การสังเคราะห์และคุณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กและสังกะสีกับลิแกนด์มัลติเดนเตต

Synthesis and Characterization of Iron and Zinc Complexes with a Multidentate Ligand

อานอบ คันฑะชา*, สุรชัย คงชู และสิรินาฏ ชูเศษ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตพัทลุง

อำเภอป่าพะยอม จังหวัดพัทลุง 93110

Anob Kantacha*, Surachai Kongchoo and Sirinart Chooset

Department of Chemistry, Faculty of Science, Thaksin University, Patthalung Campus,

Phapayom, Patthalung 93110

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} และ Fe^{III}-Zn^{II} ถูกเตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาของลิแกนด์ H_2L กับเกลือของเหล็ก(III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ในตัวทำละลายเมทานอล และโซเดียมอะซีเตตไตรไฮเดรต ที่อุณหภูมิห้อง (เมื่อ H_2L คือ เมทิล-2-[(2-ไฮดรอกซิล-5-เมทิล-3-(((2-อะมิโน-2-ออกโซเอทิล)พิริดิน-2-อิลเมทิลอะมิโน)เมทิล)เบนซิล)(2-ไฮดรอกซิลเบนซิล)อะมิโน]-อะซีเตต ได้สารประกอบเชิงซ้อน (1) ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน (2) เตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาเดียวกันแต่ใช้เกลือของสังกะสี(II) อะซีเตต ไดไฮเดรต ศึกษาคุณลักษณะโดยอินฟราเรด ยูวี-วิสิเบิล และแมสสเปกโทรเมตรี พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} และ Fe^{III}-Zn^{II} มีสูตรทางเคมี คือ $[Fe_2(L)(\mu\text{-}O)(H_2O)_2](ClO_4)_2\cdot 4H_2O$ (1) และ $[Fe_2Zn_2(L)_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OH)(OAc)_2](ClO_4)$ (2) ตามลำดับ ทั้งสารประกอบเชิงซ้อน (1) และ (2) มีรูปร่างโมเลกุลที่คาดหวังเป็นรูปทรงเหลี่ยมแปดหน้าที่บิดเบี้ยว

คำสำคัญ : ลิแกนด์แบบมัลติเดนเตต; เมทัลโลเอนไซม์; เหล็ก(III)-เหล็ก(II); เหล็ก(III)-สังกะสี(II)

Abstract

The dinuclear metal complexes of Fe^{III}-Fe^{II} (1) and Fe^{III}-Zn^{II} (2) were prepared from the reaction of H_2L ligand with $FeCl_3\cdot 6H_2O$ in methanol and $CH_3COONa\cdot 3H_2O$ at room temperature (where H_2L is the anion of methyl-2-[(2-hydroxyl-5-methyl-3-(((2-amino-2-oxoethyl) pyridin-2-ylmethylamino) methyl) benzyl) (2-hydroxylbenzyl) amino] -acetate, obtainning complex (1). While the second complex has been synthesized by the same

***ผู้รับผิดชอบบทความ :** k_anob@hotmail.com

reaction of complex (1) but using $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ instead of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Both complexes have been characterized by IR, UV-Vis and Mass spectroscopy. As the result, it has been found that the chemical formula of two complexes is $[Fe_2(L)(\mu\text{-}O)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (1) and $[Fe_2Zn_2(L)_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OH)(OAc)_2](ClO_4)$ (2). Molecular shape as expected of both complex (1) and (2) are distorted octahedron.

