΔE_p และค่า i_{pa1}/i_{pc3} ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์	
ตารางที่ 3.11	57
แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์ ในภาวะที่มี 0 และ 16 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน	

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงตำแหน่งต่าง ๆ บนโครงสร้างลิแกนด์ซาเลนในงานวิจัยของ Decinti และคณะ	2
รูปที่ 1.2 แสดงตำแหน่งหมู่แทนที่บนสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนและซาเลนในงานวิจัยของ Pui และคณะ	4
รูปที่ 1.3 แสดง (a) โครงสร้างลิแกนด์ไนโตร-ซาโลเฟน (b) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาโลเฟน และ (c) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาโลเฟนในงานวิจัยของ Singh และคณะ	5
รูปที่ 1.4 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ของ (A) 5 มิลลิโมลาร์ โคบอลต์(II) ซาเลน, (B) 5 มิลลิโมลาร์ โคบอลต์(II) ซาเลน และ 7.5 มิลลิโมลาร์ ไอโอดีน, (C) 5 มิลลิโมลาร์ โคบอลต์(II) ซาเลน และ 15 มิลลิโมลาร์ ไอโอดีน และ (D) 15 มิลลิโมลาร์ ไอโอดีนในงานวิจัยของ Alleman และคณะ	6
รูปที่ 1.5 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาเลนในงานวิจัยของ Alleman และคณะ	7
รูปที่ 1.6 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาเลนในงานวิจัยของ Vanalabhpatana และคณะ	8
รูปที่ 1.7 แสดงโครงสร้าง (a) ซาเลน และ (b) ซาโลเฟน	9
รูปที่ 1.8 แสดงหมู่อิมินของซีฟไฟเบส	9
รูปที่ 1.9 แสดงโครงสร้าง (a) นิกเกิล(II) ซาเลน และ (b) นิกเกิล(II) ซาโลเฟน	9
รูปที่ 1.10 แสดงเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว	10
รูปที่ 1.11 แสดง (a) รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี และ (b) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	12
รูปที่ 2.1 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซาโลเฟน	14
รูปที่ 2.2 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์โบรม-ซาโลเฟน	15
รูปที่ 2.3 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทอกซี-ซาโลเฟน	15
รูปที่ 2.4 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์โลหะซาโลเฟน	16
รูปที่ 2.5 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ เมทอกซี-ซาโลเฟน	16
รูปที่ 3.1 แสดงกลไกการเกิดลิแกนด์ซาโลเฟนจากปฏิกิริยาควบแน่น	18
รูปที่ 3.2 แสดง mass spectra ของ (a) ลิแกนด์ซาโลเฟน (b) ลิแกนด์โบรม-ซาโลเฟน และ (c) ลิแกนด์เมทอกซี-ซาโลเฟน ที่สังเคราะห์ได้	20

รูปที่ 3.3	แสดง mass spectra ของ (a) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน (b) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) สารประกอบ เชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ที่สังเคราะห์ได้	22
รูปที่ 3.4	แสดง mass spectra ของ (a) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน (b) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) สารประกอบ เชิงซ้อนโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ที่สังเคราะห์ได้	24
		หน้า
รูปที่ 3.5	แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของลิแกนด์ซาโลเฟน	26
รูปที่ 3.6	แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของลิแกนด์โบรโม-ซาโลเฟน	27
รูปที่ 3.7	แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของลิแกนด์เมทอกซี-ซาโลเฟน	28
รูปที่ 3.8.	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.10 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF	31
รูปที่ 3.9	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF	33
รูปที่ 3.10	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF โดยเปลี่ยนแปลง อัตราการสแกน	36
รูปที่ 3.11	แสดงกราฟสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสฟิแคโทดิก (i_{pc}) และค่ารากที่สองของอัตรา การสแกน ($\nu^{1/2}$) ของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์	38
รูปที่ 3.12	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF	40
รูปที่ 3.13	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF โดยเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน	43
รูปที่ 3.14	แสดงกราฟระหว่างค่ากระแสฟิแคโทดิก (i_p) และค่ารากที่สองของอัตราการสแกน ($\nu^{1/2}$) ของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์	45
รูปที่ 3.15	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF	47
รูปที่ 3.16	แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและ อนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF โดยเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน	50
รูปที่ 3.17	แสดงกราฟระหว่างค่ากระแสฟิแคโทดิก (i_p) และค่ารากที่สองของอัตราการสแกน ($\nu^{1/2}$) ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์	53

- รูปที่ 3.18 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ในภาวะที่มี 0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน และ 16.0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน 54
- รูปที่ 3.19 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ในภาวะที่มี 0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน และ 16.0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน 56



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า (electrocatalyst) มีส่วนสำคัญในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า (ปฏิกิริยารีดักชันหรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน) โดยทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาที่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าผ่านการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าและสารตั้งต้นซับสเตรต (substrate) ในปฏิกิริยาหรือช่วยให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวกลางในปฏิกิริยาดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสามารถเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เช่น โลหะแพลทินัม (platinum) หรืออนุภาคนาโน (nanoparticles) และตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous catalyst) เช่น สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน (coordination complex) สำหรับปฏิกิริยาในสารละลาย เป็นต้น

โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพ แต่มีราคาที่สูงเกินไป ทำให้มีหลายงานวิจัยได้ศึกษาโลหะชนิดอื่นและโลหะผสม (alloy) เพื่อลดต้นทุน เช่น แพลเลเดียม (palladium) และแพลเลเดียม-นิกเกิล (palladium-nickel) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [1,2] พบว่าโลหะชนิดอื่นยังมีประสิทธิภาพดีกว่าโลหะแพลทินัม ดังนั้นจึงได้มีงานวิจัยอื่น ๆ ที่ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชันแทน เช่น โคบอลต์(II) พอร์ไฟริน (cobalt(II) porphyrin), ไอร์ออน(II) พอร์ไฟริน (iron(II) porphyrin), นิกเกิล(II) พทาโลไซยานิน (nickel(II) phthalocyanine) และรูทีเนียม(II) ไบไพริดีน (ruthenium(II) bipyridine) พบว่ามีความสามารถในการรีดิวซ์ออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ด้วยศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำกว่าโลหะผสม [3-6]

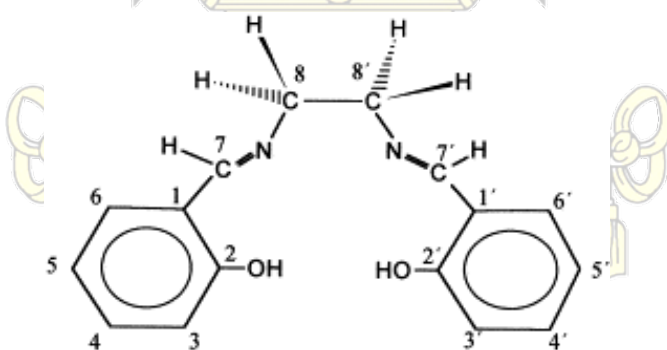
สารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชัน (transition metal complex) ในกลุ่มชิฟเบส (Schiff base) เป็นสารอีกกลุ่มที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งชิฟเบสคือลิแกนด์ที่มีหมู่อิมีน (imine group) เป็นส่วนประกอบ โดยกลุ่มที่น่าสนใจคือ ลิแกนด์กลุ่มซาลิเฟน (salen-type ligand) เนื่องจากให้สัญญาณทางเคมีไฟฟ้าได้ดี สัณฐานที่ใสไม่ยาก และมีราคาไม่แพง นอกจากนี้ในโครงสร้างยังมีทั้งอะตอมออกซิเจนและไนโตรเจนที่ส่งผลให้จับกับซับสเตรตได้ดี และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ [7] นอกจากซาลิเฟนแล้วยังมีลิแกนด์อีกกลุ่มที่มีสมบัติคล้ายกันกับซาลิเฟน คือ กลุ่มซาลิเฟน (salophen) ดังเช่นงานวิจัยของ Decinti และคณะ [8] ได้ศึกษาเกี่ยวกับซาลิเฟน ซึ่งข้อดีของลิแกนด์กลุ่มนี้คือ มีวงอะโรมาติกเพิ่มขึ้นมาจากซาลิเฟน โดยวงอะโรมาติกที่เพิ่มขึ้นมานี้จะส่งผลให้โครงสร้างของลิแกนด์มีคอนจูเกชันสูงขึ้น จึงมีความเสถียรมากกว่าซาลิเฟน และเมื่อทดสอบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาลิเฟนสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาลิเฟนจะเกิดปฏิกิริยาแบบกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible reaction) และงานวิจัยของ Pui และคณะ [9] ได้ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนไอร์ออน(III) ซาลิเฟน (iron(III) salen) และแมงกานีส(III) ซาลิเฟน (manganese(III) salophen) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าหมู่แทนที่ที่ต่างกันบนตำแหน่งต่างกันบนลิแกนด์ จะส่งผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าทั้งการรีดักชันและการออกซิเดชันของสาร

นอกจากนี้ได้มีงานวิจัยอื่น ๆ ที่ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนและซาโลเฟน เช่น งานวิจัยของ Guyon A. L. และคณะ [10] ได้ศึกษาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิล(I) ซาเลน (nickel(I) salen) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน (1-bromooctane) พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของโบรโมออกเทนได้ และงานวิจัยของ Singh และคณะ [11] ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน (nickel(II) salophen) และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟน (copper(II) salophen) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองชนิดมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าโลหะบริสุทธิ์ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในการรีดักชันต่ำกว่าถึง 25% เมื่อเทียบกับโลหะบริสุทธิ์

ดังนั้น โครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะของซาโลเฟนและอนุพันธ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟน เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและศึกษาผลของหมู่แทนที่ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของอนุพันธ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนที่เตรียมขึ้น โดยใช้การรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนเป็นปฏิกิริยาตัวอย่าง

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ที่ผ่านมาได้มีการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันของลิแกนด์กลุ่มซิปฟ์เบสมาอย่างต่อเนื่อง เช่น ในงานวิจัยของ Decinti และคณะ [8] ได้ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาเลนและซาโลเฟนที่มีหมู่แทนที่ต่างกัน และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลน (copper(II) salen) และคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนที่มีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน คือ โบรโม (-Br), ไนโตร (-NO₂), เมทอกซี (-OCH₃) และไม่มีหมู่แทนที่ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 และตารางที่ 1.1 โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า +1.0 ถึง -2.3 โวลต์ ในสารละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO) ได้ผลสรุปดังตารางที่ 1.2



รูปที่ 1.1 แสดงตำแหน่งต่าง ๆ บนโครงสร้างลิแกนด์ซาเลนในงานวิจัยของ Decinti และคณะ [8]

ตารางที่ 1.1 แสดงอนุพันธ์ของซาเลน ซาโลเฟน สารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลน และ คอปเปอร์(II) ซาโลเฟนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยของ Decinti และคณะ [8]

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	Cu2R	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 แสดงข้อมูลต่าง ๆ จากการศึกษาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในงานวิจัยของ Decinti และคณะ [8]

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	

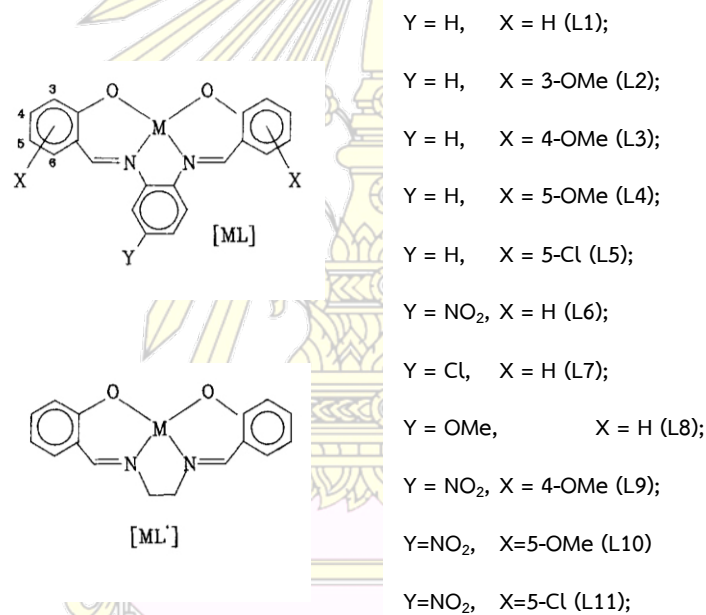
^a For Cu3, the solvent was DMF.

^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 ค่าศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิก (cathodic peak potential, E_{pc}) จะมีค่าแปรผันตามหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 5,5' เนื่องจาก E_{pc} จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการแตกตัวของโปรตอน (H^+) จาก phenolic hydroxyl group ถ้ามีหมู่แทนที่แบบดึงอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง 5,5' จะดึงอิเล็กตรอนทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ hydroxyl group มีค่าน้อย H^+ จึงแตกตัวได้ดีขึ้น ทำให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่าเป็นลบน้อยลง หรือเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน จะให้อิเล็กตรอนแก่วงอะโรมาติกมากขึ้นทำให้ hydroxyl group มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก โปรตอนจึงแตกตัวได้ยากขึ้น และจากค่าอัตราส่วนของกระแสพีกแอโนดิกต่อกระแสพีกแคโทดิก (anodic peak current/cathodic peak current, i_{pa}/i_{pc}) ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาโลเฟนจะมีค่าใกล้เคียง 1 แสดงถึงการเป็น

ปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) หรือกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible reaction) ในขณะที่ i_{pa}/i_{pc} สสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาเลนจะมีค่าน้อยกว่า 1 มาก แสดงถึงการเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาลิแกนด์ซาโลเฟนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า เพราะการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ เป็นลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี

การศึกษามผลของตำแหน่งของหมู่แทนที่ในงานวิจัยของ Pui และคณะ [9] พบว่าหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่ตำแหน่งพารา (para) ในวงอะโรมาติกของซาลิซิลแอลดีไฮด์ (salicylaldehyde aromatic ring) จะส่งผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าการรีดักชันและการออกซิเดชันน้อยกว่าที่ตำแหน่งเมตา (meta) โดยค่าศักย์ไฟฟ้าจะเลื่อนไปทางลบน้อยกว่า ในขณะที่หมู่แทนที่ในวงอะโรมาติกของไดเอมีน (diamine aromatic ring) จะส่งผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่าหมู่แทนที่ในวงอะโรมาติกของซาลิซิลแอลดีไฮด์ และงานวิจัยของ Zanello และคณะ [12] ก็ได้ศึกษามผลของตำแหน่งของหมู่แทนที่และผลของหมู่แทนที่เช่นกัน ซึ่งเป็นไปในทางเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [9] โดยมีโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่ศึกษาดังแสดงในรูปที่ 1.2 และยังได้ศึกษามผลของโลหะอะตอมกลางกับบางส่วนของสารประกอบ ได้แก่ นิกเกิล, คอปเปอร์, แมงกานีส, โคบอลต์, วาเนเดียม และไอร์ออน ให้ผลดังตารางที่ 1.3



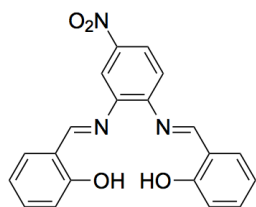
รูปที่ 1.2 แสดงตำแหน่งหมู่แทนที่บนสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนและซาเลนในงานวิจัยของ Zanello และคณะ [12]

ตารางที่ 1.3 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาลอพেন (L) และ ซาลอน (L') ในงานวิจัยของ Zanello และคณะ [12] (V vs. SCE)

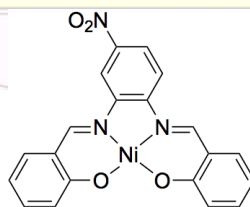
	Ni ^{II} /Ni ^I	Ni ^{II} /Ni ^{III}	Cu ^{II} /Cu ^I	Mn ^{II} /Mn ^I	Mn ^{II} /Mn ^{III}	Co ^{II} /Co ^I	Co ^I /Co ⁰	Co ^{II} /Co ^{III}	V ^{IV} O/V ^{III} O	V ^{IV} O/V ^V O	Fe ^{II} /Fe ^I	Fe ^{II} /Fe ^{III}
L ¹	-0.80	+0.82 ^{a)}	-1.12	-1.75	-0.16 ^{a)}	-1.14 ^{a)}	-1.87	-0.02 ^{a)}	-1.24 ^{c)}	+0.47 ^{a)}	-1.66	-0.28 ^{a)}
L ²				-1.76	-0.09 ^{a)}						-1.68 ^{c)}	-0.38 ^{a)}
L ³	-1.48	+0.77 ^{a)}	-1.19						-1.39 ^{c)}	+0.47 ^{a)}	-1.76	-0.32 ^{a)}
L ⁴	-1.40	+0.78	-1.14								-1.62	-0.32 ^{a)}
L ⁵ severe electrode fouling			-1.03 ^{a)}			-1.07 ^{a)}	-1.70	+0.04 ^{a)}	-1.12 ^{c)}	+0.58 ^{a)}	-1.60 ^{c)}	-0.19 ^{c)}
L ⁶	-	+0.86 ^{a)}	-								-	-0.20 ^{a)}
L ⁷	-1.29	+0.82 ^{a)}	-1.08 ^{a)}								-1.66 ^{c)}	-0.27 ^{a)}
L ⁸	-1.38	+0.79 ^{a)}	-1.15								-1.67	-0.29 ^{a)}
L ⁹	-	+0.83	-									
L ¹⁰	-	+0.80	-	-	-0.02 ^{a)}							
L ¹¹	-	+0.87 ^{a)}	-									
L ¹¹	-1.61 ^{a)}	+0.71	-1.18	-	-0.26 ^{b)}	-1.24	-	-0.09 ^{a)}	-1.58 ^{c)}	+0.34 ^{a)}		

^{a)} Chemically reversible redox couple; ^{b)} Ref. 26; ^{c)} Peak potential value at 0.2 Vs⁻¹; ^{d)} Ref. 10.

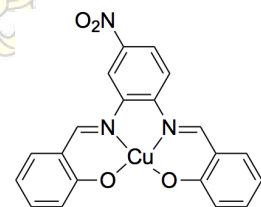
งานวิจัยของ Singh และคณะ [11] ได้สังเคราะห์ลิแกนด์ 4-nitro-*N,N'*-disalicylidene-1,2-phenylenediamine หรือที่เรียกว่า ลิแกนด์ไนโตร-ซาลอพেন (nitro-salophen, H₂-NO₂) , สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาลอพেন (nickel(II) nitro-salophen; Ni^{II}L-NO₂) และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลอพেন (copper(II) nitro-salophen; Cu^{II}L-NO₂) โครงสร้างสารที่สังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1.3 จากนั้นผู้วิจัยได้นำสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาลอพেন และคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลอพেনมาทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous solution: 0.5 M KHCO₃) และระบบที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ (DMF) จากนั้นเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาลอพেন และคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลอพেন พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทั้งสองตัวสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ด้วยศักย์ไฟฟ้าที่ให้ 1.0 โวลต์ โดยให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) 0.1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร นอกจากนี้เมื่อเทียบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทั้งสองตัวกับโลหะบริสุทธิ์ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนโลหะไนโตร-ซาลอพেনสามารถลดศักย์ไฟฟ้าในการรีดิวซ์คาร์บอนไดออกไซด์ลงได้ถึง 25% เมื่อเทียบกับโลหะบริสุทธิ์



(a)



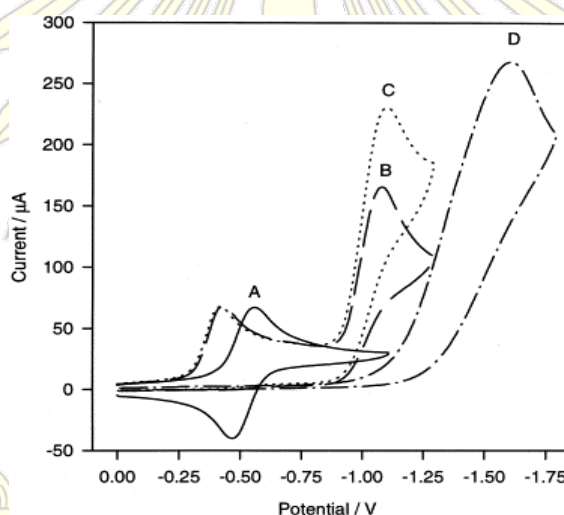
(b)



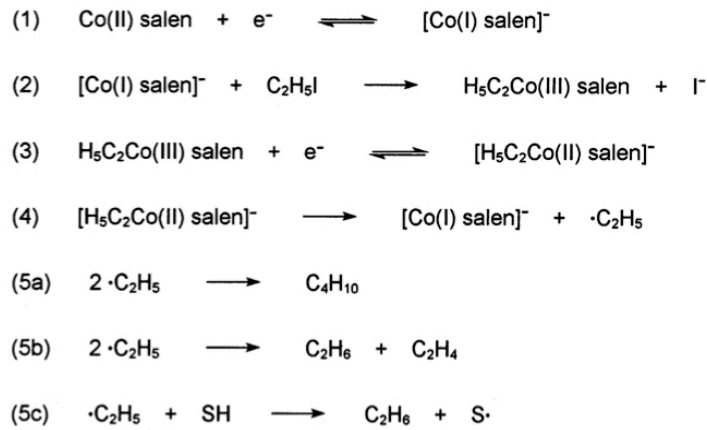
(c)

รูปที่ 1.3 แสดง (a) โครงสร้างลิแกนด์ไนโตร-ซาลอพেন (b) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ไนโตร-ซาลอพেন และ (c) สารประกอบโลหะเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไนโตร-ซาลอพেনในงานวิจัยของ Singh และคณะ [11]

ในงานวิจัยของ Alleman และคณะ [13] ได้ศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโคบอลต์(I) ซาเลน (cobalt(I) salen) พบว่า โคบอลต์(I) ซาเลนที่เกิดจากการรีดักชันของโคบอลต์(II) ซาเลน (cobalt(II) salen) สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของไอโอดีเอเทน (iodoethane) ได้ โดยจากไซคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram) รูปที่ 1.4 จะเห็นได้ว่า เส้น B ซึ่งเป็นโวลแทมโมแกรมของสารละลายโคบอลต์(II) ซาเลน และไอโอดีเอเทน พิกแคโทดิกของการรีดักชันของโคบอลต์(II) ซาเลนเป็นโคบอลต์(I) ซาเลนจะเลื่อนไปทางบวกมากขึ้น ในขณะที่พิกแอโนดิกของการออกซิเดชันกลับของโคบอลต์(I) ซาเลนหายไป เนื่องมาจากโคบอลต์(II) ซาเลนเปลี่ยนเป็นโคบอลต์(I) ซาเลน จากนั้นเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปสู่ไอโอดีเอเทนแทนการเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้ว และเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเอทิลโคบอลต์(III) ซาเลน (ethylcobalt(III) salen complex) อย่างรวดเร็ว ซึ่งให้พิกขนาดใหญ่ของปฏิกิริยารีดักชันที่ผันกลับไม่ได้เกิดขึ้นที่ศักย์เป็นลบมากขึ้น (~ -1.1 โวลต์) ปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้สารประกอบเชิงซ้อนเอทิลโคบอลต์(III) ซาเลน เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วกลับไปเป็นโคบอลต์(II) ซาเลนที่สามารถกลับไปเกิดปฏิกิริยากับไอโอดีเอเทนได้อีก โดยพิกนี้จะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไอโอดีเอเทนมากขึ้น ซึ่งได้มีงานวิจัยก่อนหน้าอื่น ๆ [14,21,22] ที่นำเสนอกลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ ดังแสดงในรูปที่ 1.5



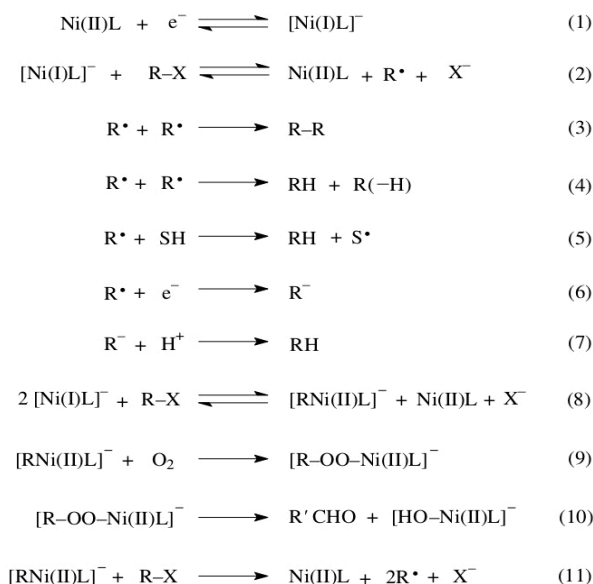
รูปที่ 1.4 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ของสารละลาย 0.10 โมลาร์ $TBABF_4$ ใน DMF และ (A) 5 มิลลิโมลาร์ โคบอลต์(II) ซาเลน, (B) 5 มิลลิโมลาร์ โคบอลต์(II) ซาเลน และ 7.5 มิลลิโมลาร์ ไอโอดีเอเทน, (C) 5 มิลลิโมลาร์ โคบอลต์(II) ซาเลน และ 15 มิลลิโมลาร์ ไอโอดีเอเทน และ (D) 15 มิลลิโมลาร์ ไอโอดีเอเทนในงานวิจัยของ Alleman และคณะ [13]



where SH = solvent

รูปที่ 1.5 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาเลนในงานวิจัยของ Alleman และคณะ [13]

และงานวิจัยของ Vanalabhpatana และคณะ [14] ได้ศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิล(I) ซาเลนที่เกิดที่ขั้วไฟฟ้า พบว่า สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของแอลคิลเฮไลด์ (alkyl halide) คือ 1-โบรมอออกเทน (1-bromooctane) และ 1-ไอโอดอออกเทน (1-iodooctane) ได้ โดยจะคล้ายกับงานวิจัยก่อนหน้า [13] คือ ค่ากระแสของฟิสิกส์ของการรีดักชันนิกเกิล(II) ซาเลนเป็นนิกเกิล(I) ซาเลนมีการเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของแอลคิลเฮไลด์ ในขณะที่ไม่พบฟิสิกส์ของการออกซิเดชันกลับของนิกเกิล(I) ซาเลนเลย เนื่องจากนิกเกิล(I) ซาเลนเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปที่แอลคิลเฮไลด์แทนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยผู้วิจัยได้นำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 1.6



$\text{Ni(II)L} = \text{Ni(II) salen}$

$\text{R}^\bullet = \text{R}'\text{CH}_2^\bullet$

รูปที่ 1.6 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาเลนในงานวิจัยของ Vanalabhapatana และคณะ [14]

จากงานวิจัยที่ผ่านมาทั้งหมด โครงการวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน, สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทั้งสอง ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งที่ 4 ในวงอะโรมาติกของไดเอมีนต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน และเปรียบเทียบผลของการมีหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน, หมู่ให้อิเล็กตรอน และการไม่มีหมู่แทนที่ ต่อประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการรีดักชัน

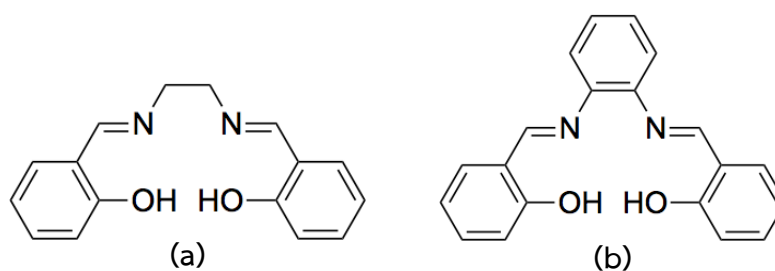
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อสังเคราะห์อนุพันธ์ของนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและโคบอลต์(II) ซาโลเฟนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน และเปรียบเทียบผลของหมู่แทนที่ต่าง ๆ ในวงอะโรมาติกของไดเอมีนต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

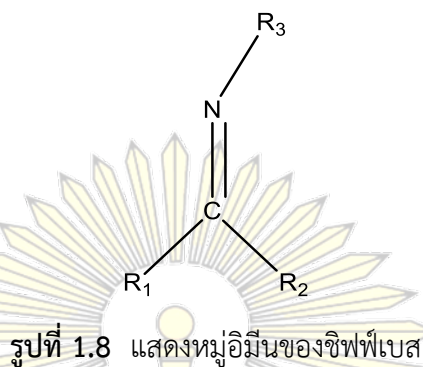
1.4 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนและซาโลเฟน

ลิแกนด์ซาโลเฟน คือ ลิแกนด์กลุ่มซาเลนที่มีวงอะโรมาติกเพิ่มเข้ามา ดังรูปที่ 1.7 โดยซาเลนจัดเป็นชิฟท์เบส คือ ลิแกนด์ที่มีหมู่เอมีน (รูปที่ 1.8) เป็นส่วนประกอบ

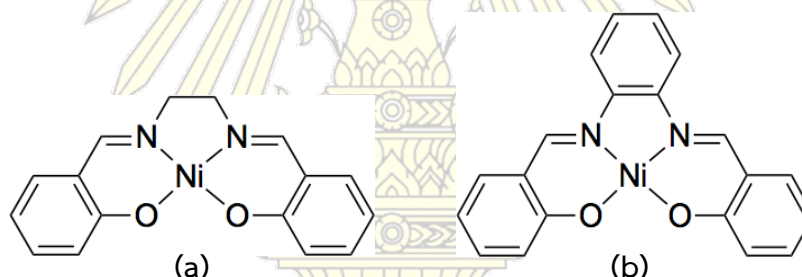


รูปที่ 1.7 แสดงโครงสร้าง (a) ซาเลน และ (b) ซาโลเฟน



รูปที่ 1.8 แสดงหมู่อิมินของชิฟเบส

จากโครงสร้างซาเลน และซาโลเฟนดังแสดงในรูปที่ 1.7a และ 1.7b จะเห็นได้ว่าซาเลน และซาโลเฟนมีทั้งไนโตรเจนและออกซิเจน ซึ่งถือเป็นอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนทั้งคู่ สามารถเกิดพันธะโคออร์ดิเนตกับโลหะ 4 พันธะ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนและซาโลเฟนขึ้น เช่น สารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะนิกเกิล ดังรูปที่ 1.9

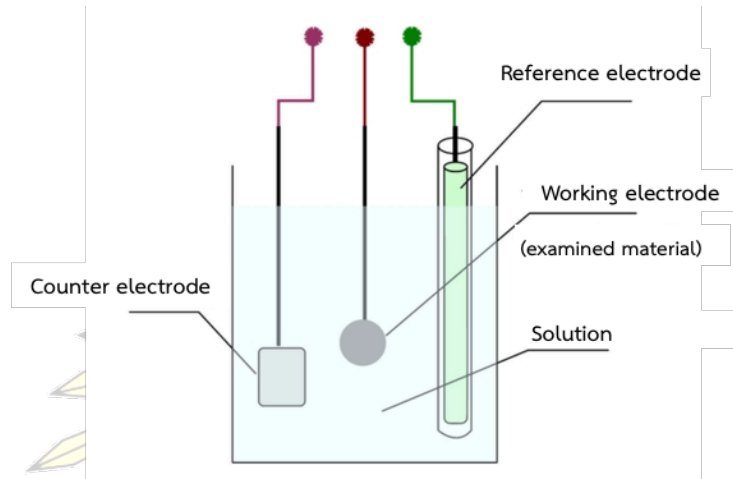


รูปที่ 1.9 แสดงโครงสร้าง (a) นิกเกิล(II) ซาเลน และ (b) นิกเกิล(II) ซาโลเฟน

นอกจากนี้ โลหะอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนยังสามารถรับอิเล็กตรอนจากออกซิเจน และให้อิเล็กตรอนแก่ไนโตรเจนได้ เนื่องจากพันธะระหว่างโลหะกับไนโตรเจนเป็นพันธะคู่ จึงมีออร์บิทัล π^* ว่างอยู่ ทำให้สามารถเกิด pi-backbonding ไปยังไนโตรเจน อิเล็กตรอนจึงสามารถเคลื่อนที่ไปทั้งโมเลกุลทำให้โมเลกุลเสถียร [16] ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนจะมีวงอะโรมาติกเพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลมีคอนจูเกชันสูงขึ้น จึงเสถียรมากกว่าสารประกอบโลหะซาเลน นอกจากนี้จากงานวิจัยที่ผ่านมา [8] พบว่าเมื่อนำสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนไปทดสอบทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีจะเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาเลนจะเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) หรือกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible reaction)

1.4.2 เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว (three-electrode electrochemical cell)

การวิเคราะห์พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรีจะใช้เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วย 3 ขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode), ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และ ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ดังรูปที่ 1.10 ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างสารละลายในเซลล์ และ อุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งแต่ละขั้วทำหน้าที่แตกต่างกัน ดังนี้



รูปที่ 1.10 แสดงเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว [15]

1.4.2.1 ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode)

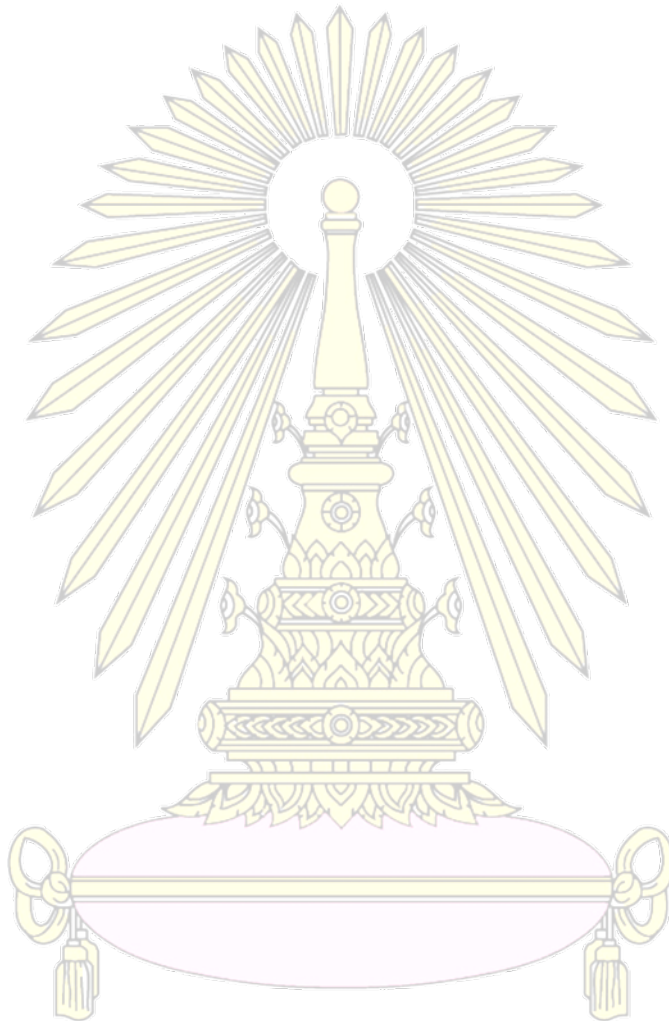
เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารที่สนใจ สมบัติที่สำคัญของขั้วไฟฟ้าทำงาน คือ ต้องมีผิวหน้าขั้วขนาดเล็ก เพื่อให้ผิวหน้าขั้วสัมผัสสารตัวอย่างได้น้อยและเกิดโพลาริเซชัน (polarization) ตลอดการวิเคราะห์ นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าทำงานต้องสามารถตอบสนองได้อย่างรวดเร็ว และมีความสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ให้สัญญาณรบกวนที่ต่ำและสามารถใช้วัดซ้ำได้ โดยทั่วไปมักใช้เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม ทอง หรือ กลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) เป็นต้น เนื่องจากมีช่วงการวิเคราะห์ที่กว้าง นำไฟฟ้าได้ดี ราคาไม่แพง หาซื้อได้ง่าย และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม [17-19]

1.4.2.2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)

เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเทียบศักย์ไฟฟ้าและเพื่อควบคุมค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าแน่นอนที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ไม่แปรผันตามกระแสไฟฟ้าในวงจร และไม่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารตัวอย่าง มีความเสถียรไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้มีหลายชนิด เช่น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (standard hydrogen electrode, SHE), ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาลอเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode, SCE) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver/silver chloride electrode, Ag/AgCl) [17]

1.4.2.3 ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode)

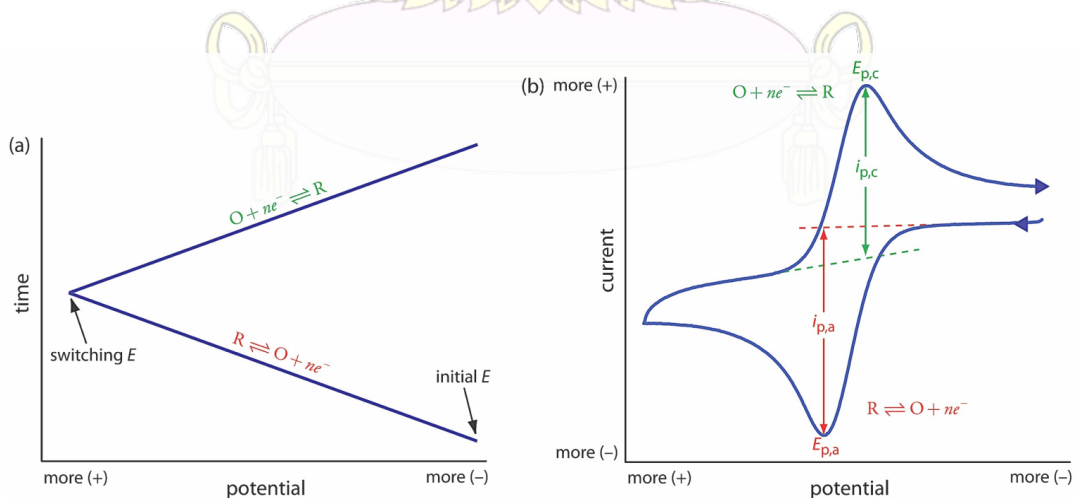
ขั้วไฟฟ้าช่วยมีหน้าที่ทำให้กระแสไฟฟ้าครบวงจร โดยจะช่วยรับหรือส่งอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าผ่านสารละลายในเซลล์ไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งขั้วไฟฟ้าช่วยจะต้องไม่มีส่วนเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์และควรมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี นิยมใช้ขดลวดแพลทินัมหรือแท่งแกรไฟต์ เป็นต้น [17,18]



1.4.3 ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry)

ไซคลิกโวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative analysis) และการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขาอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังนำมาศึกษาเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน การเกิดสารตัวกลาง (intermediate) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น โดยสามารถบอกลักษณะการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้ว่าเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ หรือผันกลับไม่ได้ หลักการของเทคนิคนี้ คือ สแกนศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นได้ทั้งสองทิศทางคือ ทางรีดักชัน และทางออกซิเดชัน ซึ่งรูปแบบศักย์ (waveform) ของไซคลิกโวลแทมเมทรีจะมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยม (ให้ศักย์ไปข้างหน้าแล้วย้อนกลับ) ไปยังขั้วไฟฟ้าทำงานที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่อยู่หนึ่งไม่มีการคน แล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานจะถูกควบคุมโดยเทียบกับศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปศักย์ที่ให้จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ในทิศทางที่เลือกเริ่มต้นเรียกว่า การสแกนไปข้างหน้า (forward scan) เมื่อสแกนไปถึงจุดหนึ่งที่กำหนดไว้ ศักย์ไฟฟ้าก็จะเริ่มลดลงในทิศย้อนกลับด้วยอัตราการสแกน (scan rate) เท่าเดิมเรียกว่า การสแกนย้อนกลับ (reverse scan) จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจะได้เป็นหนึ่งรอบดังรูป 1.11a รอบที่ 2 และรอบถัด ๆ ไปก็จะเริ่มให้ศักย์เป็นรอบเช่นเดิม

เมื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้และนำมาสร้างเป็นกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้ขั้วไฟฟ้าทำงาน จะเรียกกราฟที่ได้ว่า ไซคลิกโวลแทมโม่แกรม โดยวัดกระแสได้จากกระแสที่เกิดขึ้นจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานในระหว่างการสแกนศักย์ไฟฟ้าดังรูป 1.11b ในกรณีนี้เริ่มสแกนไปข้างหน้าในทิศที่เป็นบวกเพิ่มขึ้นหรือทิศออกซิเดชันก่อน พิจารณาพิกัดด้านบนจากจุดยอดของพิกัดเส้นมาตัดแกนศักย์ไฟฟ้า (แกน x) จะได้ว่าตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าพิกแอโนดิก (anodic peak potential, $E_{p,a}$) ซึ่งมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกันพิกด้านล่างเป็นกระแสแคโทดิก (cathodic peak potential, $E_{p,c}$) ส่วนความสูงของพิกทางด้านบนคือกระแสไฟฟ้าพิกแอโนดิก (anodic peak current, $i_{p,a}$) และความสูงของพิกด้านล่างเป็นกระแสไฟฟ้าของพิกแคโทดิก (cathodic peak current, $i_{p,c}$) ซึ่งกระแสไฟฟ้าจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพิกก็เป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละชนิด [18,19]



รูปที่ 1.11 แสดง (a) รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี และ (b) ไซคลิกโวลแทมโม่แกรม [20]

บทที่ 2

การทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีที่ใช้ เครื่องมือและอุปกรณ์ การเตรียมสารเคมี วิธีการสังเคราะห์ การพิสูจน์เอกลักษณ์สาร และการเตรียมสารและวิธีการตรวจวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงรายการสารเคมี และบริษัทที่ผลิตหรือจัดจำหน่าย

สารเคมี	บริษัท
1. dichloromethane (DCM)	RCI Labscan
2. dimethylformamide (DMF)	RCI Labscan
3. methanol (MeOH)	Merck
4. ethanol (EtOH)	Merck
5. acetone	RCI Labscan
6. diethyl ether	Merck
7. hexane	RCI Labscan
8. tetramethylammonium tetrafluoroborate (TMABF ₄)	Merck
9. salicylaldehyde	Sigma-Aldrich
10. <i>o</i> -phenylenediamine	Sigma-Aldrich
11. 4-methoxy- <i>o</i> -phenylenediamine	Alfar Aesar
12. 4-bromo-1,2-phenylenediamine	TCI
13. 1-bromooctane	Sigma-Aldrich
14. cobalt(II) acetate tetrahydrate, 98%	Sigma-Aldrich
15. nickel(II) acetate tetrahydrate, 98%	Sigma-Aldrich
16. ultra-high purify (UHP) nitrogen, 99.999%	Linde
17. deuterated CDCl ₃	Sigma-Aldrich

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

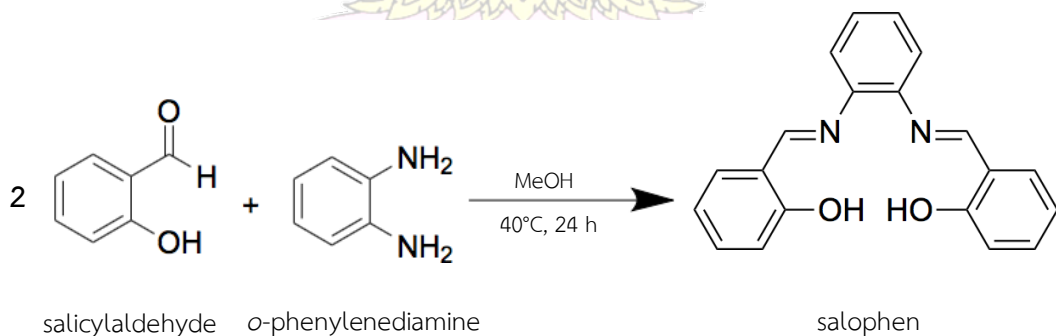
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

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

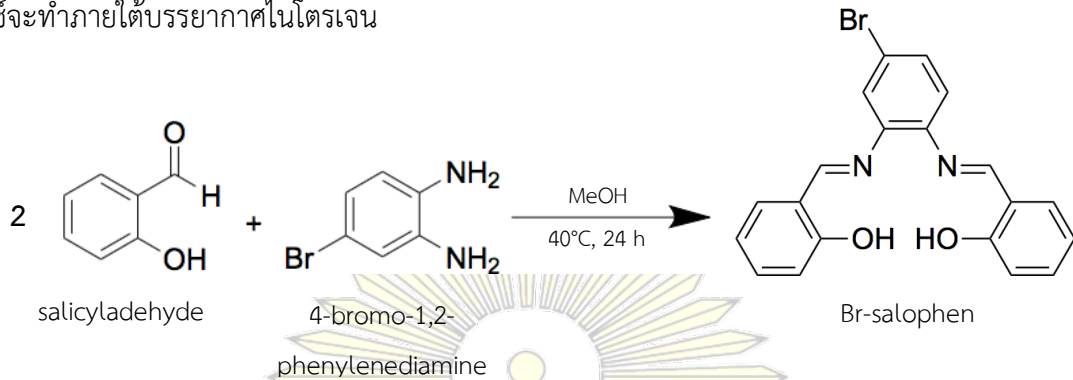
2.3 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาลิโอฟีนและอนุพันธ์

การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาลิโอฟีน [23,24] ทำได้โดยนำ salicylaldehyde และ o-phenylenediamine ในอัตราส่วน 2:1 มาละลายในเมทานอล 30 มิลลิลิตร ตั้งปฏิกิริยาที่ 40 องศาเซลเซียส จนได้ตะกอนออกมา นำไปกรองตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศและล้างด้วยเมทานอลเย็น และนำไปตกผลึก (recrystallization) ก่อนนำสารที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

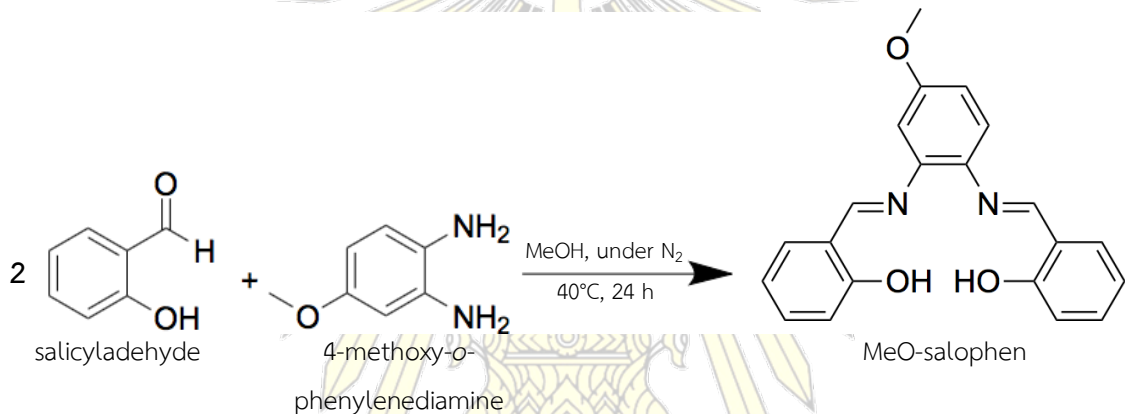


รูปที่ 2.1 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซาลิโอฟีน

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของซาโลเฟน จะทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกันกับลิแกนด์ซาโลเฟน แต่จะใช้ 4-bromo-1,2-phenylenediamine และ 4-methoxy-*o*-phenylenediamine แทน *o*-phenylenediamine ในการสังเคราะห์ 2,2'-[(4-bromo-1,2-phenylenebis(nitrilemethylidene))]bis[phenol] (โบรโม-ซาโลเฟน) และ 2,2'-[(4-methoxy-1,2-phenylene)bis(nitrilomethylidene))]bis[phenol] (เมทอกซี-ซาโลเฟน) ดังรูปที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ ซึ่งการสังเคราะห์ลิแกนด์เมทอกซี-ซาโลเฟนนั้น การตั้งปฏิกิริยารีฟลักซ์จะทำภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



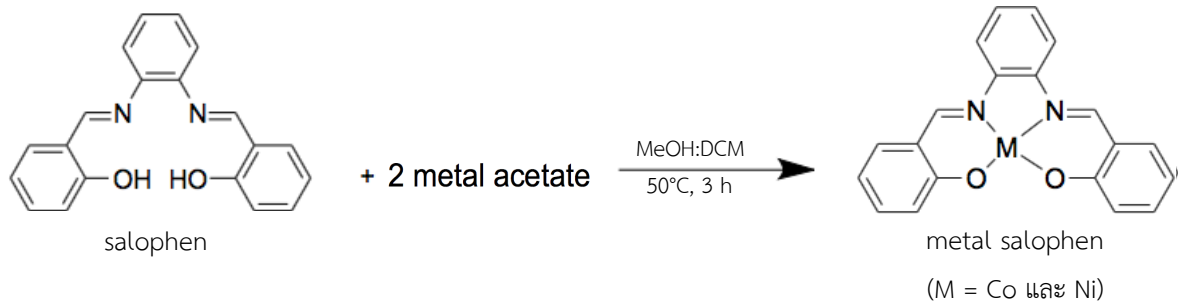
รูปที่ 2.2 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์โบรโม-ซาโลเฟน



รูปที่ 2.3 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทอกซี-ซาโลเฟน

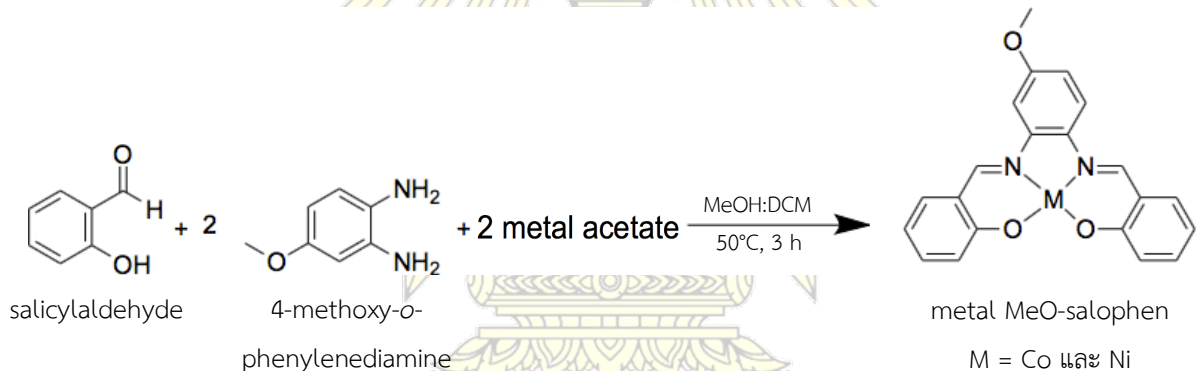
2.4 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน, โคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและโคบอลต์(II) ซาโลเฟน [23,24] ทำได้โดยนำลิแกนด์ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ได้ ละลายในตัวละลายผสมของไดคลอโรมีเทนและเอทานอล ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 1:1 จากนั้นใส่เกลืออะซิเตต (Co(II) acetate tetrahydrate หรือ Ni(II) acetate tetrahydrate) ในอัตราส่วนโดยโมลของโลหะต่อลิแกนด์ เท่ากับ 2:1 ตั้งปฏิกิริยารีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตะกอนออกมา นำไปกรองตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศและล้างด้วยเอทานอลเย็น จากนั้นนำไปตกผลึกก่อนนำสารที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.4 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์โลหะซาลอพิน