Keywords: multidentate ligand; metalloenzyme; Fe^{III}-Fe^{II}; Fe^{III}-Zn^{II}

1. บทนำ

สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันกับลิแกนด์มัลติเดนเตตได้รับความสนใจอย่างมากในการวิจัย เนื่องจากมีสมบัติที่หลากหลายทางด้านชีวภาพ สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวมีความโดดเด่นในด้านการเป็นเมทัลโลเอนไซม์ภายในโมเลกุลโปรตีน ประกอบด้วยโลหะคู่ เป็นตำแหน่งการออกฤทธิ์ โดยส่วนใหญ่โลหะคู่ดังกล่าวนี้ที่เกี่ยวข้องกับเอนไซม์ purple acid phosphatases (PAPs) เช่น $Fe^{III}M^{II}$ เมื่อ M คือ ไอออนโลหะ Fe, Zn หรือ Mn [1] สมบัติของเอนไซม์นี้จะอยู่ในสภาวะที่เป็นกรดสำหรับสภาวะที่เหมาะสมโดยจะเป็นสีม่วงเข้มภายหลัง โดยอิเล็กตรอนจากไทรอกซินฟีนอลเลตแทรนซิชันไปยังเหล็ก(III) แบบกระบวนการ ligand to metal charge - transfer (LMCT) [2] เช่น งานวิจัยของ Guddat และคณะ [3] ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกของเอนไซม์ purple acid phosphatases ในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนม พบว่าลำดับความเหมือนกันมีน้อยกว่า 15 เปอร์เซ็นต์ กล่าวคือ การบิดของโปรตีนคล้ายกับเอนไซม์ purple acid phosphatases ในพืช และเอนไซม์ serine/threonine protein phosphatases บางชนิด บริเวณตำแหน่งการออกฤทธิ์ของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนมและเอนไซม์ purple acid phosphatases ในพืชแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม สมมาตรภายใน (internal symmetry) แสดงให้เห็นว่าโลหะคู่ (binuclear centre) มีผลต่อการรวมของมอนอนิวเคลียร์[3] และงานวิจัยของ Neves และ Brito [4] สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ของ $Fe^{III}Fe^{III}$ และ $Fe^{II}Fe^{III}$ มีสูตรทางเคมี คือ $[Fe_2(BBPMP)(\mu\text{-}OAc)(\mu\text{-}X)]^{n}$ (เมื่อ X คือ OAc^{-} และ OH^{-} และ $BBPMP^{3-}$ คือ แอนไอออนของ 2,6-บิส[(2-ไฮดรอกซิลเบนซิล)(2-พิริดิลเมทิล)อะมิโนเมทิล]-4-เมทิลฟีนอล ถูกเตรียมขึ้นเพื่อที่จะเป็นแบบจำลองสำหรับตำแหน่งการออกฤทธิ์ของเอนไซม์ purple acid phosphatases โดยที่สารประกอบเชิงซ้อน 1 ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยลิแกนด์ H_3BBPMP กับเหล็ก(II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต ในตัวทำละลายเมทานอล และโซเดียมอะซีเตตภายใต้อุณหภูมิห้อง ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน 2 เปลี่ยนเป็นตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์และไฮดรอกไซด์ สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองเป็นรูปแบบที่ดีของตำแหน่งที่เกิดสีสำหรับรูปแบบการออกซิไดส์ และรีดิวซ์ ตามลำดับของเอนไซม์ [4]

งานวิจัยก่อนหน้านี้ Xavier และคณะ [5] ได้การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ชนิดใหม่มีสูตรทางเคมี คือ $[Fe^{III}Co^{II}(BPBPMP)(\mu OAc)_2]ClO_4$ (1) และ $[Ga^{III}Co^{II}(BPBPMP)(\mu\text{-}OAc)_2]ClO_4$ (2) โดยลิแกนด์ที่สังเคราะห์ไม่สมมาตรกัน (Unsymmetrical) เมื่อ $H_2BPBPMP$ คือ (2-bis[{(2-pyridyl-methyl)-aminomethyl}-6-{(2-hydroxy-benzyl)-(2-pyridyl-methyl)}-aminomethyl]-4-methylphenol ศึกษาคุณลักษณะโดยการวิเคราะห์หาธาตุ อินฟราเรด ยูวี-

วิสิเบิล และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว นอกจากนี้นำสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ทั้งสองชนิดศึกษาการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของบิส(2,4-ไดไนโตรฟีนิล)ฟอสเฟต ไดเอสเทอร์ และดีเอ็นเอ พบว่านิวคลีโอฟิลิกภายในโมเลกุลจับกับโลหะเหล็ก(III) หรือโลหะแกลเลียม(III) ตำแหน่งปลาย (Terminal) ถูกโคออร์ดิเนตอยู่กับหมู่ไฮดรอกซีบนอะตอมฟอสฟอรัสของไดเอสเทอร์ ฟอสเฟตที่จับอยู่กับโลหะโคบอลต์(II) เกิดขึ้นพร้อมกับการหลุดออกของ 2,4-ไดไนโตรฟีนอเลต

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อน Fe^{III}-Fe^{II} และ Fe^{III}-Zn^{II} ซึ่งเตรียมได้จากการนำเกลือของโลหะ (Fe^{II} และ Fe^{II}) และเกลือของโลหะ (Fe^{III} และ Zn^{II}) ทำปฏิกิริยากับลิแกนด์มัลติเดนเตต H_2L (เมื่อ H_2L คือ เมทิล-2-((2-ไฮดรอกซิล-5-เมทิล-3-(((2-อะมิโน-2-ออกโซเอทิล)พิริดิน-2-อิลเมทิลอะมิโน)เมทิล)เบนซิล)(2-ไฮดรอกซิลเบนซิล)อะมิโน]-อะซีเตต และจากสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ที่สังเคราะห์ได้นี้ผู้วิจัยคาดหวังว่าน่าจะนำไปใช้ประโยชน์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของฟอสเฟตเอสเทอร์ได้เหมือนกับงานวิจัยที่ได้รายงานไว้ก่อนหน้านี้

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 อุปกรณ์ ได้แก่ (1) บีกเกอร์ขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร (2) หลอดหยด (3) แท่งแก้วคนสาร (4) กระจกนาฬิกา (5) จุกยาง (6) ปิเปตขนาด 1, 5 และ 10 มิลลิลิตร (7) กระดาษพีเอช ยี่ห้อ Indicator Sticks และ (8) เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius

2.2 สารเคมี ได้แก่ (1) ไกลซีน เอทิล เอสเทอร์ ไฮโดรคลอไรด์ บริษัท Sigma ความบริสุทธิ์ 99 % (2) 2,6-บิส(ไฮดรอกซิลเมทิล)-*p*-ครีซอล บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 95 % (3) แมงกานีส(IV) ออกไซด์ บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 99 % (4) โบรโมอะเซตาไมด์ บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 98 % (5) ซาลิซิลอัลดีไฮด์ บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 98 % (6) โซเดียม บอรอไฮดรายด์ บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 96 % (7) โซเดียมเปอร์คลอเรต บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 96 % เกรด ACS (8) โซเดียมอะซีเตต ไตรไฮเดรต บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 99 % เกรด Reagent (9) 2-อะมิโนเมทิลพิริดีน บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 99 % (10) เหล็ก(III) คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 97 % เกรด Reagent (11) สังกะสี(II) อะซีเตต ไดไฮเดรต บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 98 % เกรด ACS (12) ไตรเอทิลลามีน บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 99 % (13) เอทานอล บริษัท Aldrich ความบริสุทธิ์ 99.5 % เกรด ACS (14) เมทานอล บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 % เกรด ACS (15) กรดอะซีติก บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.7 % เกรด ACS (16) กรดไฮโดรคลอริก บริษัท Sigma-Aldrich ความเข้มข้น 37 % เกรด ACS (17) โทลูอีน บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 99.8 % (18) คลอโรฟอร์ม บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 99.8 % (19) ซีไลต์ บริษัท Sigma-Aldrich (20) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 85.5 % เกรด ACS (21) ไดคลอโรมีเทน บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 % เกรด ACS (22) โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์มากกว่า 95 % (23) โซเดียมซัลเฟต บริษัท Sigma-Aldrich ปราศจากน้ำ (anhydrous) เกรด ACS และ (24) เตตระไฮโดรฟิวแรน บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 99.8 %

2.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.3.1 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรด สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) ยี่ห้อ Perkin-Elmer รุ่น Spectrum One

2.3.2 ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-1601

2.3.3 แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรมิเตอร์ (GC-Ms) ยี่ห้อ Agilent รุ่น GC6890N with MSD 5973N

2.4 วิธีการวิจัย

2.4.1 เตรียมลิแกนด์ของสารประกอบ 2-ไฮดรอกซี-3-คลอโรเมทิล-5-เมทิลเบนซัลดีไฮด์

ชั่งน้ำหนัก 2,6-บิส(ไฮดรอกซิลเมทิล)-*p*-ครีซอล จำนวน 10 กรัม ละลายในคลอโรฟอร์ม เติมแมงกานีส(IV) ออกไซด์ หนัก 50 กรัมลงไป คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 16 ชั่วโมง แล้วกรองแบบลดความดันผ่านซีไลต์ นำสารละลายที่กรองได้ระเหยตัวทำละลายออก ทำการสกัดด้วยโทลูอีนร้อน จะได้สารประกอบ 2-ไฮดรอกซี-3-ไฮดรอกซีเมทิล-5-เมทิลเบนซัลดีไฮด์

ชั่งน้ำหนักสารประกอบ 2-ไฮดรอกซี-3-ไฮดรอกซีเมทิล-5-เมทิลเบนซัลดีไฮด์ จำนวน 6 กรัม ละลายในเอทานอล เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น คนสารละลายเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นำสารละลายระเหยตัวทำละลายออก จะได้สารประกอบ 2-ไฮดรอกซี-3-คลอโรเมทิล-5-เมทิลเบนซัลดีไฮด์

2.4.2 เตรียมลิแกนด์ของสารประกอบ *N*-(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)ไกลซีน เอทิล เอสเทอร์

ละลายไกลซีน เอทิล เอสเทอร์ น้ำหนัก 8.34 กรัม ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เติมลงในซาลิซิลอัลดีไฮด์ที่ละลายในเอทานอล คนสารละลาย 20 นาที ได้สารละลายสีเหลืองขุ่น จากนั้นเติมเมทานอลลงไป คนสารละลายต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สารละลายที่ได้เติมโซเดียม บอรอไฮไดรด์ หนัก 4.00 กรัม ภายใต้อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส คนสารละลายเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นปรับ pH ของสารละลาย เท่ากับ 4 ด้วยกรดอะซีติก นำสารละลายที่ได้ระเหยตัวทำละลายออกได้ตะกอนสีขาว แล้วนำตะกอนสีขาวมาผสมน้ำกลั่น สกัดด้วยไดคลอโรมีเทน (4 x 50 มิลลิลิตร) นำสารละลายชั้นอินทรีย์สกัดด้วยโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิ่มตัว (4 x 50 มิลลิลิตร) นำสารละลายชั้นอินทรีย์เติมโซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ กรองสารละลายที่ได้ แล้วนำไปประเหยตัวทำละลายออก

2.4.3 เตรียมลิแกนด์ของสารประกอบ [(3-ฟอร์มิล-2-ไฮดรอกซี-5-เมทิล-เบนซิล)-(2-ไฮดรอกซี-เบนซิล)-อะมิโน]-อะซีติก แอซิด เอทิล เอสเทอร์

ชั่งน้ำหนัก *N*-(2-ไฮดรอกซีเบนซิล) ไกลซีน เอทิล เอสเทอร์ 2.30 กรัม ละลายในเตตระไฮโดรฟิวแรน เติม 2-ไฮดรอกซี-3-คลอโรเมทิล-5-เมทิลเบนซัลดีไฮด์ 1.94 กรัม ได้สารละลายสีเหลืองใส จากนั้นเติมไตรเอทิลลามีน คนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ระเหยตัวทำละลายออกได้ตะกอนสีขาว เติมน้ำลงในตะกอนสีขาว แล้วสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน (3 x 35 มิลลิลิตร) เติมโซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ กรองสารละลายที่ได้แล้วนำไปประเหยตัวทำละลายออก