การสังเคราะห์สรประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาลอพิน และโคบอลต์(II) โบรโม-ซาลอพินใช้วิธีการเดียวกันกับวิธีการข้างต้น ขณะที่การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาลอพินและโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาลอพิน จะแตกต่างกันออกไป โดยนำ 4-methoxy-*o*-phenylenediamine, salicylaldehyde และ Ni(II) acetate tetrahydrate หรือ Co(II) acetate tetrahydrate ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:2:2 ละลายในตัวทำละลายผสมของไดคลอโรมีเทนและเอทานอล ในอัตราส่วนปริมาตร 1:1 ตั้งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตะกอนออกมา นำไปกรองตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศและล้างด้วยเอทานอลเย็น จากนั้นนำไปตกผลึก (recrystallization) ก่อนนำสารที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.5 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะเมทอกซี-ซาลอพิน

2.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์สาร

ทดสอบเพื่อยืนยันสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry ใช้เมทริกซ์ (matrix) เป็นไดทานอล (dithanol) และ ^1H -nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) spectroscopy สำหรับลิแกนด์ซาลอพิน และอนุพันธ์ ด้วยเครื่อง Bruker NMR spectrometer และ Varian Mercury-400 วัดที่ความถี่ 400 เมกะเฮิร์ตซ์ ใช้ตัวทำละลายเป็นดิเอทิลเอทเรตคลอโรฟอร์ม (deuterated CDCl_3)

ทดสอบการดูดกลืนแสงของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy ด้วยเครื่อง Hewlett-Packard 8453 spectrophotometer เซลล์ควอตซ์ขนาด 1×1 เซนติเมตร² วิเคราะห์ที่ความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร โดยมี DMF เป็นตัวทำละลาย

2.6 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

2.6.1 การเตรียมสารละลาย

นำ tetramethylammonium tetrafluoroborate (TMABF₄) หนัก 1.61 กรัม ละลายใน DMF 100 มิลลิลิตร ได้สารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF₄ ใน DMF เพื่อใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์พื้นหลัง

ในการเตรียมสารละลายของสาร จะชั่งลิแกนด์หรือสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนและอนุพันธ์ตามปริมาณที่คำนวณได้มาละลายในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF₄ ใน DMF จนได้สารละลายของสารที่มีความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์

2.6.2 การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

ใช้เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว คือ ใช้ขั้วกลาสซีคาร์บอน เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์-ไอออน (Ag/Ag⁺) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และลวดแพลทินัม เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย โดยใช้อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) ที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในการทดสอบ

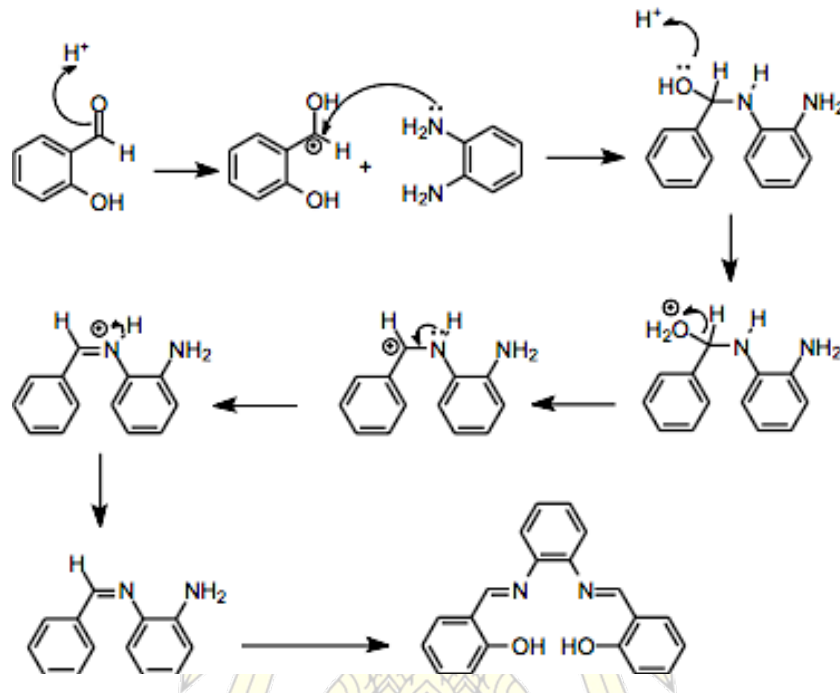


บทที่ 3

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์

ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction) ระหว่างหมู่ฟังก์ชันเอมีนและแอลดีไฮด์ของ *o*-phenylenediamine และ salicylaldehyde [26] ดังแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 3.1 โดยอนุพันธ์ของลิแกนด์ซาโลเฟนก็เตรียมจากปฏิกิริยาในลักษณะเดียวกัน



รูปที่ 3.1 แสดงกลไกการเกิดลิแกนด์ซาโลเฟนจากปฏิกิริยาควบแน่น [26]

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟนจะเป็นตะกอนสีเหลืองส้ม นำไปทดสอบเบื้องต้นด้วยโครมาโตกราฟีแบบชั้นบาง (thin-layer chromatography, TLC) พบว่าไม่มีสารตั้งต้นเหลืออยู่ และได้ผลิตภัณฑ์ชนิดเดียว จากนั้นทำการตกผลึก ผลึกที่ได้จากการตกผลึกเป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองส้ม และร้อยละของผลผลิต (%yield) ของลิแกนด์ซาโลเฟนเท่ากับ 77.8 ในขณะที่การสังเคราะห์ลิแกนด์โบโร-ซาโลเฟน ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นตะกอนสีเหลือง เมื่อทดสอบด้วย TLC พบว่าไม่มีสารตั้งต้นและได้ผลิตภัณฑ์ชนิดเดียว ผลึกที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง และร้อยละของผลผลิตได้เท่ากับ 65.2 ส่วนลิแกนด์เมทอกซี-ซาโลเฟน เกิดผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีน้ำตาลดำ เมื่อทดสอบด้วย TLC พบว่า ไม่มีสารตั้งต้นและได้ผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวเช่นเดียวกัน จึงนำไปตกผลึกได้เป็นของแข็งสีน้ำตาลดำ มีร้อยละของผลผลิตเท่ากับ 12.3 ผลผลิตดังกล่าวค่อนข้างต่ำอาจเนื่องมาจากการที่สารตั้งต้น 4-methoxy-*o*-phenylenediamine มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก จึงอาจเกิดปฏิกิริยาควบแน่นแค่บางส่วน อีกทั้งยังมีความว่องไวต่ออากาศและแสง

อาจทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาอื่นที่ไม่ต้องการได้ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (autoxidation reaction) กับอากาศ เป็นต้น [27] ซึ่งตารางที่ 3.1 สรุปร้อยละของผลผลิตของลิแกนด์ทั้งสามชนิด

ตารางที่ 3.1 แสดงร้อยละของผลผลิต และลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟน และอนุพันธ์

ลิแกนด์	ร้อยละของผลผลิต	ลักษณะผลิตภัณฑ์
ซาโลเฟน	77.8	ผลึกรูปเข็มสีเหลืองส้ม
โบรโม-ซาโลเฟน	65.2	ของแข็งสีเหลือง
เมทอกซี-ซาโลเฟน	12.3	ของแข็งสีน้ำตาลดำ

3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน, โคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์

สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและโคบอลต์(II) ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควบแน่น มีลักษณะเป็นตะกอนสีน้ำตาลแดงและตะกอนสีน้ำตาล ตามลำดับ จากผล TLC พบว่า ไม่มีสารตั้งต้นเหลือและได้ผลิตภัณฑ์ชนิดเดียว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกผลึกเป็นผงของแข็งสีน้ำตาลแดงและสีน้ำตาล และร้อยละของผลผลิตของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและโคบอลต์(II) ซาโลเฟนเท่ากับ 83.1 และ 86.2 ตามลำดับ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟนเป็นตะกอนสีน้ำตาลออกแดง และโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟนเป็นตะกอนสีน้ำตาล ซึ่งยืนยันความบริสุทธิ์เบื้องต้นด้วย TLC ตกผลึกได้เป็นผงของแข็งสีน้ำตาลแดงของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน และผงของแข็งสีน้ำตาลของโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน ร้อยละของผลผลิตได้เท่ากับ 88.9 และ 90.8 ตามลำดับ สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟนและสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟนนั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นตะกอนสีน้ำตาลทั้งสองชนิด ตกผลึกได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงของแข็งสีน้ำตาล ร้อยละของผลผลิตได้เท่ากับ 50.3 และ 52.9 ตามลำดับ โดยเหตุผลที่สามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะเมทอกซีได้น้อยกว่าสารประกอบเชิงซ้อนชนิดอื่น ๆ ก็อาจเป็นเพราะดังเหตุผลที่เคยกล่าวข้างต้นว่า 4-methoxy-o-phenylenediamine อาจเกิดปฏิกิริยาควบแน่นแค่บางส่วน เนื่องมาจากความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ

ตารางที่ 3.2 แสดงร้อยละของผลผลิต และลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์นิกเกิล(II) ซาโลเฟน โคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์

ลิแกนด์	ร้อยละของผลผลิต	ลักษณะผลิตภัณฑ์
นิกเกิล(II) ซาโลเฟน	83.1	ผงของแข็งสีน้ำตาลแดง
นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน	88.9	ผงของแข็งสีน้ำตาลแดง
นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	50.3	ผงของแข็งสีน้ำตาล
โคบอลต์(II) ซาโลเฟน	86.2	ผงของแข็งสีน้ำตาล
โคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน	90.8	ผงของแข็งสีน้ำตาล
โคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	52.9	ผงของแข็งสีน้ำตาล

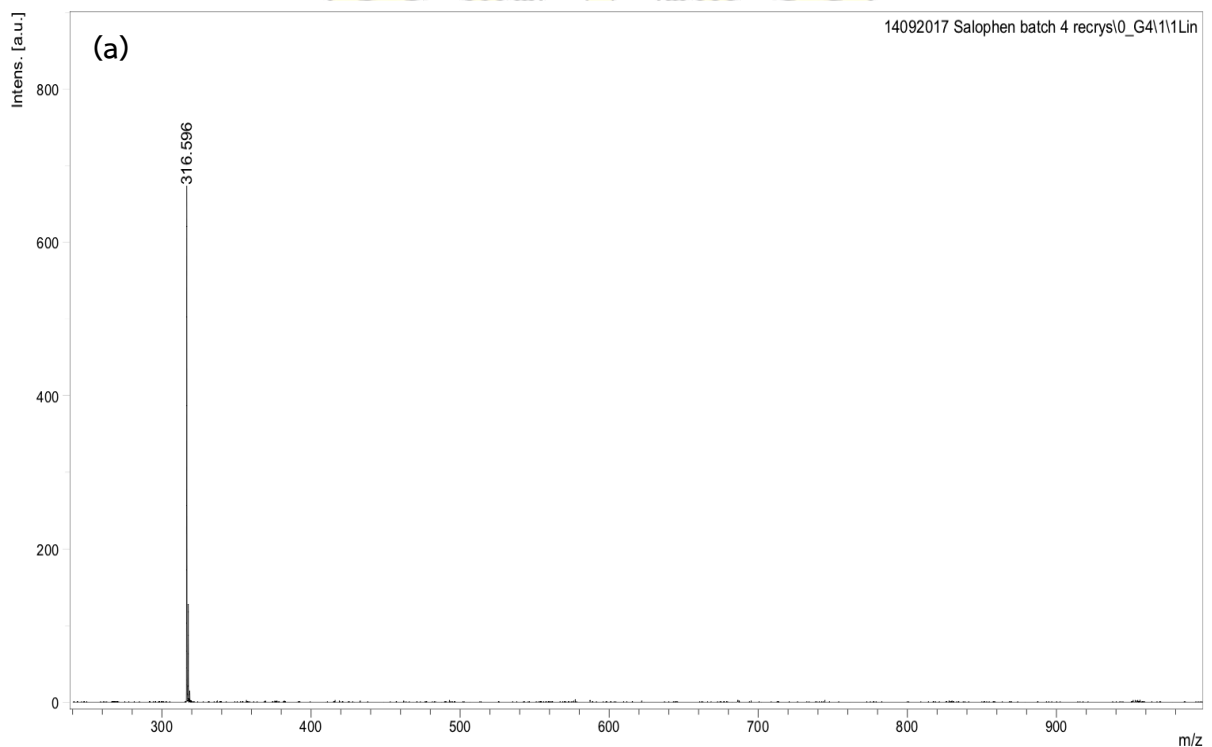
3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์สาร

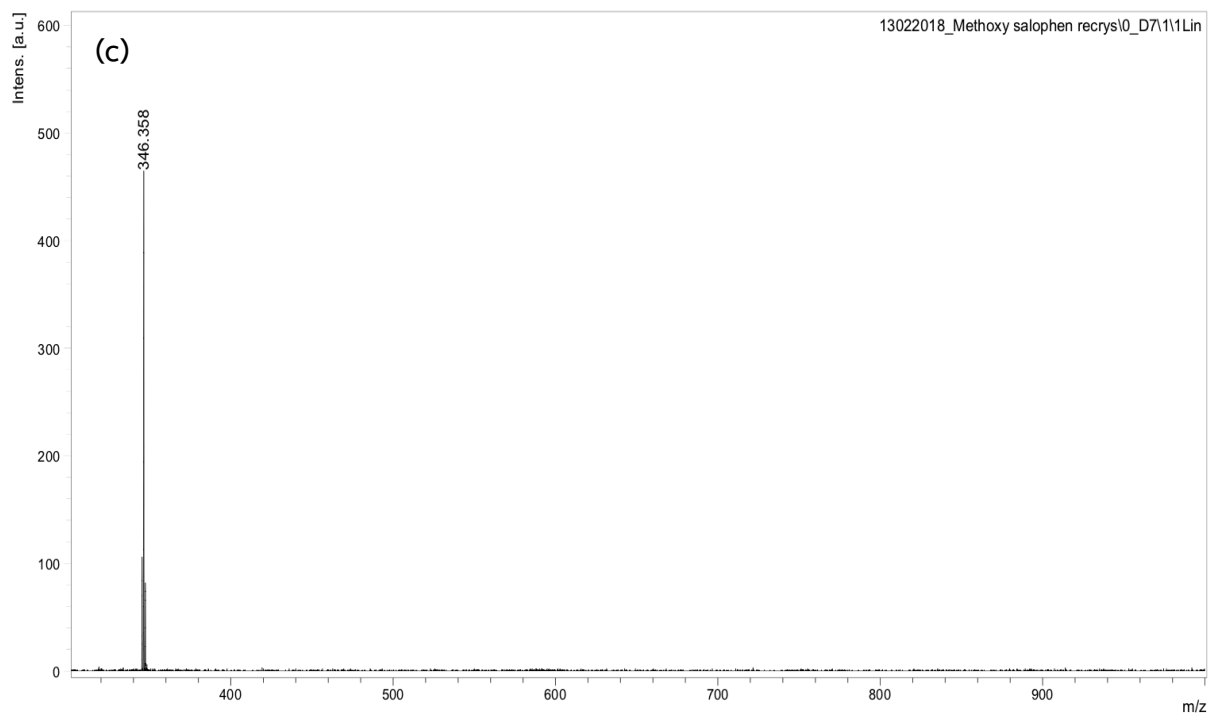
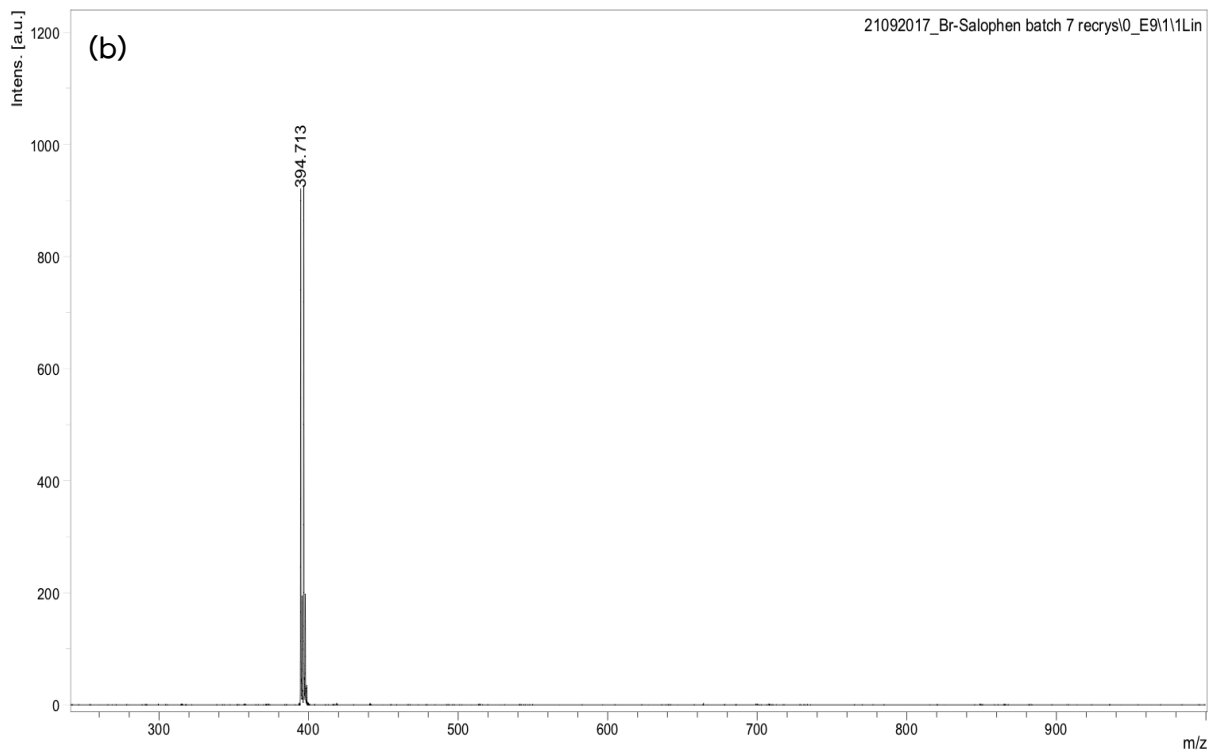
3.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี (mass spectrometry)

3.3.1.1 ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์

การทดสอบลิแกนด์ซาโลเฟนที่สังเคราะห์ได้ แสดง mass spectrum ดังรูปที่ 3.2a จะเห็นได้ว่า พิกที่ใต้ มี m/z เท่ากับ 316.596 ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{16}N_2O_2$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงมวลโมเลกุลของลิแกนด์ซาโลเฟนที่ได้จากการคำนวณ คือ 316.36 กรัมต่อโมล และพิกที่เกิดขึ้นมีเพียงพิกเดียว จึงสามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์คือ ลิแกนด์ซาโลเฟน

จากรูปที่ 3.2b และ 3.2c ก็ จะเห็นได้ว่า ให้ base peak ที่มี m/z เท่ากับ 394.713 ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{15}BrN_2O_2$) และ 346.358 ($[M^+]$; $M = C_{21}H_{18}N_2O_3$) ซึ่งสอดคล้องกับมวลโมเลกุลที่คำนวณได้ คือ 395.25 และ 346.38 กรัมต่อโมล ซึ่งเป็นของลิแกนด์โบรโม-ซาโลเฟน และลิแกนด์เมทอกซี-ซาโลเฟน ตามลำดับ จึงสามารถยืนยันได้ว่า สามารถสังเคราะห์ลิแกนด์โบรโม-ซาโลเฟนและเมทอกซี-ซาโลเฟนได้

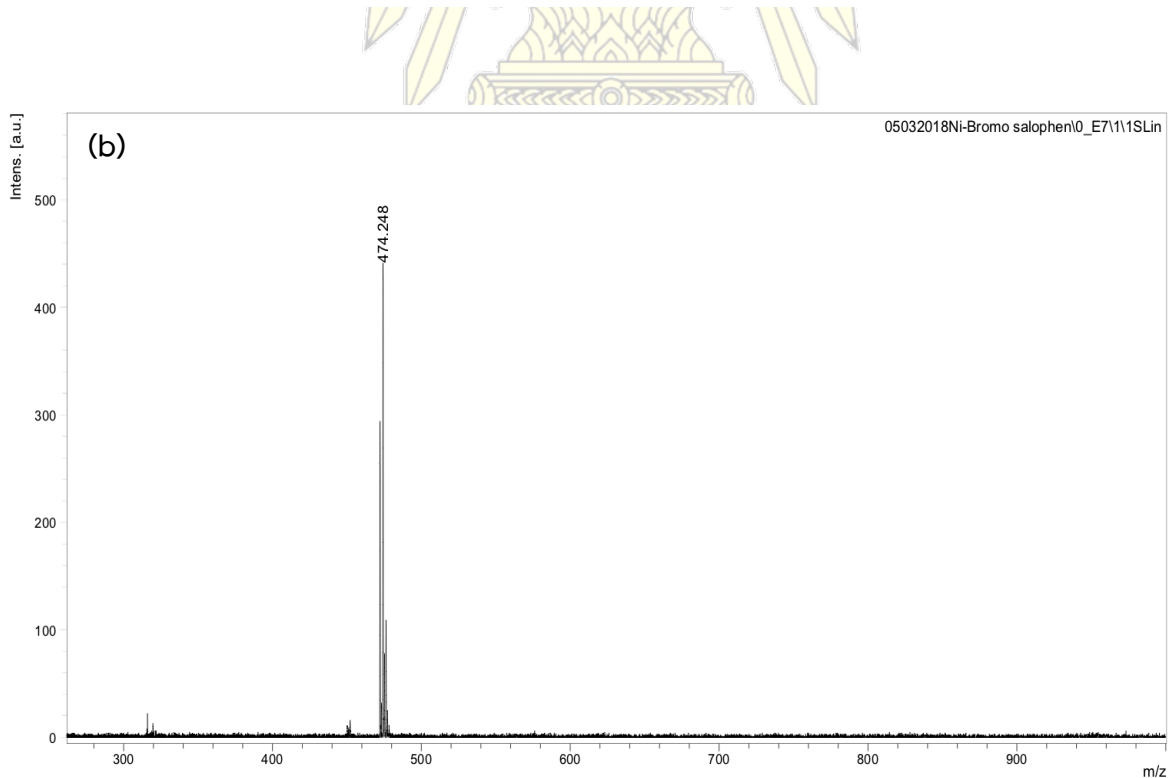
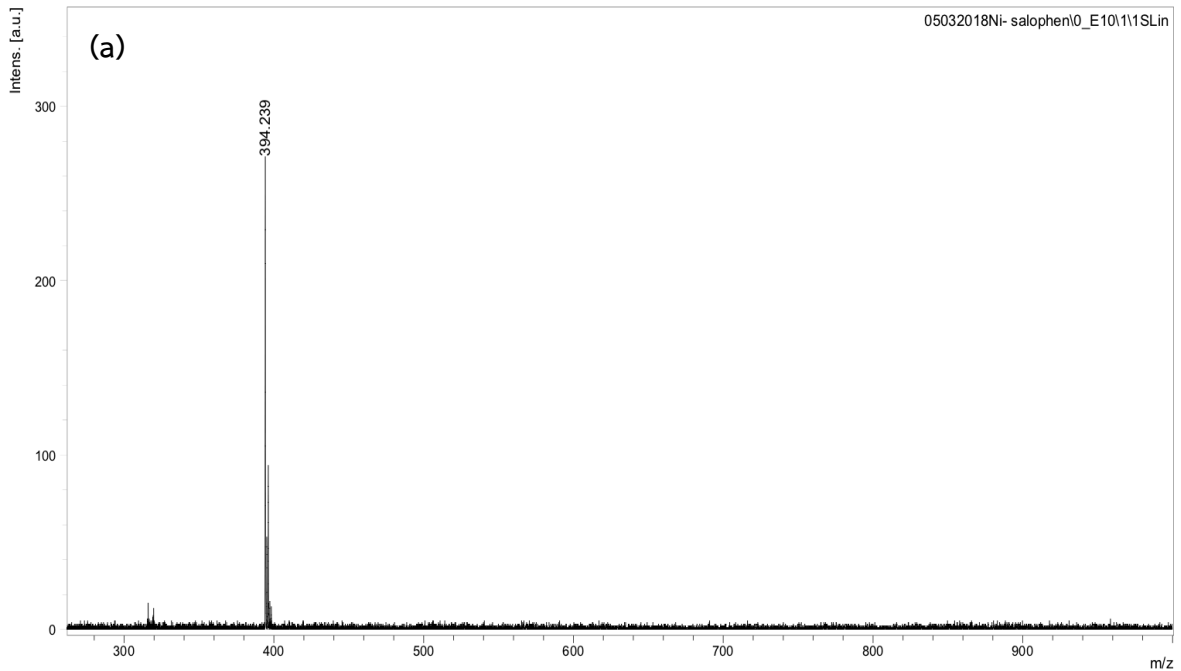


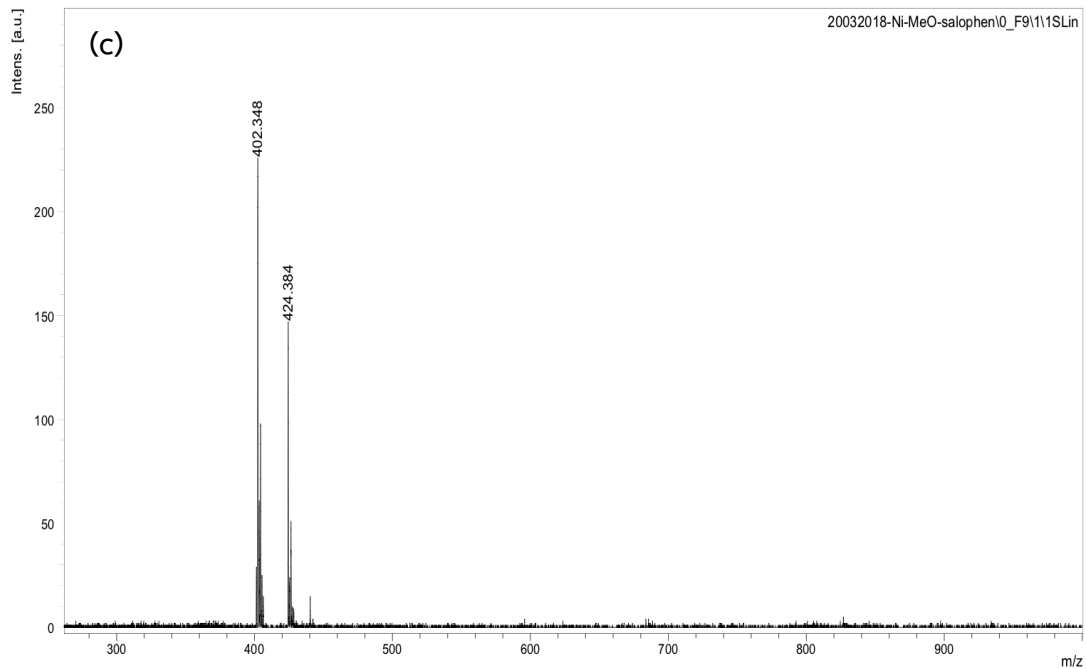


รูปที่ 3.2 แสดง mass spectra ของ (a) ลิแกนด์ซาลิเฟน (b) ลิแกนด์โบรโม-ซาลิเฟน และ (c) ลิแกนด์เมทอกซี-ซาลิเฟน ที่สังเคราะห์ได้

3.3.1.2 สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์

Mass spectra ในรูปที่ 3.3a และ 3.3b แสดงให้เห็นพีค m/z ที่ 474.248 และ 394.239 ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นมวลโมเลกุลรวมกับน้ำหนักโซเดียม $M+[Na]$ เมื่อลบน้ำหนักอะตอมโซเดียมแล้ว m/z จะมีค่าใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลที่คำนวณได้ของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{14}NiN_2O_2$) คือ $m/z = 373.04$ และสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{13}BrNiN_2O_2$) คือ $m/z = 451.933$



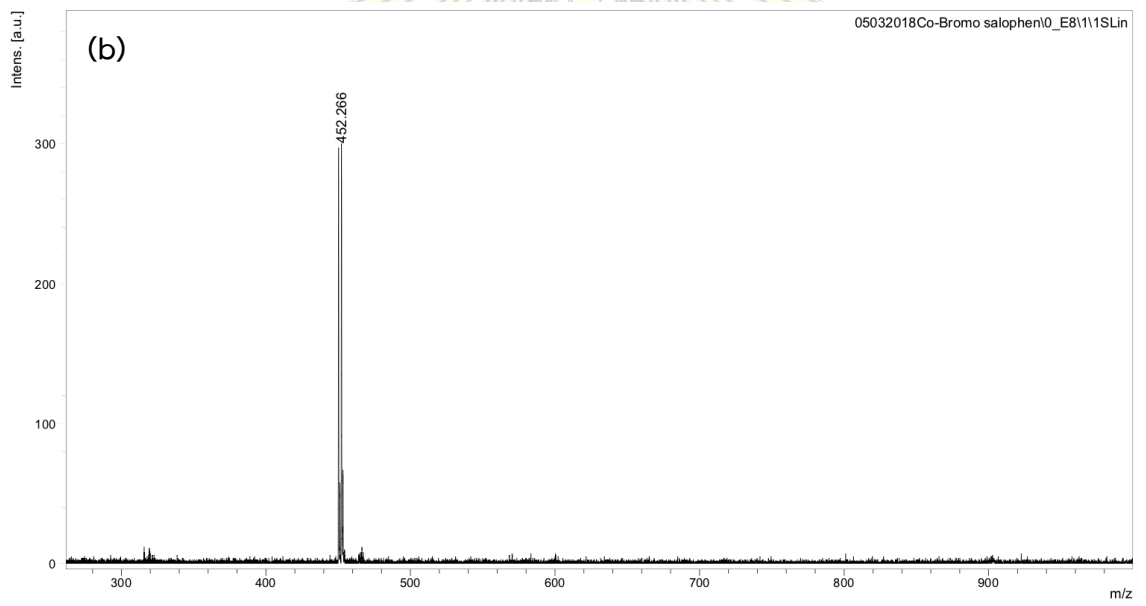
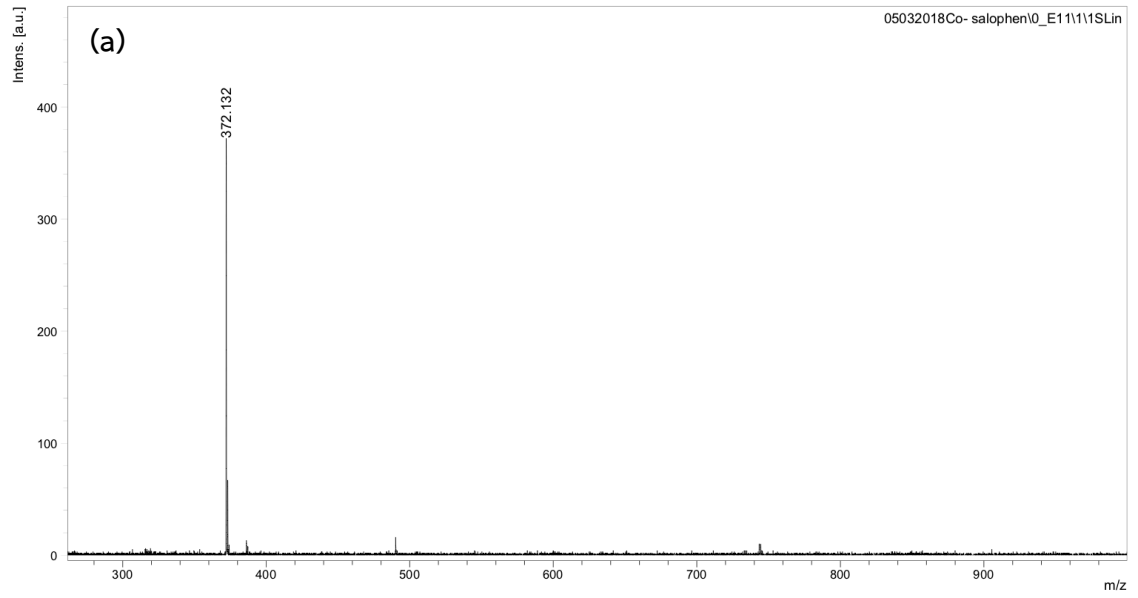


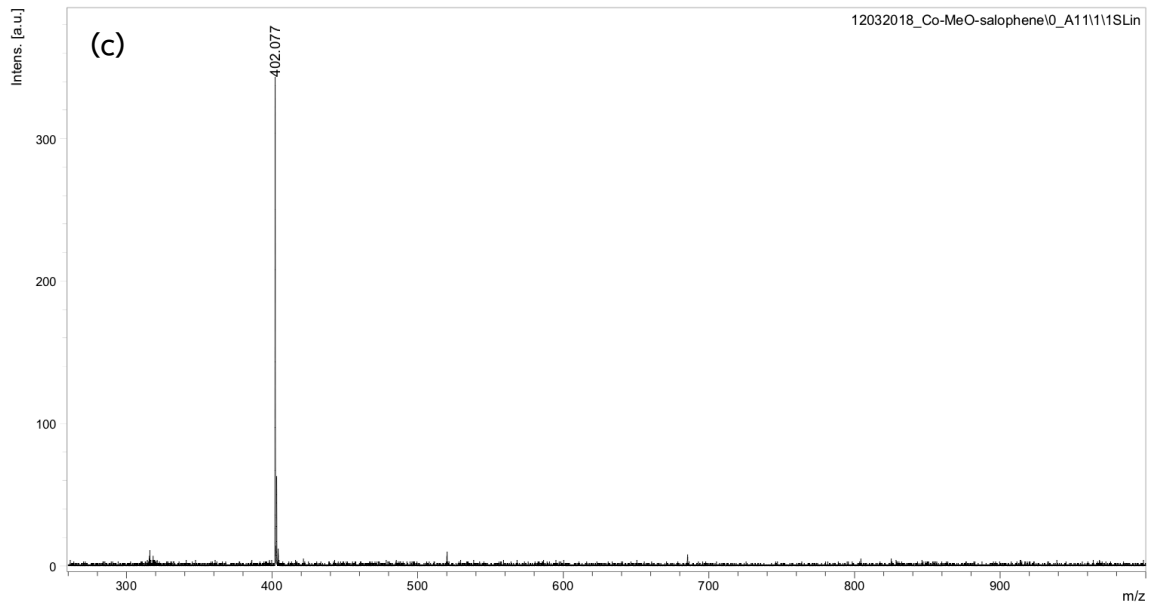
รูปที่ 3.3 แสดง mass spectra ของ (a) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน (b) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ที่สังเคราะห์ได้

ส่วนในรูปที่ 3.3c จะเห็นได้ว่าเกิดพิก 2 กลุ่ม กลุ่มแรกคือ พิกที่ $m/z = 402.348$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลที่คำนวณได้ของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ($[M^+]$; $M = C_{21}H_{16}NiN_2O_3$) คือ 403.06 กรัมต่อโมล และกลุ่มที่สองคือ พิก $m/z = 424.384$ ซึ่งน่าจะเป็นมวลโมเลกุลรวมกับน้ำหนึ่งโมเลกุล $M+[Na]$ ดังนั้นผลการวิเคราะห์นี้สามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์จริง

3.3.1.3 สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์

จากรูปที่ 3.4 จะเห็นได้ว่า แต่ละ mass spectrum จะเกิดพิกที่ตำแหน่งเดียว คือ $m/z = 372.132$, 452.266 และ 402.077 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับมวลโมเลกุลที่คำนวณได้ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{14}CoN_2O_2$) คือ 373.28 กรัมต่อโมล สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน ($[M^+]$; $M = C_{20}H_{13}BrCoN_2O_2$) คือ 452.17 กรัมต่อโมล และมวลโมเลกุลที่คำนวณได้ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ($[M^+]$; $M = C_{21}H_{16}CoN_2O_3$) คือ 403.30 กรัมต่อโมล ตามลำดับ ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์จริง



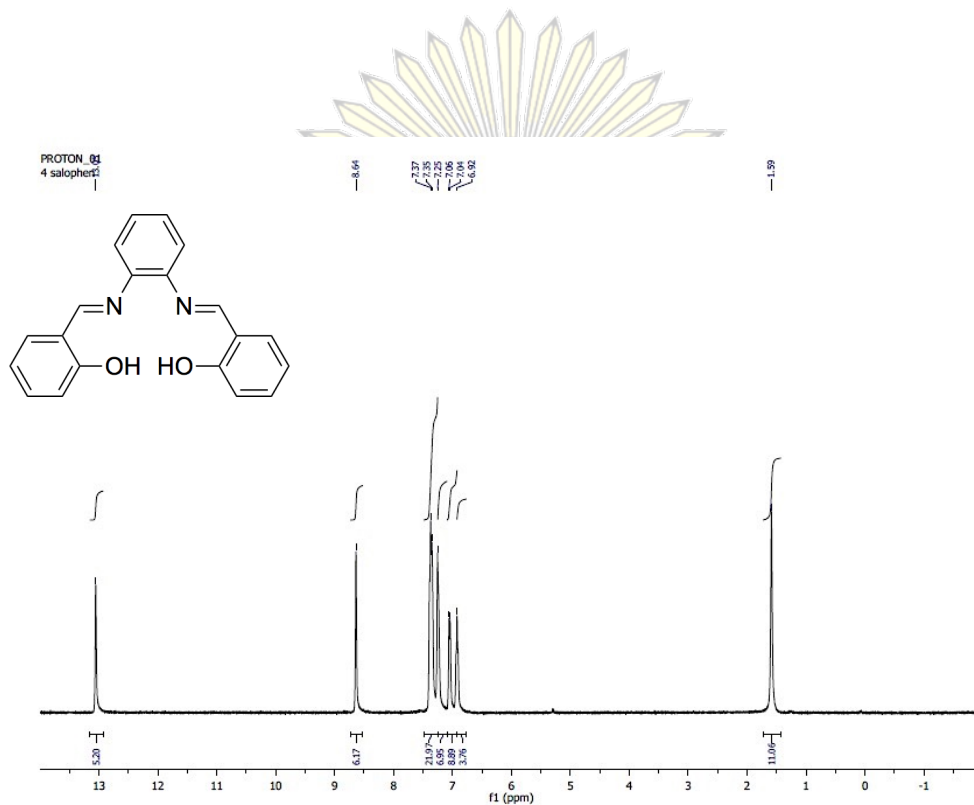


รูปที่ 3.4 แสดง mass spectra ของ (a) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน (b) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ที่สังเคราะห์ได้



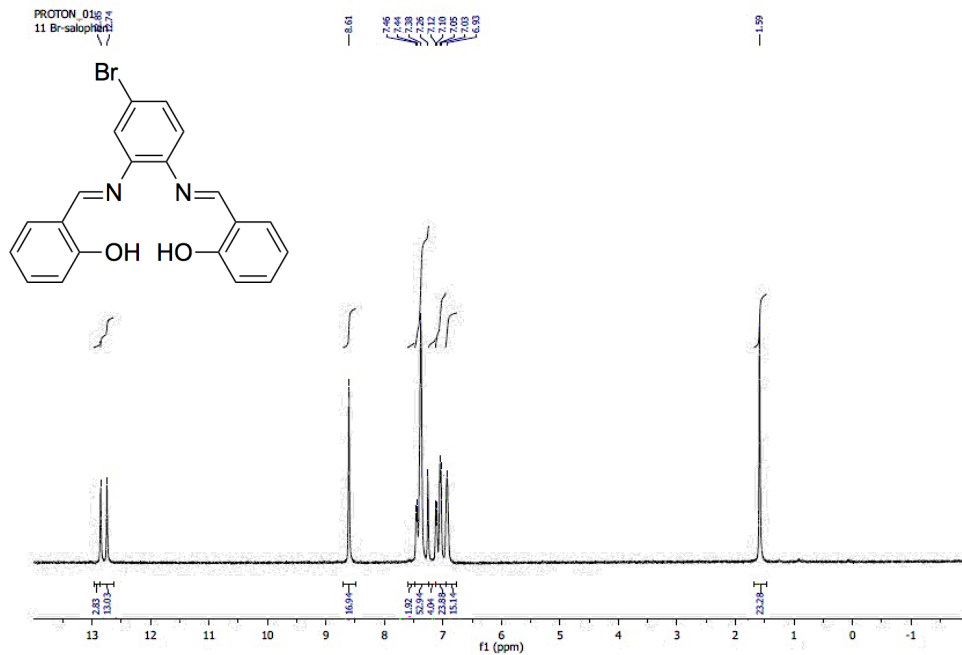
3.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (nuclear magnetic resonance spectroscopy)

งานวิจัยนี้ใช้ $^1\text{H-NMR}$ magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ ลิแกนด์ โดยจาก $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของลิแกนด์ซาโลเฟนในรูปที่ 3.5 จะพบพีกที่ chemical shift (δ) 13 ppm ซึ่งเป็นพีกของไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลบนวงฟีนอล มี integration เท่ากับ 2H, $\delta = 8.6$ ppm เป็นพีกของไฮโดรเจนของคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่กับไนโตรเจน ($\text{C}=\text{N}$) และมี integration เท่ากับ 2H, $\delta = 6.9-7.4$ ppm จะเป็นพีกของไฮโดรเจนในวงอะโรมาติก มี integration เท่ากับ 12H และ $\delta = 1.6$ ppm เป็นพีกของน้ำ และมี integration เท่ากับ 2H ซึ่งตรงกับ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ในงานวิจัยที่ผ่านมา [28]



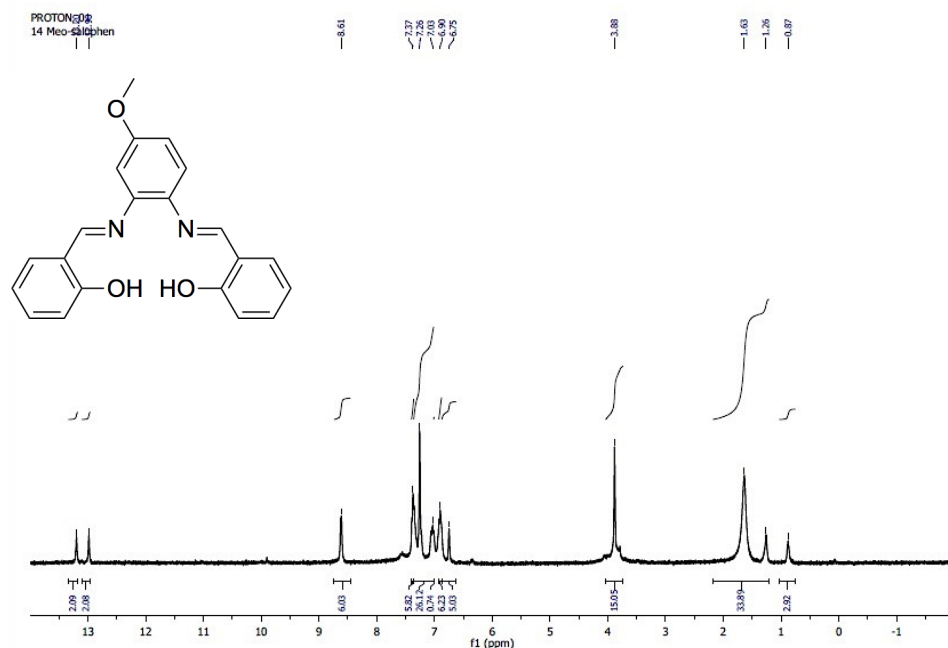
รูปที่ 3.5 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของลิแกนด์ซาโลเฟน

รูปที่ 3.6 เป็น $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของลิแกนด์โบรมะ-ซาโลเฟน จะพบพีกที่ $\delta = 12.7$ และ 12.9 ppm ซึ่งเป็นพีกของไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลบนวงฟีนอลและมีจำนวน 2 พีก เนื่องจากความไม่สมมาตรของโครงสร้างที่เกิดจากหมู่แทนที่โบรมะในวงอะโรมาติก และมี integration เท่ากับ 2H, $\delta = 8.6$ ppm เป็นพีกของไฮโดรเจนบนคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่กับไนโตรเจน ($\text{C}=\text{N}$) และมี integration เท่ากับ 2H, $\delta = 6.9-7.5$ ppm จะเป็นพีกของไฮโดรเจนในวงอะโรมาติก มี integration เท่ากับ 11H และ $\delta = 1.6$ ppm เป็นพีกของน้ำ และมี integration เท่ากับ 2H ซึ่งสอดคล้องกับ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ในงานวิจัยที่ผ่านมา [28] เช่นกัน



รูปที่ 3.6 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของลิแกนด์โบรมะ-ซาโลเฟน

และจาก¹H-NMR spectrum ของลิแกนด์เมทอกซี-ซาลิโอฟีนในรูปที่ 3.7 จะพบพีกที่ $\delta = 12.9$ และ 13.2 ppm ซึ่งเป็นพีกของไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลบนวงฟีนอลและมีจำนวน 2 พีก เนื่องจากความไม่สมมาตรของโครงสร้างที่เกิดจากหมู่แทนที่เมทอกซีในวงอะโรมาติก และมี integration เท่ากับ 2H, $\delta = 8.6$ ppm เป็นพีกของไฮโดรเจนบนคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่กับไนโตรเจน (C=N) และมี integration เท่ากับ 2H, $\delta = 6.8-7.4$ ppm จะเป็นพีกของไฮโดรเจนในวงอะโรมาติก มี integration เท่ากับ 11H, $\delta = 3.9$ ppm เป็นพีกของไฮโดรเจนบนคาร์บอนที่หมู่เมทอกซี มี integration เท่ากับ 3H และ $\delta = 1.6$ ppm เป็นพีกของน้ำ และมี integration เท่ากับ 2H



รูปที่ 3.7 แสดง ¹H-NMR spectrum ของลิแกนด์เมทอกซี-ซาลิโอฟีน

3.4 การทดสอบการดูดกลืนแสงโดยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (ultraviolet-visible spectroscopy)

ตารางที่ 3.3 แสดงสรุปข้อมูล ultraviolet-visible spectra ของสารละลายของลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ (ภาคผนวก, รูปที่ A1-A3) โดยค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 280-300 นาโนเมตร (λ_1) เกิดจาก $\pi-\pi^*$ transition ในวงฟีนอล, ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 320-350 นาโนเมตร (λ_2) เกิดจาก $n-\pi^*$ transition ระหว่าง C=N กับวงเบนซีน (benzene ring) และค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 370-400 นาโนเมตร (λ_3) เกิดจาก $n-\pi^*$ ของ C=N [29,32,33] จะเห็นได้ว่าเมื่อเทียบซาลิโอฟีน, เมทิลซาลิโอฟีน และไนโตร-ซาลิโอฟีน ค่าการดูดกลืนแสงของซาลิโอฟีน และเมทิล-ซาลิโอฟีนจะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ค่าการดูดกลืนแสงของไนโตร-ซาลิโอฟีนจะเกิด blue shift อย่างชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากหมู่ดึงอิเล็กตรอน เมื่อเทียบสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซาลิโอฟีน กับซาลิโอฟีนพบว่าสารประกอบโลหะ-เชิงซ้อนจะเกิด blue shift จากการให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากออกซิเจนของ phenoxy group แก่โลหะไอออน

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสาร

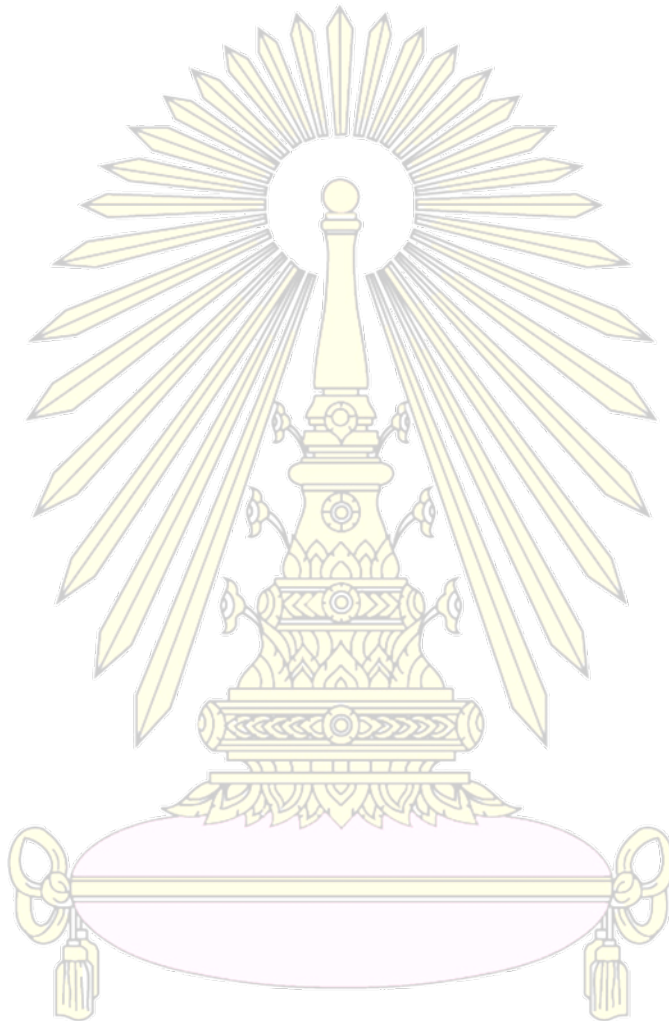
สารประกอบ		ความยาวคลื่น (λ_1) / nm	การเปลี่ยนระดับ พลังงาน	ความยาวคลื่น (λ_2) / nm	การเปลี่ยนระดับ พลังงาน	ความยาวคลื่น (λ_3) / nm	การเปลี่ยนระดับ พลังงาน
ลิแกนด์	ซาโลเฟน	273	$\pi \rightarrow \pi^*$	333	$n \rightarrow \pi^*$	-	-
	โบรโม-ซาโลเฟน	274	$\pi \rightarrow \pi^*$	337	$n \rightarrow \pi^*$	-	-
	เมทอกซี-ซาโลเฟน	274	$\pi \rightarrow \pi^*$	330	$n \rightarrow \pi^*$	341 ^{sh}	$n \rightarrow \pi^*$
สารประกอบ เชิงซ้อน นิกเกิล(II)	นิกเกิล(II) ซาโลเฟน	291	$n \rightarrow \pi^*$	377	$d \rightarrow \pi^*$	476	$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$
	นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน	292 ^s	$n \rightarrow \pi^*$	377	$d \rightarrow \pi^*$	476	$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$
	นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	296	$n \rightarrow \pi^*$	378	$d \rightarrow \pi^*$	478	$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$
	โคบอลต์(II) ซาโลเฟน	308	$n \rightarrow \pi^*$	389	$d \rightarrow \pi^*$	475	$d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$
	โคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน	303	$n \rightarrow \pi^*$	391	$d \rightarrow \pi^*$	483	$d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$
โคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	307	$n \rightarrow \pi^*$	398	$d \rightarrow \pi^*$	465	$d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$	