2.4.4 เตรียมลิแกนด์ของสารประกอบ เมทิล-2-[(2-ไฮดรอกซี-5-เมทิล-3-((พิริดิน-2-อิลเมทิลอะมิโน)เมทิล)เบนซิล)(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อะมิโน]-อะซีเตต

ชั่งน้ำหนัก [(3-ฟอร์มิล-2-ไฮดรอกซี-5-เมทิล-เบนซิล)-(2-ไฮดรอกซี-เบนซิล)-อะมิโน]-อะซีติก แอซิด เอทิล เอสเทอร์ 5.35 กรัม ละลายในเมทานอล

เติม 2-อะมิโนเมทิลพิริดีน 1.64 กรัม ได้สารละลายสีเหลืองใส คนสารละลายเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมโซเดียม บอรอไฮไดรด์ 2 กรัม รีฟลักซ์ที่สารละลายอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้องคนสารละลายต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ระเหยตัวทำละลายออกได้ตะกอนสีส้ม จากนั้นเติมน้ำและไดคลอโรมีเทน ปรับ pH = 4 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น สกัดด้วยไดคลอโรมีเทน (2 x 75 มิลลิลิตร) นำสารละลายชั้นอินทรีย์เติมโซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ กรองสารละลายที่ได้ แล้วนำไปประเหยตัวทำละลายออก

2.4.5 เตรียมลิแกนด์ของสารประกอบเมทิล-2-[(2-ไฮดรอกซี-5-เมทิล-3-(((2-อะมิโน-2-ออกโซเอทิล)พิริดิน-2-อิลเมทิลอะมิโน)เมทิล)เบนซิล)(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อะมิโน]-อะซีเตต (H_2L)

ชั่งน้ำหนักเมทิล-2-((2-ไฮดรอกซี-5-เมทิล-3-((พิริดิน-2-อิลเมทิลอะมิโน)เมทิล)เบนซิล)(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อะมิโน]-อะซีเตต จำนวน 300 มิลลิกรัม ละลายในอะซิโตไนไตรล์ เติมโซเดียมคาร์บอเนต 75 มิลลิกรัม คนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมโบรโมอะเซตาไมด์ 95 มิลลิกรัม คนสารละลายเป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารละลายระเหยตัวทำละลายออก นำสารที่ได้มาเติมโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิ่มตัว ทำการสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน (2 x 25 มิลลิลิตร) นำสารละลายชั้นอินทรีย์เติมโซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ กรองสารละลายที่ได้ แล้วนำไปประเหยตัวทำละลายออก

2.4.6 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ M_1M_2L เมื่อ M_1 คือ Fe^{III}, M_2 คือ Fe^{II} และ Zn^{II}

สารประกอบเชิงซ้อน (1); นำลิแกนด์ H_2L หนัก 0.08 กรัม ละลายในเมทานอล เติมเหล็ก(III) คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต ปริมาณ 0.414 กรัม ได้สารละลายสีม่วงดำ เติมโซเดียมอะซีเตต ไตรไฮเดรต คนสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เติมโซเดียมเปอร์คลอเรต ปริมาณ 0.08 กรัม คนเป็นเวลา 30 นาที เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ คนสารละลายต่ออีก 5 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส กรองสารละลายตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง ได้ผงสีม่วง วิเคราะห์โครงสร้างด้วยอินฟราเรด ยูวี-วิสิเบิล และแมสสเปกโทรสโกปี ได้ร้อยละผลผลิตเท่ากับ 25