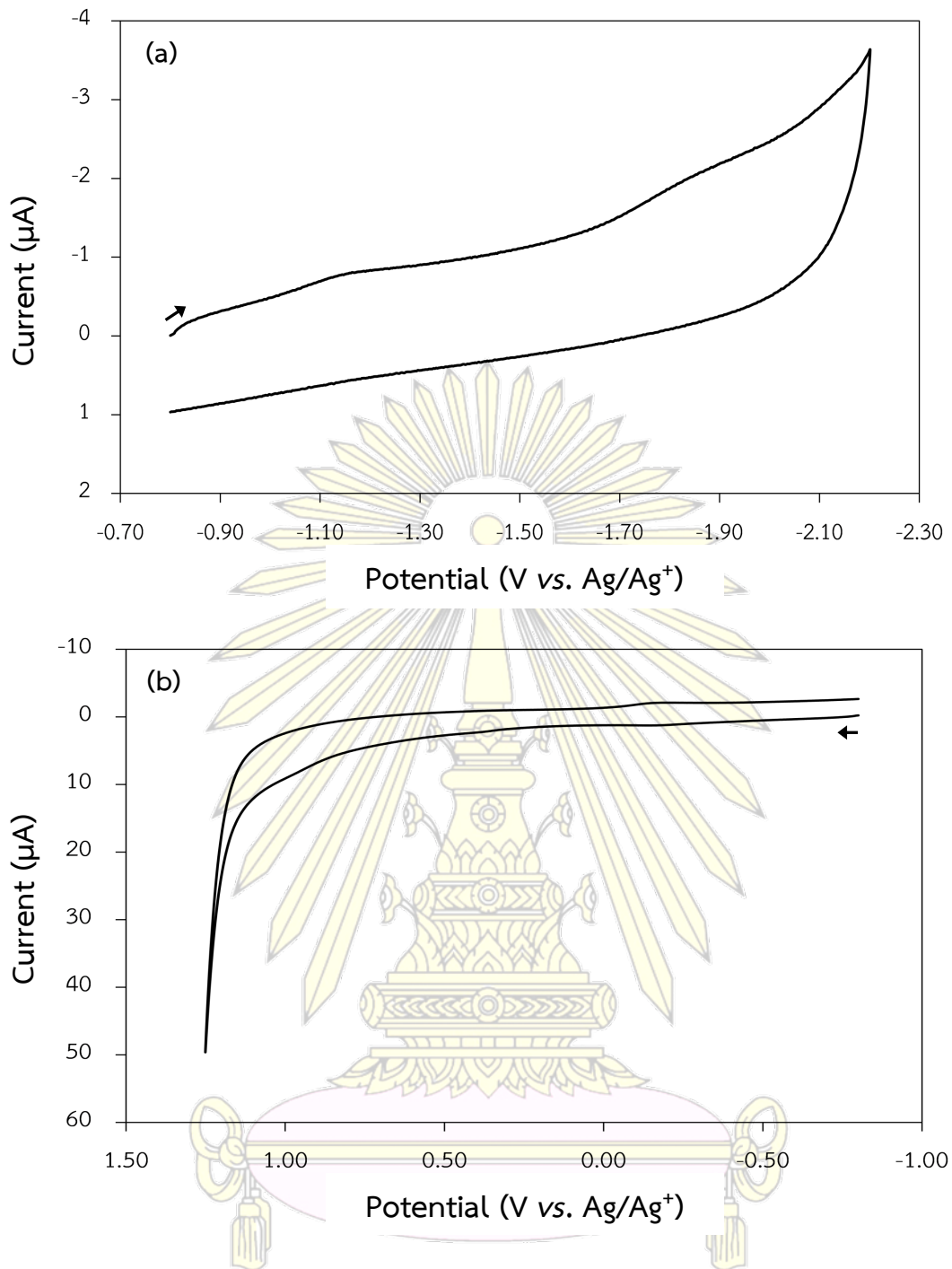
sh: shoulder peak

3.5 การทดสอบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

3.5.1 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่ตรวจวัดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.80 ถึง -2.20 ถึง -0.80 โวลต์ และ -0.80 ถึง 1.25 ถึง -0.80 โวลต์ แสดงในรูปที่ 3.8a และ 3.8b ตามลำดับ พบว่าไม่ปรากฏพีกในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการวิเคราะห์ แสดงว่าสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF เหมาะสมที่จะใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์พื้นหลังของการทดลองนี้ได้

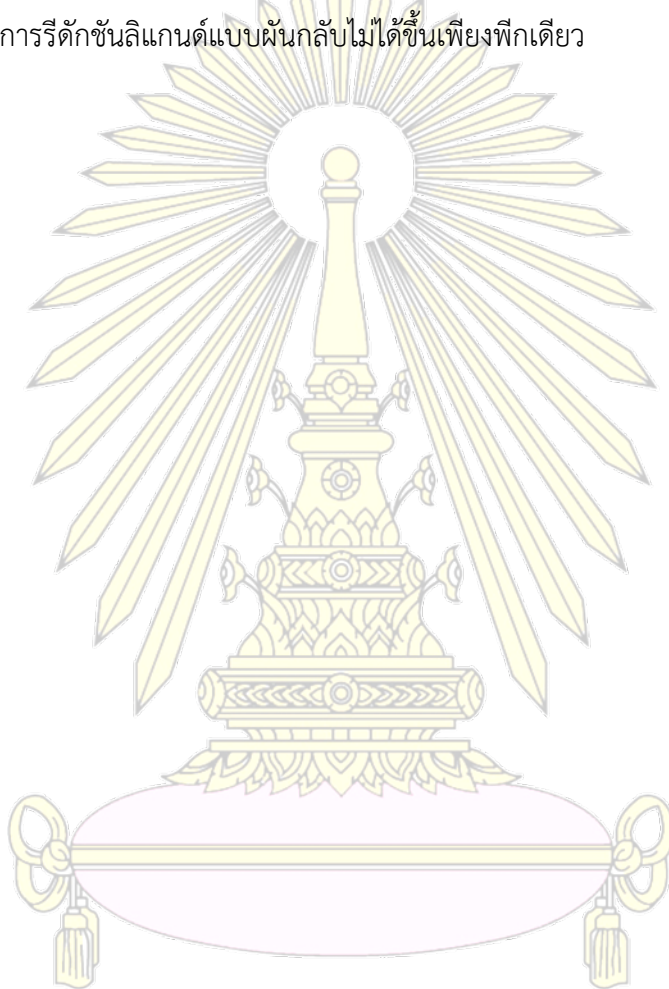


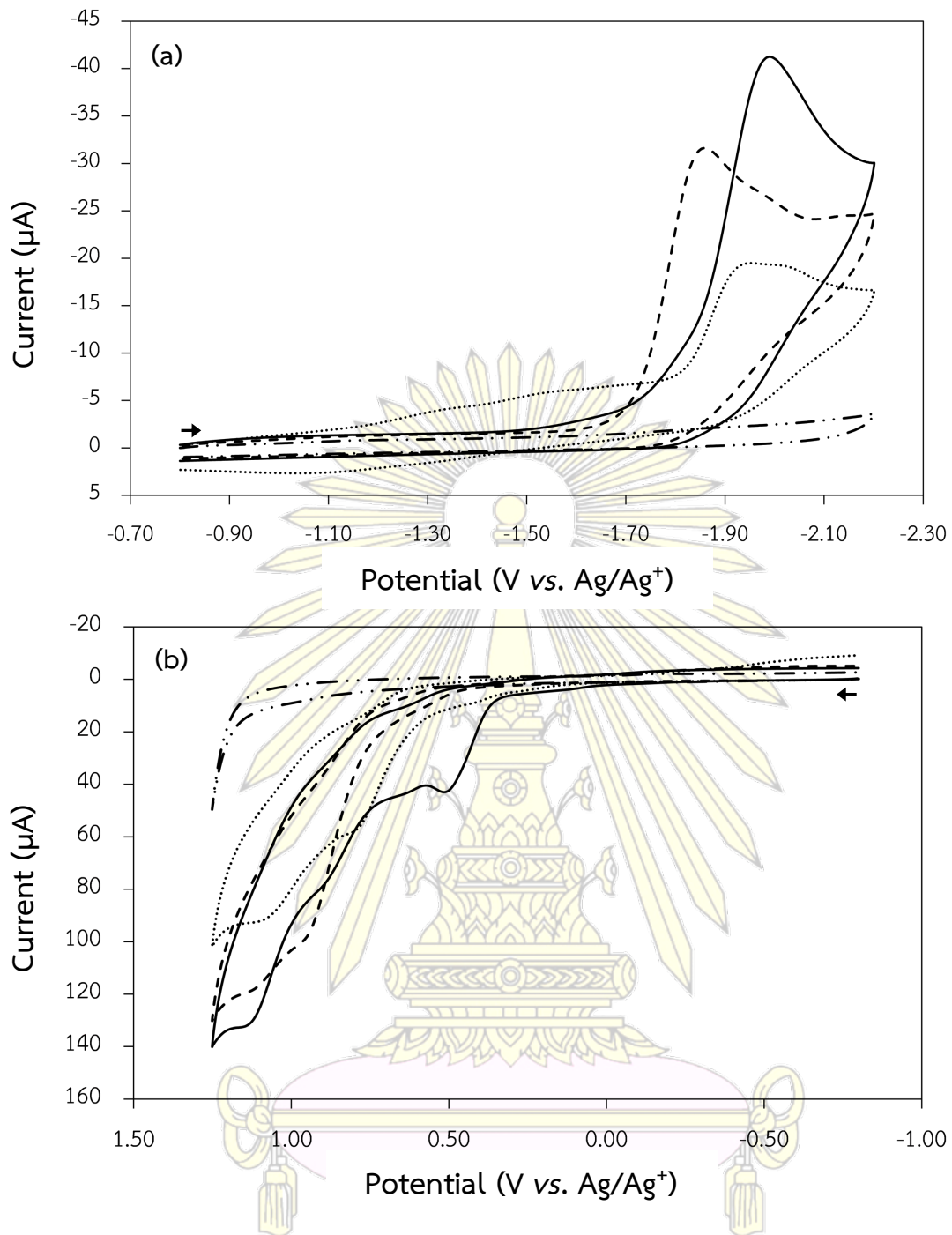


รูปที่ 3.8 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.10 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่วัดโดย ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้า (a) -0.80 ถึง -2.20 ถึง -0.80 โวลต์ (b) -0.80 ถึง 1.25 ถึง -0.80 โวลต์

3.5.2 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่ตรวจวัดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.80 ถึง -2.20 ถึง -0.80 โวลต์ และ -0.80 ถึง 1.25 ถึง -0.80 โวลต์ แสดงในรูปที่ 3.9a และ 3.9b ตามลำดับ พบว่า จากรูปที่ 3.9a ที่เริ่มสแกนในทิศรีดักชัน เกิดฟีกแคโทดิกของการรีดักชันของลิแกนด์ซึ่งเป็นฟีกแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible peak) และจากรูปที่ 3.9b ที่เริ่มสแกนไปทางศักย์ไฟฟ้าด้านบวก เกิดฟีกแบบผันกลับไม่ได้ คือ ฟีกแอนอดิกของการออกซิเดชันของลิแกนด์ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าฟีกแคโทดิก ศักย์ไฟฟ้าฟีกแอนอดิก กระแสฟีกแคโทดิก และกระแสฟีกแอนอดิก รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.4 ซึ่งฟีกของลิแกนด์ซาโลเฟนที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายคลึงกับในงานวิจัยก่อนหน้า [23] คือ เกิดฟีกแคโทดิกของการรีดักชันลิแกนด์แบบผันกลับไม่ได้ขึ้นเพียงฟีกเดียว





รูปที่ 3.9 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่วัดโดยขั้วไฟฟ้ากาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงศักย์ไฟฟ้า (a) -0.80 ถึง -2.20 ถึง -0.80 โวลต์ และ (b) -0.80 ถึง 1.25 ถึง -0.80 โวลต์ ซาโลเฟน (เส้นทึบ), โบโรโม-ซาโลเฟน (เส้นประ), และเมทอกซี-ซาโลเฟน (เส้นจุด) และไม่มีลิแกนด์ (เส้นประ-จุด)

ตารางที่ 3.4 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์

สาร	ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.80, -2.20, -0.80 V		ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.80, 1.25, -0.80 V					
	E_{pc} (V)	i_{pc} (μ A)	E_{pa1} (V)	i_{pa1} (μ A)	E_{pa2} (V)	i_{pa2} (μ A)	E_{pa3} (V)	i_{pa3} (μ A)
ซาโลเฟน	-1.99	38.6	0.50	34.7	0.88 ^{sh}	75.7	1.13	132.4
โบรโม-ซาโลเฟน	-1.86	28.7	0.60 ^{sh}	11.7	0.96	98.9	1.13	118.9
เมทอกซี-ซาโลเฟน	-1.94	10.8	0.44 ^s	9.5	0.81	58.5	1.10	92.3

E_{pc} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิก (cathodic peak potential); E_{pa} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแอโนดิก (anodic peak potential); i_{pc} : กระแสพีกแคโทดิก (cathodic peak current); i_{pa} : กระแสพีกแอโนดิก (anodic peak current) และ sh: shoulder peak

เนื่องจากโครงการวิจัยนี้ สนใจนำลิแกนด์และสารประกอบกลุ่มซาโลเฟนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน จึงได้ศึกษาไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ ได้แก่ 25, 100 และ 800 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.80 ถึง -2.20 ถึง -0.80 โวลต์ ดังแสดงในรูป 3.10 และสรุปข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าในตารางที่ 3.5 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิกจะเปลี่ยนแปลงไปทางลบมากขึ้นและกระแสพีกแคโทดิกจะสูงขึ้น เป็นผลมาจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าขั้วซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ จำเป็นต้องใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นในการเกิดปฏิกิริยา และจากสมการ Randles-Sevcik [30] เมื่อสร้างกราฟระหว่างค่ากระแสพีกแคโทดิก (i_p) และค่ารากที่สองของอัตราการสแกน ($v^{1/2}$) (รูปที่ 3.11) พบว่ามีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรง จึงสรุปได้ว่าการรีดักชันของซาโลเฟนและอนุพันธ์เป็นผลของกระบวนการแพร่ (diffusion process) เท่านั้น

สมการ Randles-Sevcik สำหรับปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

i_p = ค่ากระแสของพีก (แอมแปร์)

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการถ่ายเทต่อโมเลกุล

α = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเท

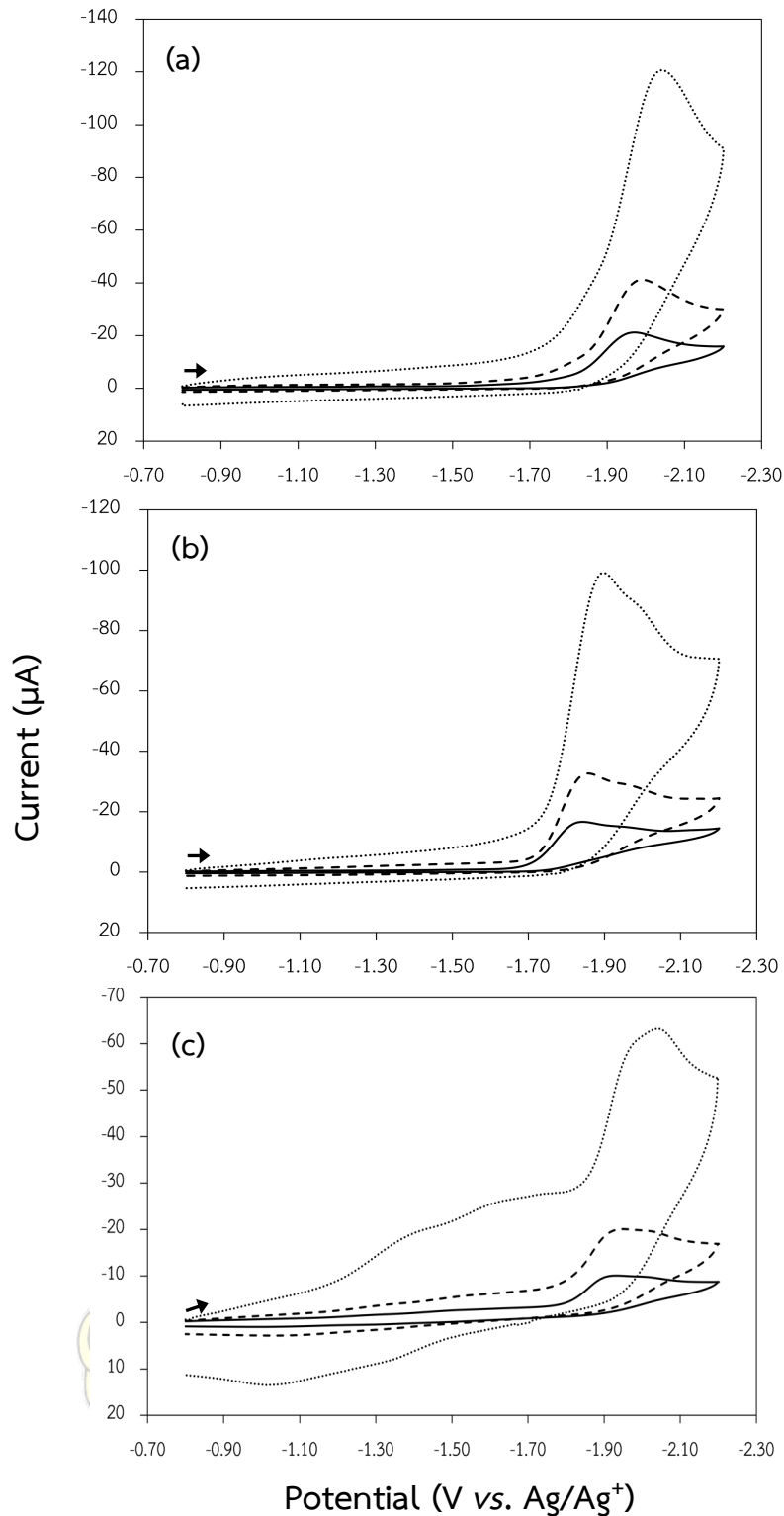
n_a = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการถ่ายเทต่อโมเลกุลก่อนขึ้นกำหนดปฏิกิริยา

A = พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตร)

C = ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

D = สัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

v = อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (โวลต์ต่อวินาที)

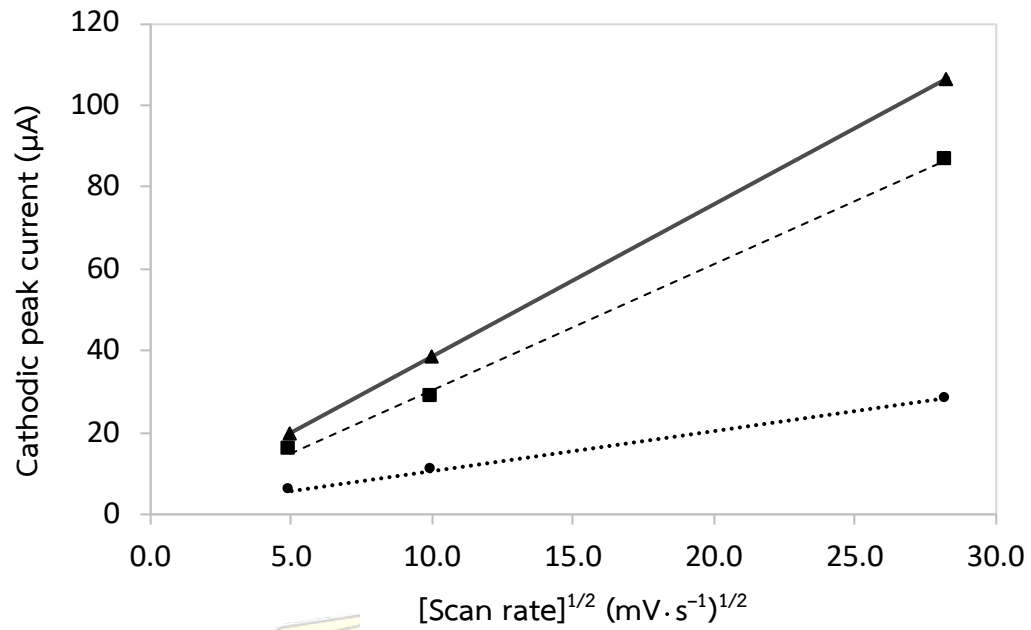


รูปที่ 3.10 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่ตรวจวัดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.80 ถึง -2.20 ถึง -0.80 โวลต์ โดยเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน 25 (เส้นทึบ), 100 (เส้นประ) และ 800 (เส้นจุด) มิลลิโวลต์ต่อวินาที ของ (a) ลิแกนด์ซาโลเฟน (b) ลิแกนด์โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) ลิแกนด์เมทอกซี-ซาโลเฟน

ตารางที่ 3.5 ข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ

สาร	อัตราการสแกน ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{pc} (V)	i_{pc} (μA)
ซาโลเฟน	25	-1.97	19.8
	100	-1.99	38.6
	800	-2.04	106.0
โบรโม-ซาโลเฟน	25	-1.84	15.8
	100	-1.86	28.7
	800	-1.90	86.7
เมทอกซี-ซาโลเฟน	25	-1.92	5.7
	100	-1.94	10.8
	800	-2.03	28.3

E_{pc} : ศักย์ไฟฟ้าพีคแคโทดิก (cathodic peak potential) และ i_{pc} : กระแสพีคแคโทดิก (cathodic peak current)



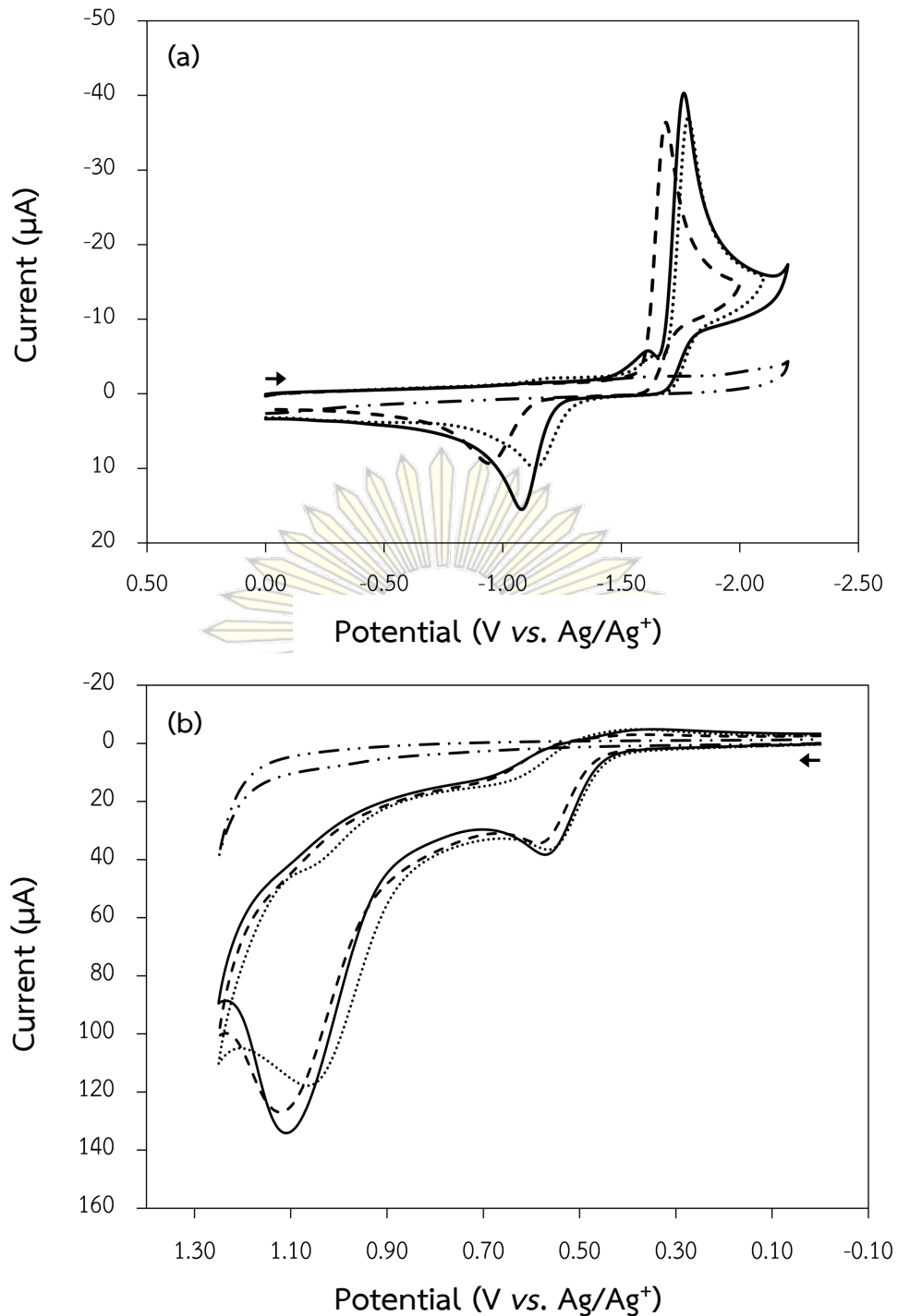
รูปที่ 3.11 แสดงกราฟสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสฟีกแคโทดิก (i_{pc}) และค่ารากที่สองของอัตราการสแกน ($\nu^{1/2}$) ของลิแกนด์ซาลิเฟน (เส้นทึบ), ลิแกนด์โบรโม-ซาลิเฟน (เส้นประ) และ ลิแกนด์เมทอกซี-ซาลิเฟน (เส้นจุด)



3.5.3 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์

รูปที่ 3.12 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่ตรวจวัดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -2.20 ถึง 0 โวลต์ และ 0 ถึง 1.25 ถึง 0 โวลต์ เมื่อสแกนไปทางลบ (รูปที่ 3.12a) พบว่าเกิดพีกแคโทดิกของการรีดักชันของนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ประมาณ -1.60 ถึง -1.70 โวลต์ และพีกแอโนดิกที่ประมาณ -0.90 ถึง -1.00 โวลต์ เนื่องจากตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าทั้งสองห่างกันมากจึงสรุปว่าพีกแอโนดิกไม่ใช่พีกคูรีดอกซ์ (redox couple peak) กับพีกแคโทดิก แต่น่าจะเป็นพีกจากการออกซิเดชันของตัวกลาง (intermediate species) ที่เกิดจากปฏิกิริยาต่อเนื่องของผลิตภัณฑ์จากการรีดักชันครั้งแรกของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนหรืออนุพันธ์ที่ขั้วไฟฟ้า [31] เมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวก (รูปที่ 3.12b) เกิดออกซิเดชันของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ให้พีกแอโนดิก 2 พีก (E'_{pa1} และ E'_{pa2}) ซึ่งคาดว่าเป็นการออกซิเดชันของนิกเกิล(II) ไปเป็นนิกเกิล(III) และการออกซิเดชันของลิแกนด์ ตามลำดับ โดยข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าสรุปในตารางที่ 3.6

เมื่อพิจารณาตำแหน่งพีกการรีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิด จะพบว่าพีกของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบโรโม-ซาโลเฟน จะเลื่อนไปทางค่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวกมากขึ้น เมื่อเทียบกับพีกของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากหมู่แทนที่โบโรโมที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนในวงอะโรมาติกช่วยลดความเป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) ของหมู่เอมีน [11] ทำให้อิเล็กตรอนในวงอะโรมาติกมีความเสถียรมากขึ้นและมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนลดลง ไอออนของโลหะอะตอมกลาง (นิกเกิล(II) ไอออน) จึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น คือเกิดเป็นนิกเกิล(I) ไอออน และลดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการรีดักชันลง ในขณะที่พีกของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน จะเลื่อนไปทางค่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากขึ้น เป็นผลมาจากหมู่แทนที่เมทอกซีซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนในวงอะโรมาติกทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในวงอะโรมาติกเพิ่มขึ้น โลหะอะตอมกลางนิกเกิล(II) จึงรับอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าได้แย่งและจำเป็นต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าในการรีดักชันเพิ่มมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน



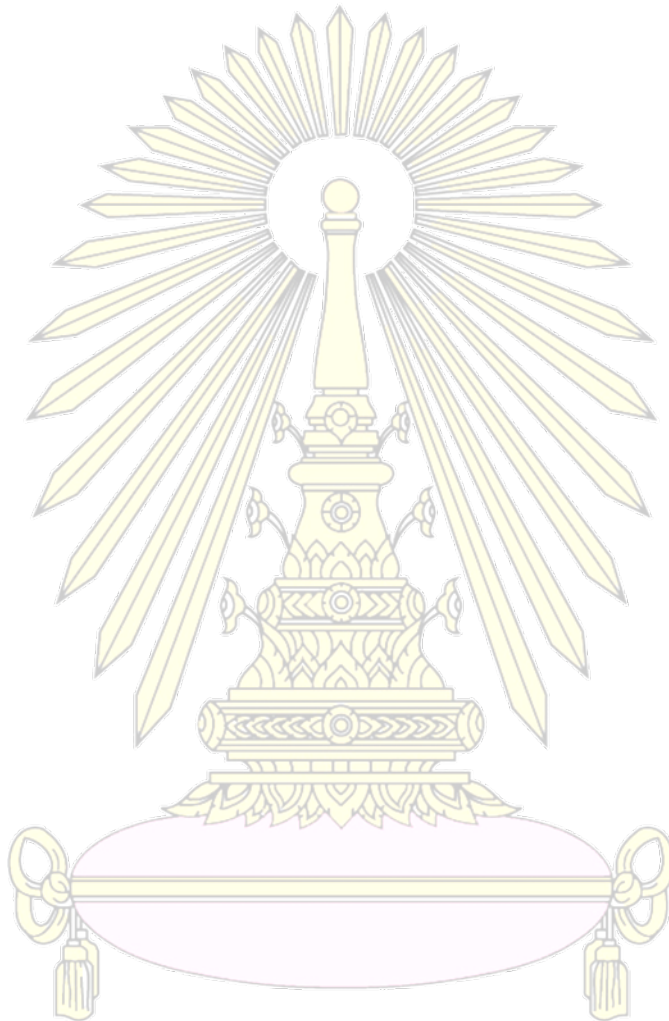
รูปที่ 3.12 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่วัดโดยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงศักย์ไฟฟ้า (a) 0 ถึง -2.20 ถึง 0 โวลต์ และ (b) 0 ถึง 1.25 ถึง 0 โวลต์ นิกเกิล(II) ซาโลเฟน (เส้นทึบ), นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน (เส้นประ), นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน (เส้นจุด) และไม่มีลิแกนด์ (เส้นประ-จุด)

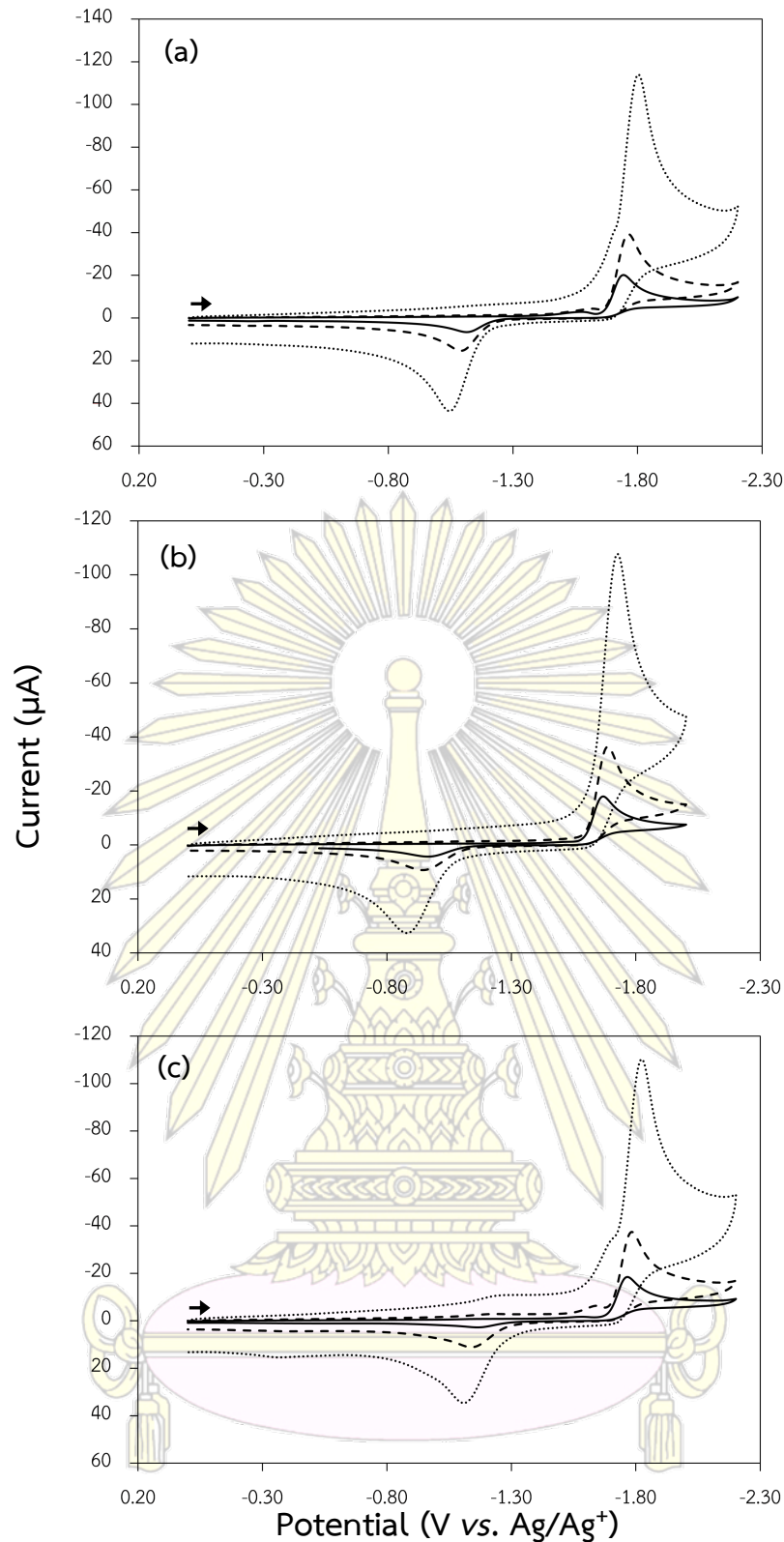
ตารางที่ 3.6 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์

สาร	ช่วงศักย์ไฟฟ้า (a) 0, -2.20, 0 V				ช่วงศักย์ไฟฟ้า (b) 0, 1.25, 0 V					
	E_{pc1} (V)	i_{pc1} (μ A)	E_{pc2} (V)	i_{pc2} (μ A)	E_{pa1} (V)	i_{pa1} (μ A)	E'_{pa1} (V)	i'_{pa1} (μ A)	E'_{pa2} (V)	i'_{pa2} (μ A)
นิกเกิล(II) ซาโลเฟน	-1.62 ^p	5.0	-1.76	38.0	-1.09	14.8	0.58	35.8	1.12	133.1
นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน	-1.69	34.2	-	-	-0.94	83.2	0.60	34.5	1.15	125.1
นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	-1.64 ^p	4.9	-1.78	34.4	-1.14	97.2	0.57	36.0	1.07	117.6

E_{pc} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิก (cathodic peak potential); E_{pa} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแอโนดิก (anodic peak potential); i_{pc} : กระแสพีกแคโทดิก (cathodic peak current); i_{pa} : กระแสพีกแอโนดิก (anodic peak current) และ p: pre-peak

เมื่อศึกษาการรีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ในช่วงศักย์ 0 ถึง -2.20 ถึง 0 โวลต์ ที่อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า ได้แก่ 25, 100 และ 800 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (รูปที่ 3.13 และ ตารางที่ 3.7) พบว่าพิกแคโทดิกของการรีดักชันมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าเป็นไปในทางเดียวกันกับลิแกนด์ ซาโลเฟนและอนุพันธ์คือเลื่อนไปทางลบและมีกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราการสแกน ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าของ พิกแอโนดิกในการสแกนขากลับ จะเปลี่ยนแปลงไปทางบวกมากขึ้นและกระแสพิกแอโนดิกจะสูงขึ้น เมื่อ พิจารณากราฟระหว่างค่ากระแสพิกแคโทดิก (หรือค่ากระแสพิกแอโนดิก) กับค่ารากที่สองของอัตราการสแกน จะพบว่ามีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรง จึงสรุปได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์เป็นผลจากการแพร่เท่านั้น



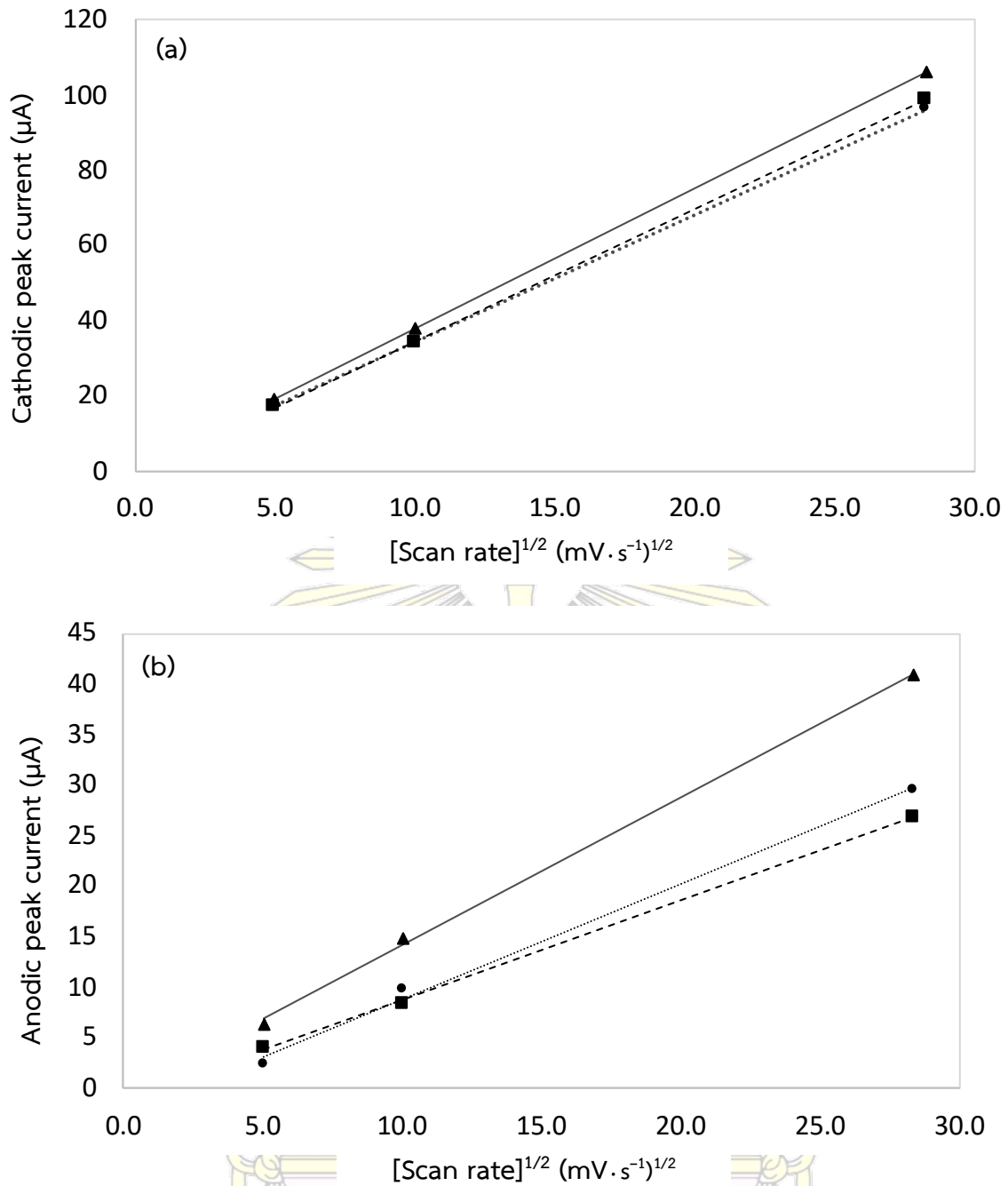


รูปที่ 3.13 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF₄ ใน DMF ที่ตรวจวัดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -2.20 ถึง 0 โวลต์ โดยเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน 25 (เส้นทึบ), 100 (เส้นประ) และ 800 (เส้นจุด) มิลลิโวลต์ต่อวินาทีของ (a) นิกเกิล(II) ซาโลเฟน (b) นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน

ตารางที่ 3.7 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ

สาร	อัตราการสแกน ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{pc} (V)	i_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	i_{pa} (μA)
นิกเกิล(II) ซาโลเฟน	25	-1.74	19.1	-1.11	6.4
	100	-1.76	38.0	-1.09	14.8
	800	-1.80	106.4	-1.04	40.9
นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน	25	-1.67	17.1	-0.96	4.0
	100	-1.69	34.2	-0.94	8.3
	800	-1.73	98.8	-0.88	26.9
นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	25	-1.77	17.4	-1.16	2.3
	100	-1.78	34.4	-1.14	9.7
	800	-1.82	96.5	-1.11	29.6

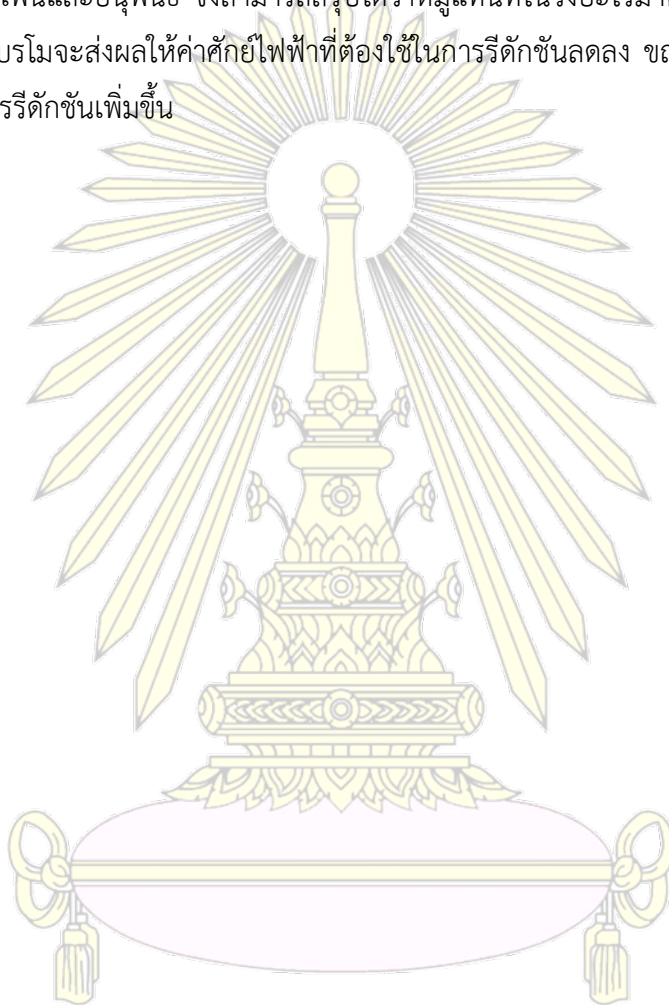
E_{pc} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิก (cathodic peak potential); E_{pa} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแอโนดิก (anodic peak potential); i_{pc} : กระแสพีกแคโทดิก (cathodic peak current) และ i_{pa} : กระแสพีกแอโนดิก (anodic peak current)

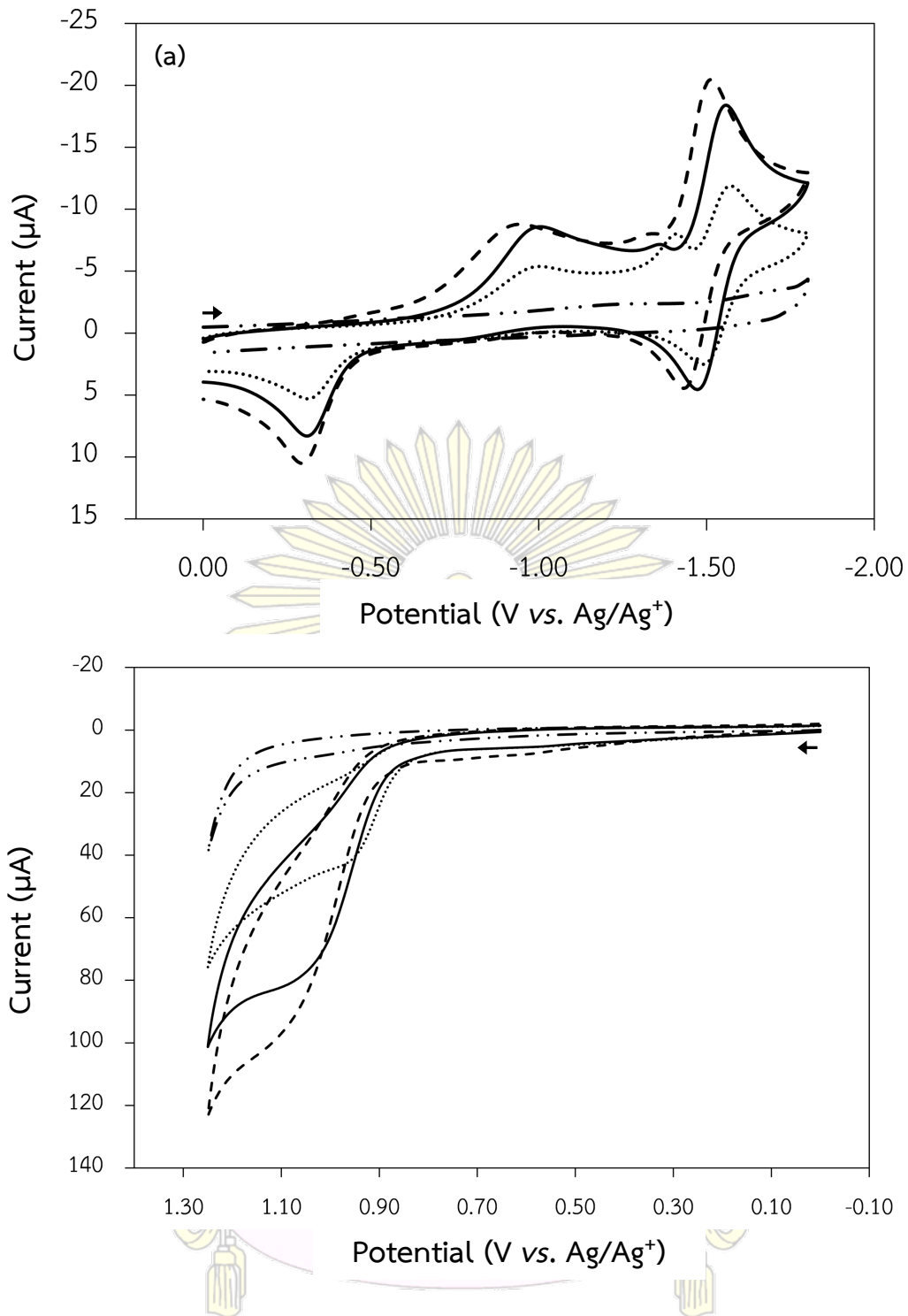


รูปที่ 3.14 แสดงกราฟระหว่างค่ากระแสพีค (ของ (a) ค่ากระแสพีคแคโทดิก (i_{pc}) (b) ค่ากระแสพีคแอโนดิก (i_{pa})) และค่ารากที่สองของอัตราการสแกน ($v^{1/2}$) ของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน (เส้นทึบ) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบโรโม-ซาโลเฟน (เส้นประ) และสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน (เส้นจุด)

3.5.4 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่ทดสอบด้วยอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1.80 โวลต์ และ 0 ถึง 1.25 โวลต์ แสดงในรูปที่ 3.15a และ 3.15b ตามลำดับ พบว่า ในการทดสอบในทิศทางลบ (สแกนไปทางลบ) (รูปที่ 3.15a) จะแสดงพฤติกรรมคล้ายกับงานวิจัยก่อนหน้า [32] โดยพิกที่ตำแหน่ง E_{pc3} และ E_{pa1} จะเป็นพิกคูรีตอกซ์ของโคบอลต์(II)–โคบอลต์(I) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ เมื่อพิจารณาพิกของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิด จะพบว่าพิกของอนุพันธ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน จะพบพฤติกรรมการเลื่อนค่าศักย์ไฟฟ้าเช่นเดียวกับสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ จึงสามารถสรุปได้ว่าหมู่แทนที่ในวงอะโรมาติกส่งผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าในการรีดักชัน โดยหมู่โบรโมจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการรีดักชันลดลง ขณะที่หมู่เมทอกซีทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการรีดักชันเพิ่มขึ้น





รูปที่ 3.15 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่วัดโดยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงศักย์ไฟฟ้า (a) 0 ถึง -1.80 ถึง 0 โวลต์ และ (b) 0 ถึง 1.25 ถึง 0 โวลต์ โคบอลต์(II) ซาโลเฟน (เส้นทึบ), โคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน (เส้นประ), โคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน (เส้นจุด) และไม่มีลิแกนด์ (เส้นประ-จุด)

ตารางที่ 3.8 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์

สาร	ช่วงศักย์ไฟฟ้า (a) 0, -1.80, 0 V						ช่วงศักย์ไฟฟ้า (b) 0, 1.25, 0 V					
	E_{pc1} (V)	i_{pc1} (μ A)	E_{pc2} (V)	i_{pc2} (μ A)	E_{pc3} (V)	i_{pc3} (μ A)	E_{pa1} (V)	i_{pa1} (μ A)	E_{pa2} (V)	i_{pa2} (μ A)	E'_{pa2} (V)	i'_{pa2} (μ A)
	โคบอลต์(II) ซาโลเฟน	-1.02	8.3	-1.37 ^P	7.0	-1.56	13.5	-1.48	10.0	-0.31	7.4	1.08
โคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน	-0.96	8.8	-1.34 ^P	8.0	-1.51	20.3	-1.44	9.5	-0.30	9.7	1.10	97.6
โคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	-1.00	5.4	-1.42 ^P	7.8	-1.58	11.8	-1.50	5.0	-0.33	4.4	0.99	44.1

E_{pc} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิก (cathodic peak potential); E_{pa} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแอโนดิก (anodic peak potential); i_{pc} : กระแสพีกแคโทดิก (cathodic peak current); i_{pa} : กระแสพีกแอโนดิก (anodic peak current) และ p: pre-peak

เมื่อทดสอบสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีที่อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ได้แก่ 25, 100 และ 800 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1.80 ถึง 0 โวลต์ (รูปที่ 3.16) ซึ่งสรุปข้อมูลในตารางที่ 3.9 พบว่า พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้ามีความผันกลับไม่ได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราการสแกนโดยหากสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ ค่าอัตราส่วนของกระแสฟลักแอโนดิกต่อกระแสฟลักแคโทดิก (i_{pa}/i_{pc}) ซึ่งเป็นคู่พีรีดอกซ์ จะต้องมามีค่าใกล้เคียงกับ 1 และค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าฟลักแอโนดิกและศักย์ไฟฟ้าฟลักแคโทดิก (ΔE_p) มีค่าประมาณ $60/n$ มิลลิโวลต์ แต่ในตัวกลางที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งมีความต้านทานมาก ΔE_p จะมากกว่า $60/n$ มิลลิโวลต์ ดังเช่นเฟอร์โรซีน (ferrocene) ซึ่งมีค่า ΔE_p เท่ากับ 88 มิลลิโวลต์ สำหรับการรับส่งอิเล็กตรอน 1 ตัว ($n=1$) [33,34] เมื่อพิจารณาจากค่าในตารางที่ 3.10 ที่สรุปผลจากไซคลิกโวลแทมโมแกรม แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ เกิดคู่พีรีดอกซ์ขึ้นที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าประมาณ -1.40 ถึง -1.60 โวลต์ แต่ค่า i_{pa}/i_{pc} มีค่าน้อยกว่า 1 มาก ในขณะที่ค่า ΔE_p ก็มีค่ามากกว่า 88 มิลลิโวลต์ ซึ่งเป็นค่าอ้างอิงจากเฟอร์โรซีน จึงสรุปได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้แต่ไม่สมบูรณ์ และเมื่อสร้างกราฟระหว่างค่ากระแสฟลักแคโทดิก (หรือค่ากระแสฟลักแอโนดิก) และค่ารากที่สองของอัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า จะพบว่ามีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงตามสมการ Randles-Sevcik สำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้ จึงสรุปได้ว่าค่ากระแสไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์เป็นผลของกระบวนการแพร่อย่างเดียว