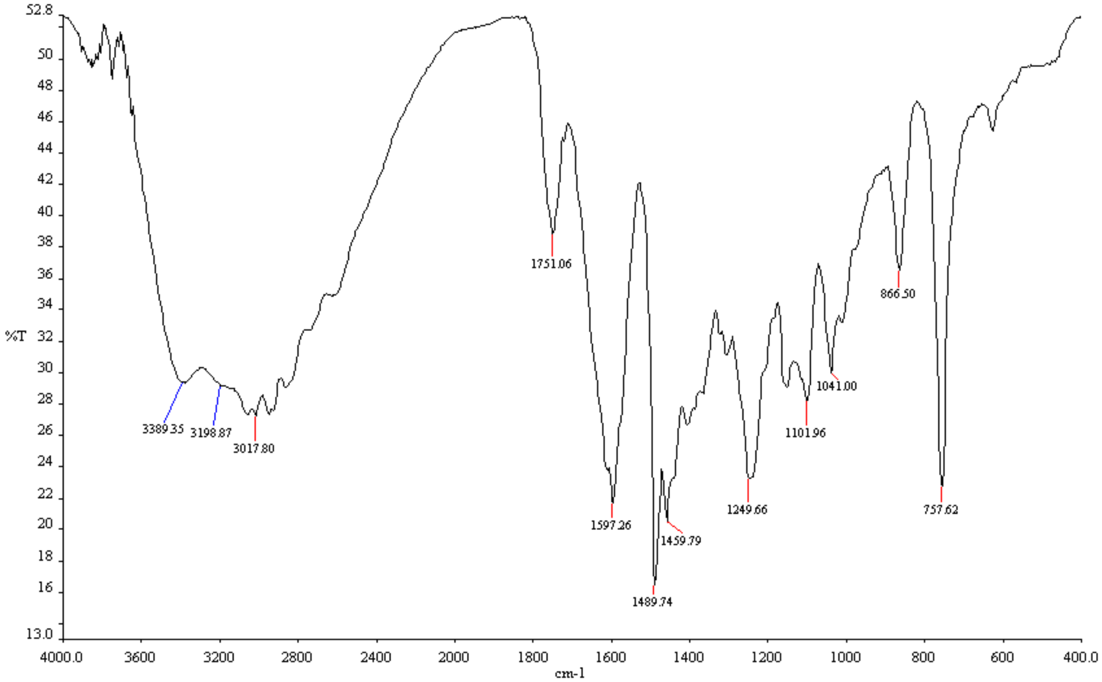
สารประกอบเชิงซ้อน (2); วิธีสังเคราะห์แบบเดียวกับสารประกอบเชิงซ้อน (1) แต่เปลี่ยนจากเหล็ก(III) คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต เป็นเหล็ก(II) คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรตกับสังกะสี(II) อะซีเตต ไดไฮเดรต ได้ผงสีม่วงน้ำตาลวิเคราะห์โครงสร้างด้วยอินฟราเรด ยูวี-วิสิเบิล และแมสสเปกโทรสโกปี ได้ร้อยละผลผลิตเท่ากับ 40

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 การวิเคราะห์ข้อมูลของลิแกนด์ H_2L และสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} และ Fe^{III}-Zn^{II} ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ข้อมูลสเปกตรัมอินฟราเรด ดังรูปที่ 1 พีคการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันในลิแกนด์ H_2L ปรากฏพีคที่เด่นชัด ดังนี้ ที่เลขคลื่น 3389 และ 3198 cm^{-1} มีแถบการดูดกลืนของหมู่อะมิโน (NH_2) ชนิดเอมีนปฐมภูมิ ชี้ให้เห็นว่าหมู่อะมิโนในโครงสร้างของลิแกนด์นี้เป็นของหมู่อะเซตาไมด์ ที่เลขคลื่น 1751 cm^{-1} มีแถบการดูดกลืนของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ชี้ให้เห็นว่าในโครงสร้างของ ลิแกนด์นี้เป็นของ *N*-(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)ไกลซีน เอทิล เอสเทอร์ และที่เลขคลื่น 1597 cm^{-1} มีแถบการดูดกลืนของวงอะโรมาติก สำหรับข้อมูลสเปกตรัมพีคการดูดกลืนของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} (1) และ Fe^{III}-Zn^{II} (2) พบแถบการ

ดูดกลืนที่ปรากฏตำแหน่งการดูดกลืนใกล้เคียงกับลิแกนด์ H_2L แต่มีการย้าย (shift) เลขคลื่นให้ต่ำลง



รูปที่ 1 สเปกตรัมอินฟราเรดของลิแกนด์ H_2L

เนื่องจากอะตอมออกซิเจนและไนโตรเจนที่อยู่ในลิแกนด์ H_2L เกิดการโคออร์ดิเนตกับโลหะแทรนซิชัน

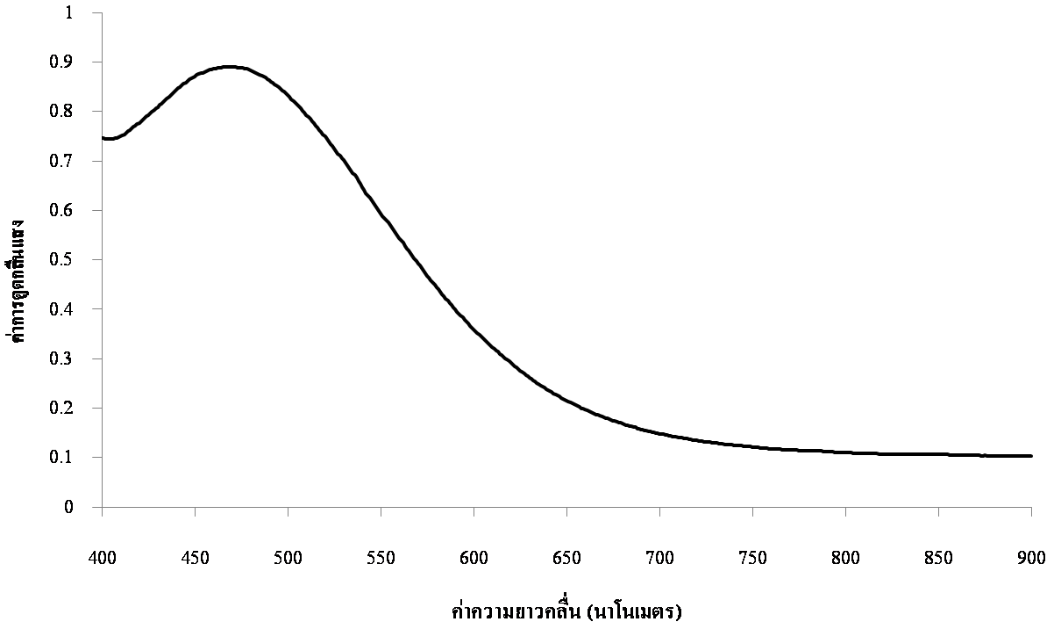
3.2 การวิเคราะห์ข้อมูลของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} และ Fe^{III}-Zn^{II} ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี

ข้อมูลสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของสาร ประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} (1) และ Fe^{III}-Zn^{II} (2) ใช้ตัวทำละลายเมทานอล ในช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} (1) ไม่มีแถบการดูดกลืนของ *d-d* band เพราะโลหะ Fe^{III} เป็นสารประกอบ d^5 จะเป็นแทรนซิชันต้องห้าม ทำให้ความเข้มของแถบการดูดกลืนต่ำมาก ๆ โดยแถบการดูดกลืนที่ปรากฏค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเกิดขึ้นที่ 456 นาโนเมตร เนื่องจากแนวโน้มของไอออนชนิดไตรวาเลนต์ (Fe^{III}) เกิดการ แทรนซิชันแบบชาร์จ ทรานสเฟอร์ระหว่างโลหะแทรนซิชันไปยังลิแกนด์ (หมู่ไฮดรอกซิล และอะตอมออกซิเจนที่เป็นสะพานเชื่อมโลหะคู่) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Pilipenko [5] สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Zn^{II} (2) ปรากฏแถบการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น 471 นาโนเมตร ไม่มีแถบการดูดกลืนของ *d-d* band เช่นเดียวกับสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} (1) เนื่องจากโลหะ Zn^{II} เป็นสารประกอบ d^{10} ไม่มี d-d แทรนซิชัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Asadi [6]

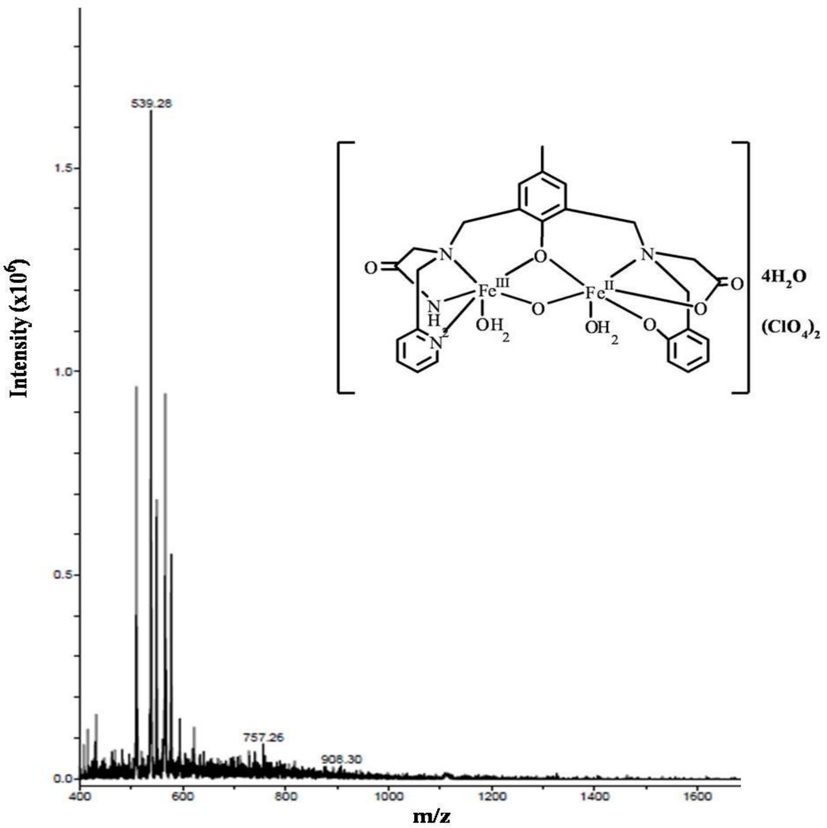
3.3 การวิเคราะห์ข้อมูลของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} และ Fe^{III}-Zn^{II} ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี

ข้อมูลแมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} (1) รูปที่ 3 ใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนด้วยวิธี electrospray ionization (ESI) ข้อมูลการแตกของโครงสร้างพบสเปกตรัม 3 ครั้ง ดังนี้