สมการ Randles-Sevcik สำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2}$$

i_p = ค่ากระแสของฟลัก (แอมแปร์)

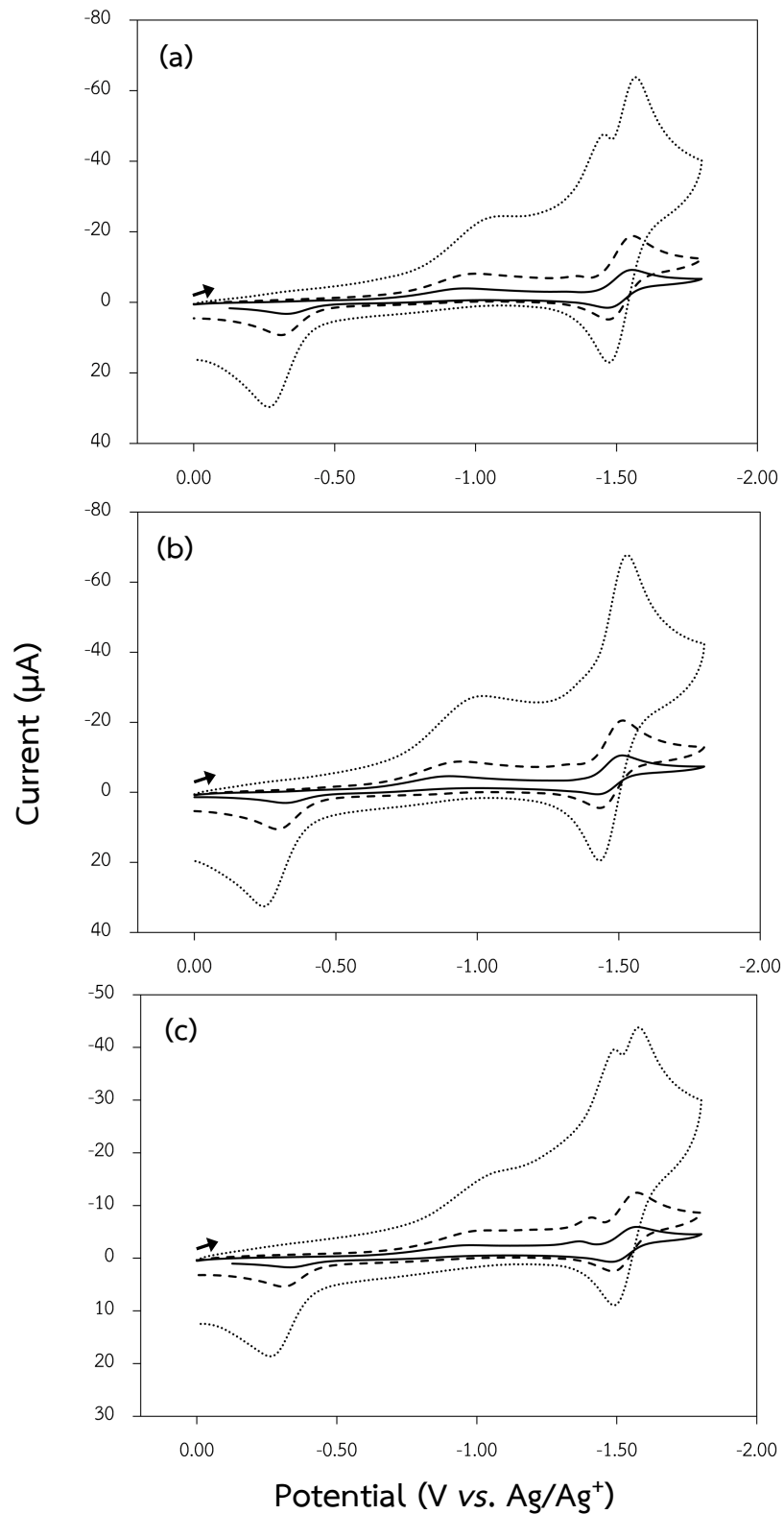
n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการถ่ายเทต่อโมเลกุล

A = พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (ตารางเซนติเมตร)

C = ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

D = สัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

ν = อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (โวลต์ต่อวินาที)



รูปที่ 3.16 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF₄ ใน DMF ที่ตรวจวัดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1.80 ถึง 0 โวลต์ โดยเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน 25 (เส้นทึบ), 100 (เส้นประ) และ 800 (เส้นจุด) มิลลิโวลต์ต่อวินาทีของ (a) นิกเกิล(II) ซาโลเฟน (b) นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน

ตารางที่ 3.9 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์อัตราการสแกนต่าง ๆ

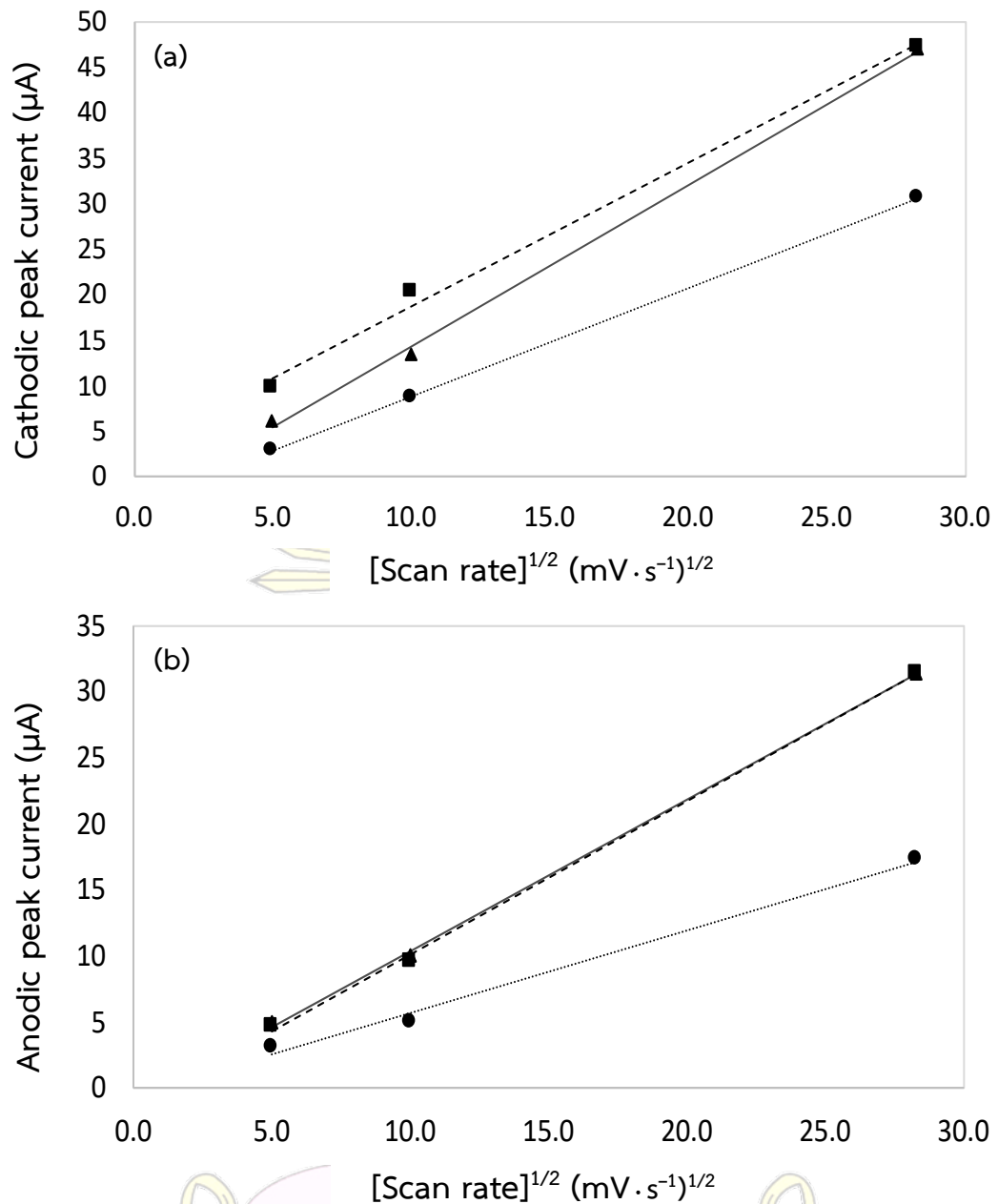
สาร	อัตราการสแกน ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{pc1} (V)	i_{pc1} (μA)	E_{pc2} (V)	i_{pc2} (μA)	E_{pc3} (V)	i_{pc3} (μA)	E_{pa1} (V)	i_{pa1} (μA)	E_{pa2} (V)	i_{pa2} (μA)
โคบอลต์(II) ซาโลเฟน	25	-0.95	2.2	-1.32 ^p	3.0	-1.55	6.1	-1.47	5.0	-0.33	2.4
	100	-0.98	5.0	-1.36 ^p	5.1	-1.56	13.5	-1.48	10.0	-0.31	7.5
	800	-1.07	12.8	-1.46 ^p	18.1	-1.57	46.9	-1.48	31.4	-0.26	22.8
โคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน	25	-0.89	2.5	-1.53	9.7	-	-	-1.43	4.7	-0.32	2.3
	100	-0.96	8.8	-1.34 ^p	8.0	-1.51	20.3	-1.44	9.5	-0.30	9.7
	800	-1.00	14.1	-1.53	47.2	-	-	-1.44	31.4	-0.25	24.7
โคบอลต์(II) เมทอกซี- ซาโลเฟน	25	-0.95	1.1	-1.36	0.6	-1.56	2.9	-1.49	3.0	-0.33	1.1
	100	-1.00	2.3	-1.41 ^p	1.3	-1.57	8.8	-1.50	5.0	-0.31	3.7
	800	-1.05	5.9	-1.48 ^p	5.2	-1.57	30.6	-1.50	17.3	-0.27	12.6

E_{pc} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิก (cathodic peak potential); E_{pa} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแอโนดิก (anodic peak potential); i_{pc} : กระแสพีกแคโทดิก (cathodic peak current); i_{pa} : กระแสพีกแอโนดิก (anodic peak current) และ p: pre-peak

ตารางที่ 3.10 แสดงค่า ΔE_p และค่า i_{pa1}/i_{pc3} ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์

สาร	อัตราการสแกน ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{pc3} (V)	i_{pc3} (μA)	E_{pa1} (V)	i_{pa1} (μA)	$\Delta E_p = E_{pc3} - E_{pa1} $ (mV)	i_{pa1}/i_{pc3}
โคบอลต์(II) ซาโลเฟน	25	-1.55	6.1	-1.47	5.0	80	0.82
	100	-1.56	13.5	-1.48	10.0	80	0.74
	800	-1.57	46.9	-1.48	31.4	90	0.67
โคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน	25	-1.53	9.7	-1.43	4.7	100	0.48
	100	-1.51	20.3	-1.44	9.5	70	0.48
	800	-1.53	47.2	-1.44	31.4	90	0.67
โคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน	25	-1.56	2.9	-1.49	3.0	70	1.03
	100	-1.57	8.8	-1.50	5.0	70	0.57
	800	-1.57	30.6	-1.50	17.3	70	0.57

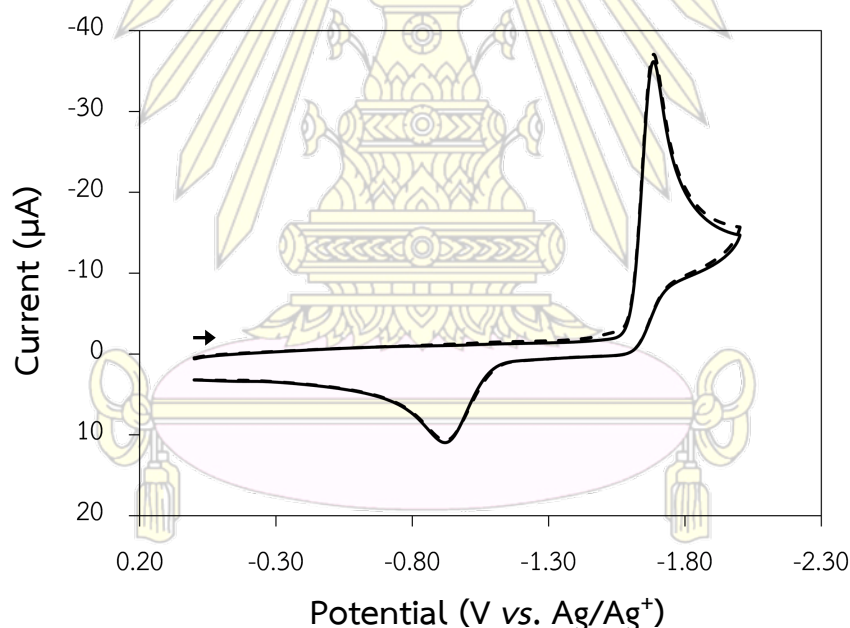
E_{pc3} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิกพีกที่ 3; E_{pa1} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแอโนดิกพีกที่ 1; i_{pc3} : กระแสพีกแคโทดิกพีกที่ 3 และ i_{pa1} : กระแสพีกแอโนดิกพีกที่ 1



รูปที่ 3.17 แสดงกราฟระหว่างค่ากระแสฟีก (ของ (a) ค่ากระแสฟีกแคโทดิก (i_{pc}) (b) ค่ากระแสฟีกแอโนดิก (i_{pa})) และค่ารากที่สองของอัตราการสแกน ($\nu^{1/2}$) ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาลิเฟน (เส้นทึบ) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาลิเฟน (เส้นประ) และสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาลิเฟน (เส้นจุด)

3.5.5 การทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน

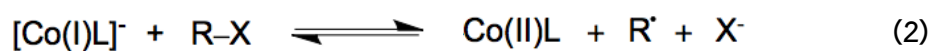
งานวิจัยนี้เลือกใช้การรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน (1-bromooctane) เพื่อทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารกลุ่มซาโลเฟนที่สังเคราะห์ขึ้น เนื่องจากสารกลุ่มซาโลเฟนที่มีโครงสร้างใกล้เคียง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของการรีดักชันของแอลคิลเฮไลด์ [13,14] จึงได้ทดสอบโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีของ 1-โบรโมออกเทน ในสารละลายของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ หรือสารประกอบเชิงซ้อนโลหะซาโลเฟนและอนุพันธ์ในช่วงศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน พบว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ ทั้งก่อนและหลังเติม 1-โบรโมออกเทน มีรูปร่างพีกเช่นเดิม (ภาคผนวก, รูปที่ A-4) จึงสรุปได้ว่า ลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้ มีงานวิจัยก่อนหน้า [10] ที่ศึกษาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาเลน และพบว่า สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาเลนสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้ แต่ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ แสดงให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของพีกเมื่อเติม 1-โบรโมออกเทน (รูปที่ 3.18, ภาคผนวก, รูปที่ A-5) เช่นเดียวกันกับลิแกนด์ซาโลเฟนและอนุพันธ์ หมายความว่า สารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้เช่นกัน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ เกิดปฏิกิริยารีดักชันแล้วไม่เกิดคู่ฟิรีดอกซ์ที่แสดงว่าเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบผันกลับได้ จึงไม่ถ่ายเทอิเล็กตรอนให้ 1-โบรโมออกเทน ที่เป็นซับสเตรท (substrate) ของตัวเร่งปฏิกิริยา



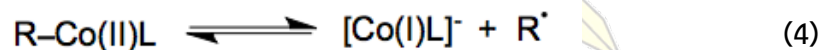
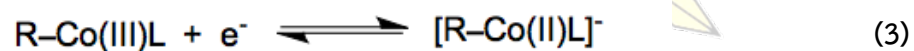
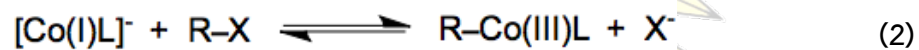
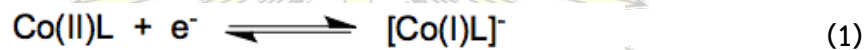
รูปที่ 3.18 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟนที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่วัดโดยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -2.00 ถึง 0 โวลต์ ในภาวะที่มี 0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน (เส้นทึบ) และ 16.0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน (เส้นประ)

การศึกษาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ แสดงในรูปที่ 3.19 พบว่าโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้ โดยสังเกตได้ว่าพิกแคโทดิกของการรีดักชันโคบอลต์(II) เป็นโคบอลต์(I) ยกสูงขึ้น ขณะที่พิกแคโทดิกของคู่ฟิร็ดอกซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II)-โคบอลต์(I) ซาโลเฟนและอนุพันธ์จะหายไป และเกิดการเลื่อนตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้าพิกแคโทดิกไปทางบวกมากขึ้น ซึ่งหมายความว่า สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีขึ้น โดยสามารถทำนายกลไกการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ ได้ 2 กลไกดังนี้

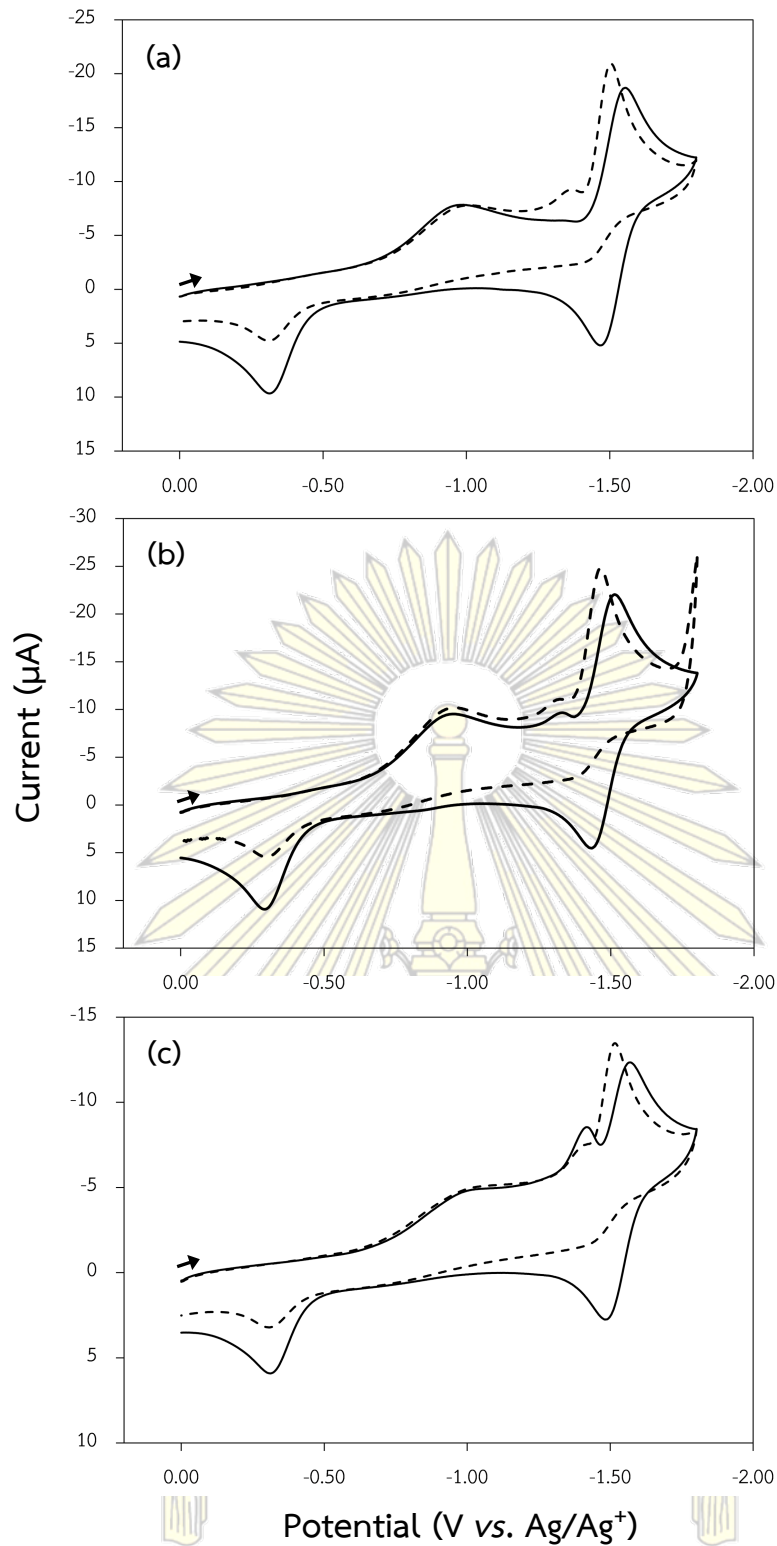
กลไกที่ 1



กลไกที่ 2



ซึ่งได้มีหลายงานวิจัยที่ศึกษาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์(II) [13,14,32] พบว่าการเร่งปฏิกิริยาของกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์ มักจะเกิดผ่านตัวกลางแอลคิลโคบอลต์(III)ในปฏิกิริยา ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ ก็น่าจะเกิดการเร่งปฏิกิริยาผ่านกลไกที่ 2 เช่นกัน เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.19 และตารางที่ 3.11 พบว่า ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟนในรูปที่ 3.19b หลังจากเติม 1-โบรโมออกเทน พิกแคโทดิกของปฏิกิริยารีดักชันของโคบอลต์(II) เลื่อนไปทางค่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวกมากขึ้นและเกิดพิกแคโทดิกพีกใหม่ขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -1.80 โวลต์ และเมื่อพิจารณาข้อมูลจากตารางที่ 3.11 จะพบว่า ค่ากระแสที่เกิดขึ้นของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟนหลังเติม 1-โบรโมออกเทนจะมีค่าเพิ่มขึ้นจากก่อนเติมมากที่สุด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่ได้สังเคราะห์ขึ้นนี้ สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟนสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้ดีที่สุด



รูปที่ 3.19 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (a) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน (b) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน (c) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF₄ ใน DMF ที่วัดโดยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1.80 ถึง 0 โวลต์ ในภาวะที่มี 0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน (เส้นทึบ) และ 16.0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน (เส้นประ)

ตารางที่ 3.11 แสดงข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์ ในภาวะที่มี 0 และ 16.0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน

สาร	ความเข้มข้นของ 1-โบรโมออกเทน (mM)	E_{pc1} (V)	i_{pc1} (μ A)	E_{pc2} (V)	i_{pc2} (μ A)	E_{pc3} (V)	i_{pc3} (μ A)	E_{pc4} (V)	i_{pc4} (μ A)	E_{pa1} (V)	i_{pa1} (μ A)	E_{pa2} (V)	i_{pa2} (μ A)
โคบอลต์(II)	0.0	-0.96	3.8	-1.55	10.1	-	-	-	-	-1.47	11.5	-0.32	6.8
ซาโลเฟน	16.0	-0.98	3.6	-1.35 ^p	0.7	-1.50	11.2	-	-	-1.42	2.8	-0.31	3.1
โคบอลต์(II)	0.0	-0.93	4.8	-1.33 ^p	1.1	-1.51	11.4	-	-	-1.44	11.2	-0.29	9.2
โบรโม-ซาโลเฟน	16.0	-0.94	5.2	-1.31 ^p	0.7	-1.46	12.9	-1.80	11.2	-1.37	3.3	-0.30	3.5
โคบอลต์(II)	0.0	-1.02	2.3	-1.41 ^p	1.9	-1.56	4.5	-	-	-1.49	6.6	-0.31	4.3
เมทอกซี- ซาโลเฟน	16.0	-1.00	1.9	-1.40 ^p	0.7	-1.52	5.7	-	-	-1.42	2.0	-0.31	1.7

E_{pc} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแคโทดิก (cathodic peak potential); E_{pa} : ศักย์ไฟฟ้าพีกแอนอดิก (anodic peak potential); i_{pc} : กระแสพีกแคโทดิก (cathodic peak current); i_{pa} : กระแสพีกแอนอดิก (anodic peak current) และ p: pre-peak

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ลิแกนด์ซาโลเฟน สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟนและสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟน และอนุพันธ์ พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโทรเมทรี และอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี ยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นสารที่ต้องการเตรียมจริง ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารที่เตรียมขึ้นสำหรับการรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) ซาโลเฟนและอนุพันธ์มีแนวโน้มในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้ และเป็นไปได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟนมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ 1-โบรโมออกเทนได้ดีที่สุด โดยแผนงานวิจัยในอนาคตคือ อาจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการรีดักชันของ 1-โบรโมออกเทน และอาจนำสารประกอบเชิงซ้อนโลหะที่ได้นี้ ไปศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารกลุ่มอื่น ๆ หรือความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไป



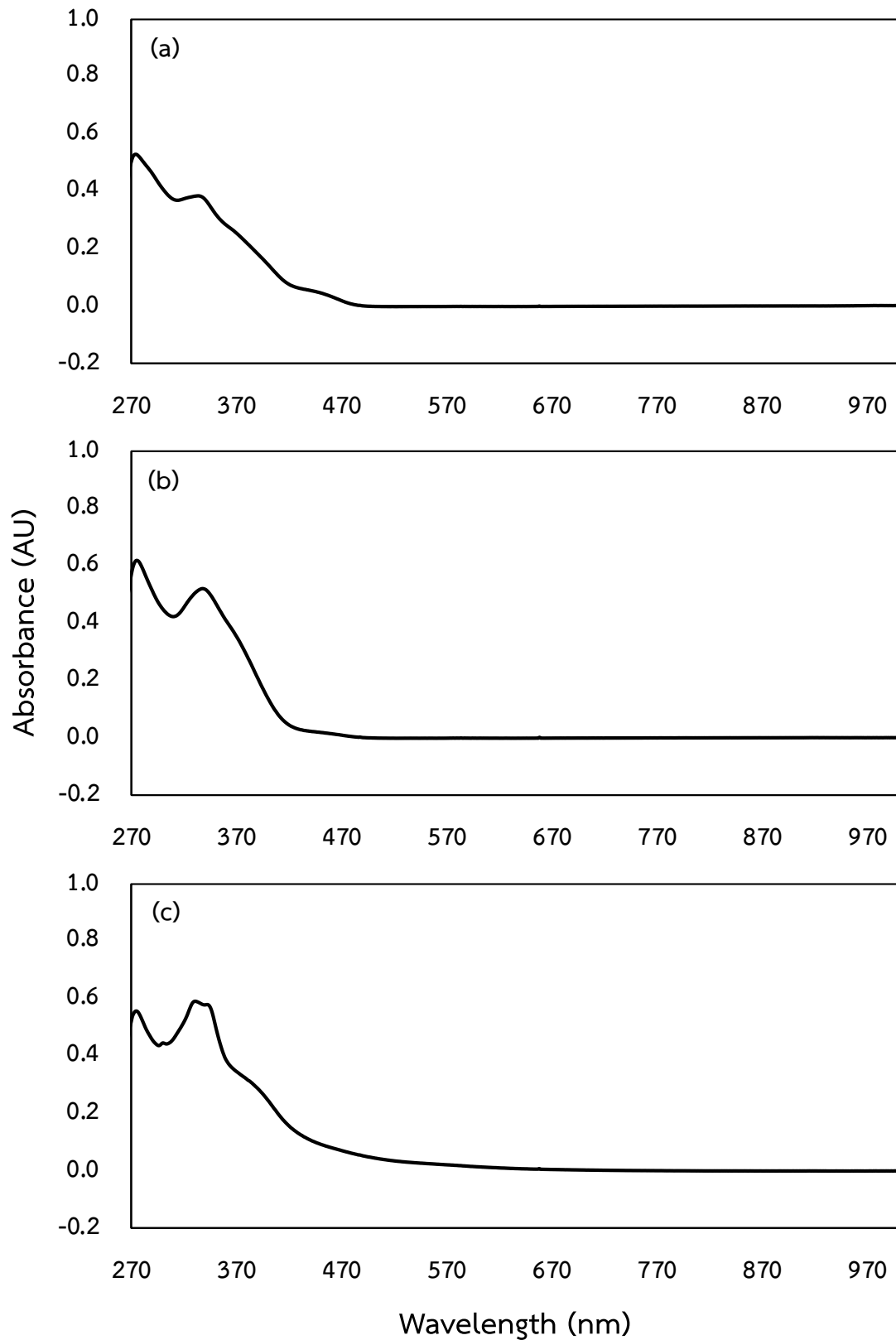
เอกสารอ้างอิง

- [1] Wen, C.; Wei, Y.; Tang, D.; Sa, B.; Zhang, T.; Chen, C.; Improving the electrocatalytic properties of Pd-based catalyst for direct alcohol fuel cells: effect of solid solution. *Sci Rep.* **2017**, *7*, 4907.
- [2] Sanij, F. D.; Gharibi, H.; Preparation of bimetallic alloyed palladium-nickel electrocatalysts supported on carbon with superior catalytic performance towards oxygen reduction reaction. *Colloids Surf. A.* **2018**, *538*, 429–442.
- [3] Ma, W.; Yu, P.; Ohsaka, T.; Mao, L.; An efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction derived from a Co-porphyrin-based covalent organic framework. *Electrochem. Commun.* **2015**, *52*, 53–57.
- [4] Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Savéant, J. 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] Meshitsuka, S.; Ichikawa, M.; Tamaru, K.; Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide. *Chem commun.* **1974**, *5*, 158–159.
- [6] Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T.; Electrochemical CO₂ reduction catalyzed by [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. The effect of pH on the formation of CO and HCOO⁻. *Organometallics.* **1987**, *6*, 181–186.
- [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] Decinti, A.; Zolezzi, S.; Spodine, E.; Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff-base ligands. *Polyhedron.* **2002**, *21*, 55–59.
- [9] Pui, A.; Fischer, H.; Kopf, H.; Spectral and electrochemical studies of manganese(III) and iron(III) complexes with substituted 3,4-bis[[2-hydroxyphenyl)methylene]amino} benzene. *Rev Chim.* **2008**, *59*, 1317–1321.
- [10] Guyon, A.L.; Klein, L.J.; Goken, D.M.; Peters, D.G.; Catalytic reduction of 1-bromooctane by nickel(I) salen electrogenerated at a mercury cathode in dimethylformamide. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *526*, 134–138.

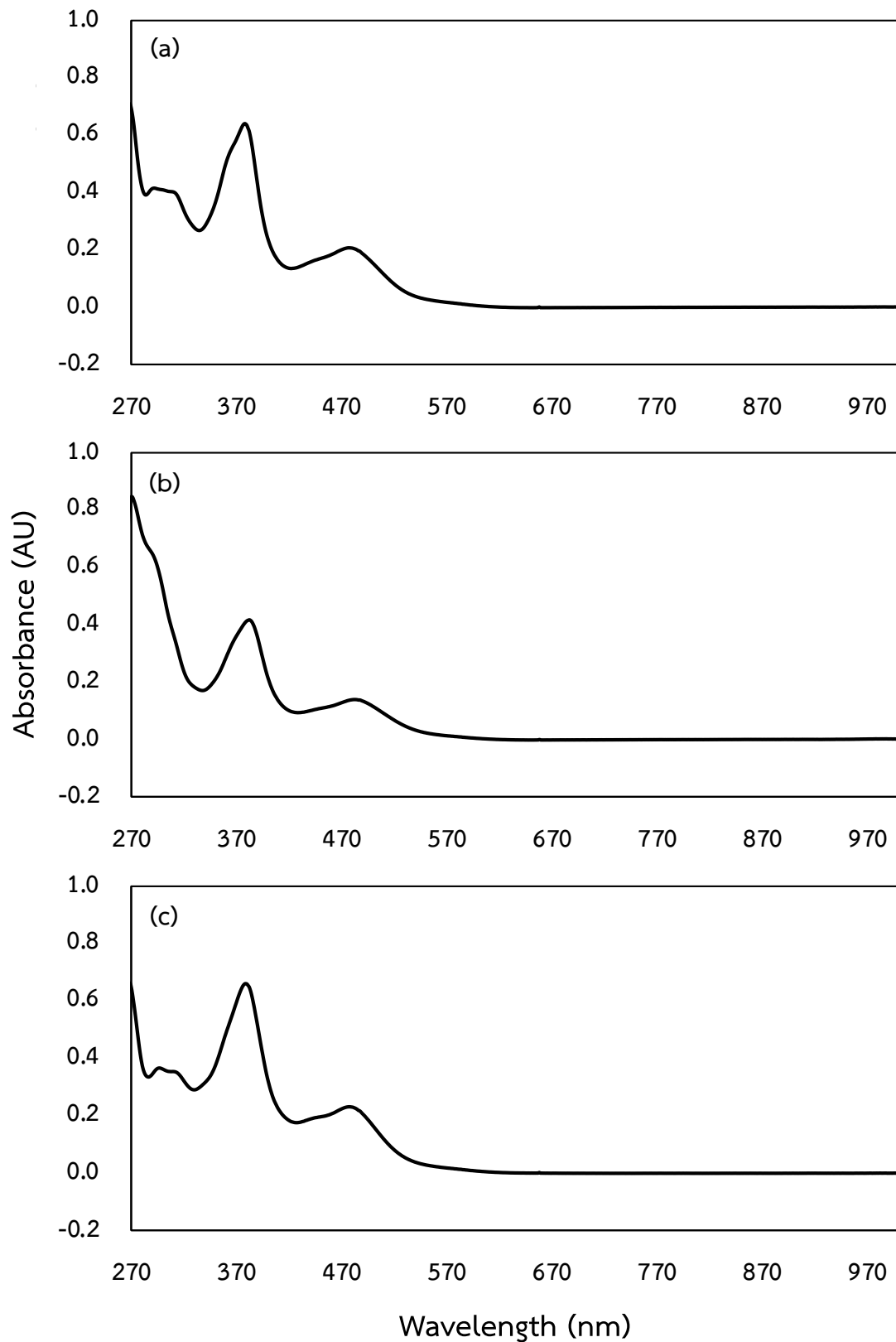
- [11] Singh, S.; Phukan, B.; Mukherjee, C.; Verma, A.; Salen ligand complexes as electrocatalysts for direct electrochemical reduction of gaseous carbon dioxide to value added products. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3581–3589.
- [12] Electrochemical behaviour of a series of *N,N'*-1,2-phenylenebis-(salicydeneimin)ato transition metal complexes. *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 370–374.
- [13] Alleman, K.S.; Peters, D.G.; Catalytic reduction of iodoethane by cobalt(II) salen electrogenerated at vitreous carbon cathodes. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *451*, 121–128.
- [14] Vanalabhpatana, P.; Peters, D.G.; Karty, J.A.; Stoichiometric reduction of primary alkyl monohalides with electrogenerated nickel(II) salen: Formation of aldehydes. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *580*, 300–312.
- [15] “เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว.” [online] Available from https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-three-electrode-system-cell_fig6_276911959. (accessed April 18, 2018).
- [16] Cozzi, P.G.; Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421.
- [17] Zoski, C.G., *Handbook of Electrochemistry*. **2007**: Elsevier.
- [18] Skoog, D.A., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. **2004**: Thomson-Brooks/Cole.
- [19] Christian, G.D., *ANALYTICAL CHEMISTRY, 6TH ED.* **2007**: Wiley India Pvt. Limited.
- [20] “รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและไซคลิกโวลแทมโม่แกรม.” [online] Available from [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/11_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/11_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods). (accessed April 18, 2018)
- [21] Hayashi, T.; Okazaki, K.; Urakawa, N.; Shimakoshi, H.; Sessler, J.L.; Vogel, E.; Hisaeda, Y.; Cobaltporphycenes as catalysts. The oxidation of vinyl ethers via the formation and dissociation of cobalt-carbon bonds. *Organometallics*. **2001**, *20*, 3074–3078.
- [22] Hogenkamp, H.P.C.; The photolysis of methylcobalamin. *Biochemistry*. **1966**, *5*, 417–422.
- [23] Tomon, C.; *Development of Metal-salophen Derivatives as Electrocatalysts for the Reduction of Carbon Dioxide*. **2016**: Senior project.
- [24] Isse, A.A.; Gennaro, A.; Vianello, E.; Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂salen and H₂salophen. *Electrochim. Acta.*, **1997**, *42*, 2065–2071.

- [25] Benjamin, M.; Manoj, D.; Thenmozhi, K.; Bhagat, P.R.; Saravanakumar, D.; Senthilkumar, S.; A bioinspired ionic liquid tagged cobalt-salophen complex for nonenzymatic detection of glucose. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *91*, 380–387.
- [26] Kürti, L.; Czakó, B.; *Strategic applications of organic named reactions in organic synthesis.* **2005**: Elsevier.
- [27] Wade, L.G.Jr.; *ORGANIC CHEMISTRY, 6TH ED.* **2013**: Pearson Education.
- [28] Wu, W.; Sun, J.; Ji, S.; Wu, W.; Zhao, J.; Guo, H.; Tuning the emissive triplet excited states of platinum(II) Schiff base complexes with pyrene and application for enhanced triplet-triplet energy transfer: luminescent oxygen sensing and triplet-triplet-annihilation based upconversions. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11550–11561.
- [29] Kumar, D.N.; Garg, B.S.; Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc(II) with N₂O₂ donor groups. *Spectrochim. Acta A.* **2006**, *64*, 141–147.
- [30] Brownson, D.A.C.; Banks, C.E.; *The Handbook of graphene electrochemistry.* **2014**: Springer.
- [31] Isse, A.A.; Gennaro, A.; Vianello, E.; A study of the electrochemical reduction mechanism of Ni(salophen) in DMF. *Electrochim. Acta.* **1992**, *37*, 113–118.
- [32] Isse, A.A.; Gennaro, A.; Vianello, E.; The electrochemical reduction mechanism of [N,N'-1,2-phenylenebis(salicylideneiminato)]cobalt(II). *J. Chem. Soc.* **1993**, *0*, 2091–2096.
- [33] Cunnane, V.J.; Geblewicz, G.; Schiffrin, D.J.; Electron and ion transfer potentials of ferrocene and derivatives at a liquid-liquid interface. *Electrochim. Acta.* **1995**, *40*, 3005–3014.
- [34] Gasiorowski, J.; Pootrakulchote, N.; Reanprayoon, C.; Jaisabuy, K.; Vanalabhpatana, P.; Sariciftci, N.S.; Thamyongkit, P.; Porphyrin containing lipophilic amide groups as a photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *RSC adv.* **2015**, *5*, 72900–72906.

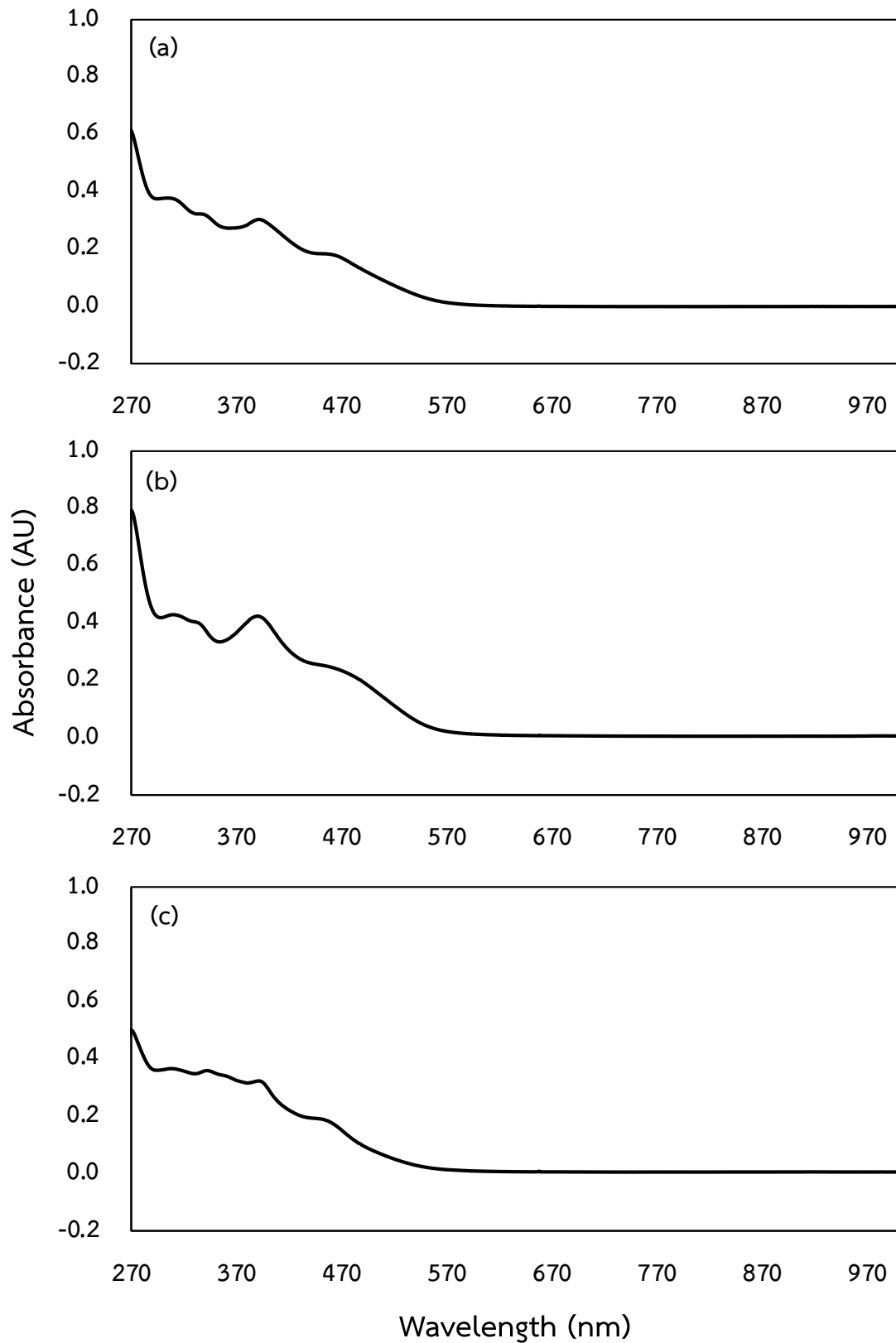




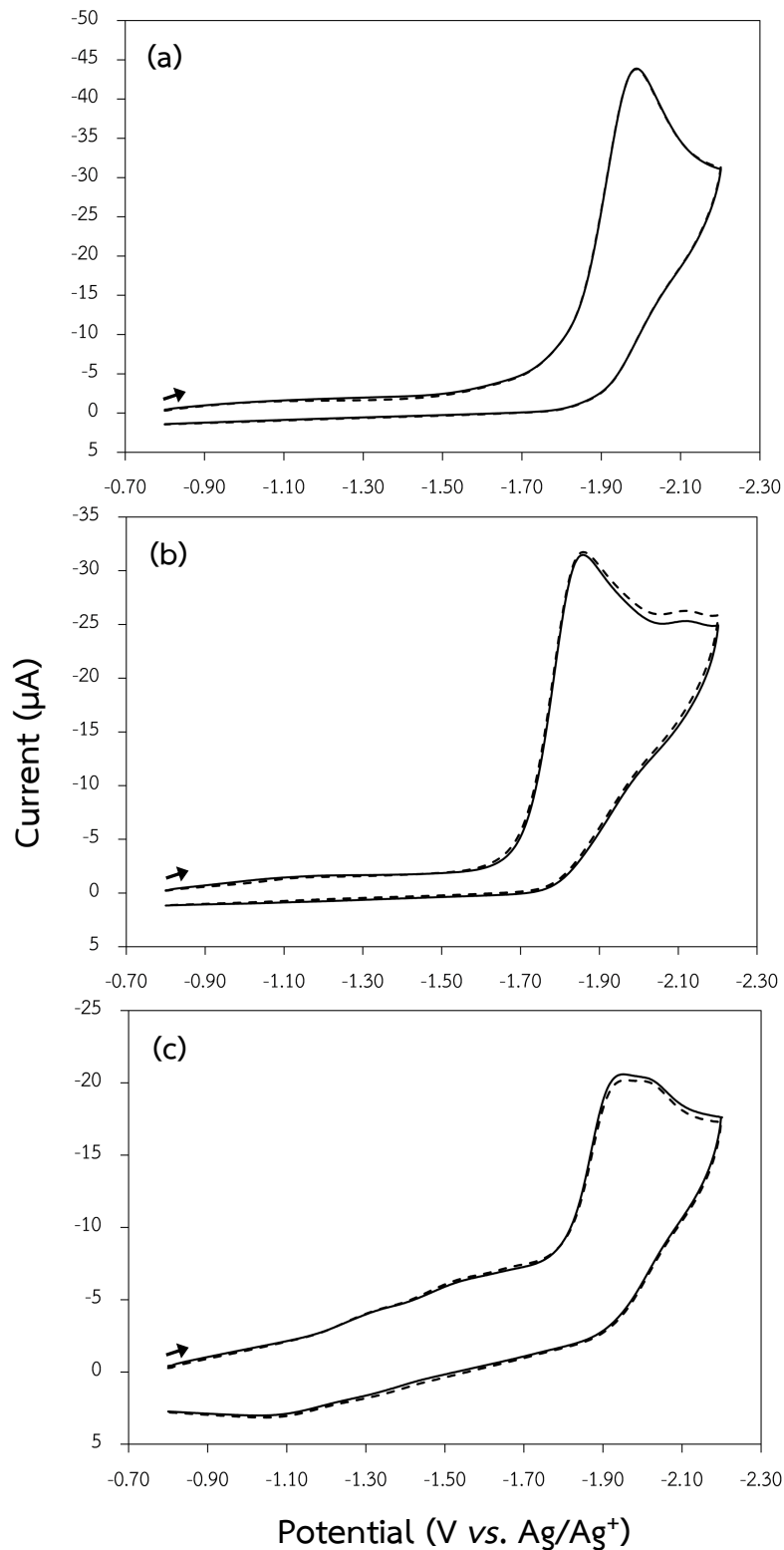
รูปที่ A-1 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงใน DMF ของลิแกนด์ (a) ซาโลเฟน (b) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) เมทอกซี-ซาโลเฟน



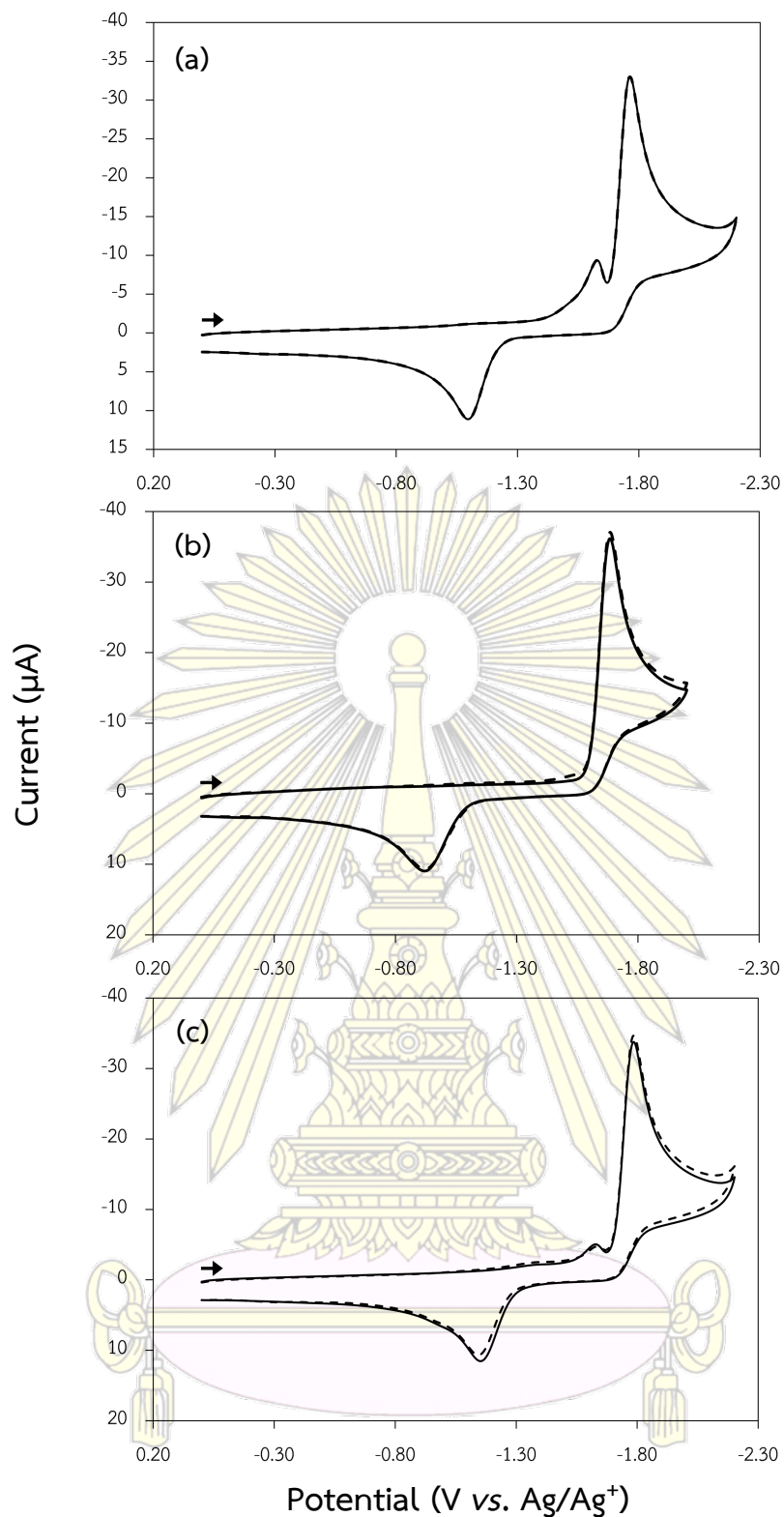
รูปที่ A-2 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงใน DMF ของสารประกอบเชิงซ้อน (a) นิกเกิล(II) ซาโลเฟน (b) นิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) นิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน



รูปที่ A-3 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงใน DMF ของสารประกอบเชิงซ้อน (a) โคบอลต์(II) ซาโลเฟน (b) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) โบรโม-ซาโลเฟน และ (c) สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน



รูปที่ A-4 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ (a) ซาลิไซลีน (b) โบรโม-ซาลิไซลีน (c) เมทอกซี-ซาลิไซลีน ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF₄ ใน DMF ที่วัดด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.80 ถึง -2.20 ถึง -0.80 โวลต์ ในภาวะที่มี 0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน (เส้นทึบ) และ 16 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน (เส้นประ)



รูปที่ A-5 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (a) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) ซาโลเฟน (b) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) โบรโม-ซาโลเฟน (c) สารประกอบเชิงซ้อนนิกเกิล(II) เมทอกซี-ซาโลเฟน ที่ความเข้มข้น 2.00 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย 0.100 โมลาร์ TMABF_4 ใน DMF ที่วัดด้วยขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -2.20 ถึง 0 โวลต์ ในภาวะที่มี 0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน (เส้นทึบ) และ 16.0 มิลลิโมลาร์ 1-โบรโมออกเทน

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวปัญญาวีร์ บุญยฤทธิ์ เกิดเมื่อวันที่ 7 เดือนกันยายน พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนเตรียมอุดมศึกษาพัฒนาการ จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 235/12 แขวงสะพานสูง เขตสะพานสูง จังหวัดกรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10240 อีเมล pyw.bth@gmail.com