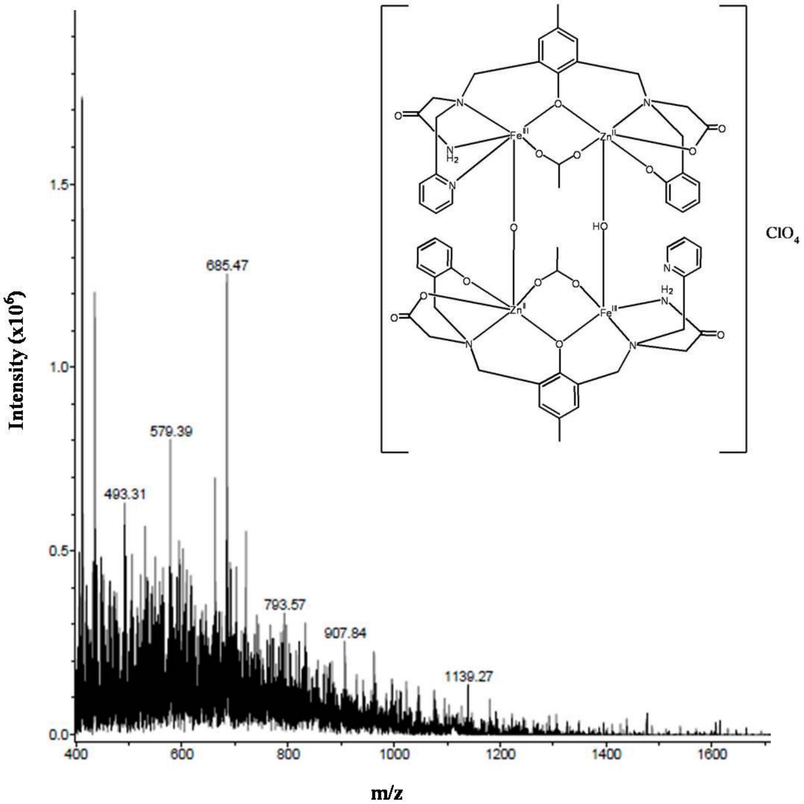
มวลต่อประจุ เท่ากับ 908.30 คือ $[Fe_2(L)(\mu\text{-}O)(H_2O)_2](ClO_4)_2\cdot4H_2O$



รูปที่ 2 สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Zn^{II} (2)



รูปที่ 3 แมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} (1)



รูปที่ 4 แมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Zn^{II} (2)

มวลต่อประจุ เท่ากับ 757.26 คือ $[Fe_2(L)(\mu\text{-}O)(H_2O)_2](ClO_4)\cdot 2H_2O$

มวลต่อประจุ เท่ากับ 539.28 คือ $[Fe_2(L)]$

ข้อมูลแมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Zn^{II} (2) รูปที่ 4 ใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนด้วยวิธี electrospray ionization (ESI) ข้อมูลการแตกของโครงสร้างพบสเปกตรัม 5 ครั้ง ดังนี้

มวลต่อประจุ เท่ากับ 1442.61 คือ $[Fe_2Zn_2(L)_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OH)(OAc)_2]\cdot ClO_4$

มวลต่อประจุ เท่ากับ 1139.27 คือ $[Fe_2Zn_2(L)_2(\mu\text{-}O)(OAc)]\cdot ClO_4$

มวลต่อประจุ เท่ากับ 907.84 คือ $[FeZn(L)(OH)(OAc)]\cdot ClO_4$

มวลต่อประจุ เท่ากับ 793.57 คือ $[FeZn(L)(OH)(OAc)]^+$

มวลต่อประจุ เท่ากับ 579.39 คือ $[FeZn(L)_2]$

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้ผู้วิจัยสามารถทำนายโครงสร้างที่คาดว่าจะได้และสูตรทางเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Fe^{II} (1) คือ $[Fe_2(L)(\mu\text{-}O)(H_2O)_2](ClO_4)_2\cdot 4H_2O$ และสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ Fe^{III}-Zn^{II} (2) คือ $[Fe_2Zn_2(L)_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OH)(OAc)_2]\cdot ClO_4$

จากโครงสร้างที่คาดไว้ของสารประกอบเชิงซ้อน Fe^{III}-Fe^{II} (1) มีสูตรโมเลกุล คือ $C_{26}H_{38}N_4O_{20}Fe_2Cl_2$ โดยมีอะตอมโลหะ Fe^{III} 1 อะตอมและอะตอมโลหะ Fe^{II} 1 อะตอมเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมไนโตรเจน 4 อะตอม ประกอบด้วย อะตอมไนโตรเจนของวงไพริดีน 1 อะตอม อะตอมไนโตรเจนของหมู่อะมิโน 1 อะตอม และอะตอมไนโตรเจน 2 อะตอมจากเอมีนตติยภูมิ นอกจากนี้ยังโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับออกซิเจน 5 อะตอม ประกอบด้วย 2 อะตอมมาจากน้ำ 2 โมเลกุล อะตอมออกซิเจน 1 อะตอมทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโลหะ Fe^{III} กับ Fe^{II} และออกซิเจน 3 อะตอมจากลิแกนด์ [(3-ฟอร์มิล-2-ไฮดรอกซี-5-เมทิล-เบนซิล)-(2-ไฮดรอกซี-เบนซิล)-อะมิโน]-อะซีติก แอซิด เอทิล เอสเทอร์ โดยรอบอะตอมโลหะ Fe^{III} และ Fe^{II} มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ทำให้ทำนายรูปทรงทางเรขาคณิตเป็นทรงแปดหน้าที่บิดเบี้ยว นอกจากนี้ไอออนลบของโมเลกุลเปอร์คลอเรต 2 ไอออนทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออนและน้ำ 4 โมเลกุล

จากโครงสร้างที่คาดไว้ของสารประกอบเชิงซ้อน Fe^{III}-Zn^{II} (2) มีสูตรโมเลกุลคือ $C_{56}H_{61}N_8O_{20}Fe_2Zn_2Cl$ โดยมีหมู่อะซิเตตเป็นสะพานเชื่อมระหว่างอะตอมโลหะ Fe^{III} กับอะตอมโลหะ Zn^{II} และอะตอมโลหะ Fe^{III} และ Zn^{II} แต่ละอะตอมมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ทำให้ทำนายรูปทรงทางเรขาคณิตเป็นทรงแปดหน้าที่บิดเบี้ยว นอกจากนี้ไอออนลบของเปอร์คลอเรต 1 ไอออนทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออน ทำให้โมเลกุลทั้งสองนี้เสมือนเป็นแบบจำลองเลียนแบบธรรมชาติที่เป็นต้นแบบของตำแหน่งการออกฤทธิ์ของโปรตีนในสิ่งมีชีวิต และสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั่ว ๆ ไปได้ สอดคล้องกับจากงานวิจัยของ Kantacha และคณะ [7]

4. สรุป

ผู้วิจัยได้สังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ 2 ชนิด ที่เกิดจากการผสมกันของโลหะ Fe^{III}-Fe^{II} และ Fe^{III}-Zn^{II} ที่มีสูตรทางเคมี คือ $[Fe_2(L)(\mu\text{-}O)(H_2O)_2](ClO_4)_2{\cdot}4H_2O$ (1) และ $[Fe_2Zn_2(L)_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OH)(O\text{-}Ac)_2]{\cdot}ClO_4$ (2) ตามลำดับ (เมื่อ H_2L คือ เมทิล-2-[(2-ไฮดรอกซิล-5-เมทิล-3-(((2-อะมิโน-2-ออกโซเอทิล)พิริดิน-2-อิลเมทิลอะมิโน)เมทิล)เบนซิล)(2-ไฮดรอกซิลเบนซิล)อะมิโน]-อะซีเตต โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคู่ทั้งสองชนิดคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ได้รายงานไว้ก่อนหน้านี้ ได้กล่าวว่าสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวนี้มีคุณสมบัติด้านการเป็นเมทัลโลเอนไซม์ภายในโมเลกุลของโปรตีนได้

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่สนับสนุนทุนวิจัยในครั้งนี้ และสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ ที่สนับสนุนให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์วิทยาศาสตร์ เครื่องมือทางด้านการวิเคราะห์ ห้องปฏิบัติการเคมี และสารเคมีบางชนิดสำหรับใช้ในโครงการวิจัยครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Xavier, F.R., Neves, A., Casellato, A., Peralta, R.A., Bortoluzzi, A.J., Szpoganicz, B., Severino, P.C., Terenzi, H., Tomkowicz, Z., Ostrovsky, S., Haase, W., Ozarowski, A., Krzystek, J., Telser, J., Schenk, G. and Gahan, L.R., 2009, Unsymmetrical $Fe^{III}Co^{II}$ and $Ga^{III}Co^{II}$ complexes as chemical hydrolases: Biomimetic models for

purple acid phosphatases (PAPs), Inorg. Chem. 48: 7905-7921.

[2] Twitchett, M.B. and Sykes, A.G., 1999, Structure, properties and reactivity of the $Fe^{II}Fe^{III}$ and $Zn^{II}Fe^{III}$ purple acid phosphatases, Eur. J. Inorg. Chem. 12: 2105-2115.

[3] Guddat, L.W., McAlpine, A.S., Hume, D., Hamilton, S., Jersey, J.D. and Martin, J.L., 1999, Crystal structure of mammalian purple acid phosphatase, Structure 7: 757-767.

[4] Neves, A. and Brito, M.A., 1996, $Fe^{III}Fe^{III}$ and $Fe^{II}Fe^{III}$ complexes as synthetic analogues for the oxidized and reduced forms of purple acid phosphatases, Inorg. Chem. 35: 2360-2368.

[5] Xavier, F.R., Neves, A., Casellato, A., Peralta, R.A., Bortoluzzi, A.J., Szpoganicz, B., Severino, P.C., Terenzi, H., Tomkowicz, Z., Ostrovsky, S., Haase, W., Ozarowaski, A., Krzystek, J., Telser, J., Schenk, G. and Gahan, L.R., 2009, Unsymmetrical $Fe^{III}Co^{II}$ and $Ga^{III}Co^{II}$ complexes as chemical hydrolases: Bioimetic models for purple acid phosphatases (PAPs), Inorg. Chem. Article 48: 7905-7921.

[6] Pilipenko, A.T., Savranskii, L.I. and D'yachenko, N.A., 1973, Charge transfer bands in the electronic spectra of Fe(III) complexes with several oxygen-containing ligands, J. Appl. Spectrosc. 19: 882-886.

[7] Asadi, M., Absalana, G. and Zamanpour, A., 2011, Cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with new tetraaza schiff base ligands: Synthesis, characterization and thermodynamic studies, J. Iran. Chem. Soc. 8: 1073-1081.

[8] Kantacha, A., Buchholz, R., Smith, S.J., Schenk, G. and Gahan, L.R., 2011, Phosphate ester cleaving promoted by a tetrameric iron(III) complex, J. Biol. Inorg. Chem. 16: 25-32.