

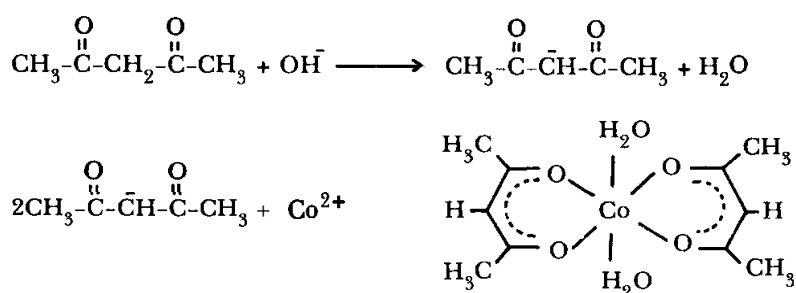
บทที่ 19
การเตรียม, การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อน
ของโคบอลต์ (II) และการนำไปใช้เป็น ชิฟท์รีเอเจนต์ใน
เอ็นเอ็มอาร์
 (Syntheses, Characterization, and use of a Cobalt (II) Complex as an
 NMR shift reagent)

1. จุดประสงค์ของการทดลอง

เพื่อเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ (II) และการนำสารประกอบนี้ไปใช้เป็นชิฟท์รีเอเจนต์ในการศึกษา เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม

2. บทนำ

ได้มีการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน เบตา-ไดคีโตน (β -diketone) ของโลหะทรานซิชัน อย่างมากมาย โดยเฉพาะในสารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซิโตน (acetylacetonate) หรือ 2,4-เพนเตนไดโอน (2,4-pentanedione) กับไอออนของโลหะทรานซิชันแถวแรก และนำไปศึกษาทางด้านทฤษฎี และด้านอินทรีย์เคมีเป็นอย่างมาก เช่น ในสารประกอบเชิงซ้อนของอะเซทิลอะซิโตนของโคบอลต์ (II) โดยการเตรียมเกลือโซเดียมของอะเซทิลอะซิโตนแล้วเอามาทำปฏิกิริยากับสารละลายโคบอลต์ (II) คลอไรด์ ดังปฏิกิริยา



แล้วนำตะกอนของผลิตภัณฑ์ (crude product) ที่ได้ไปตกตะกอนใหม่อีกครั้ง

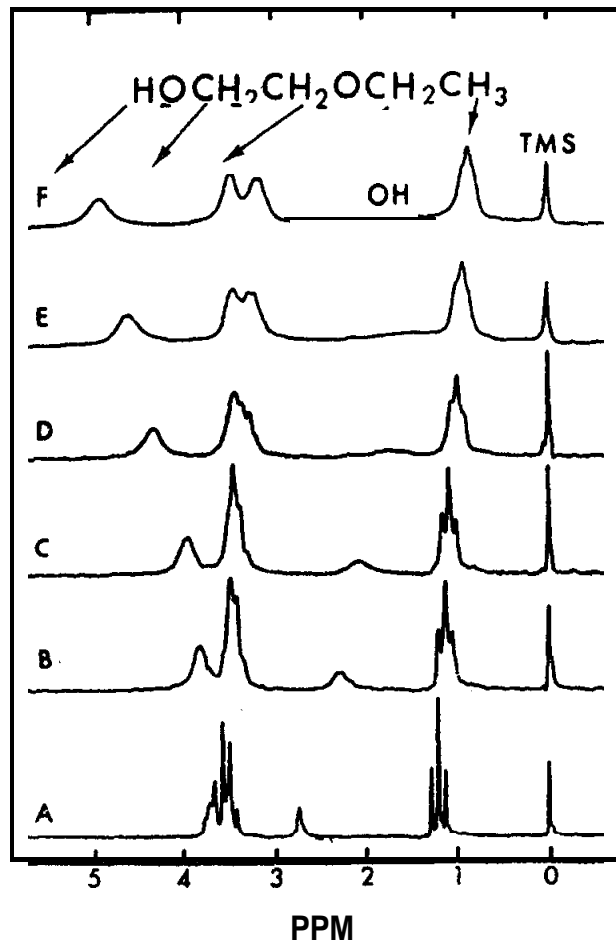
ชิฟท์รีเอเจนต์*

สเปกตรัมของสารบางชนิดมีสัญญาณเรโซแนนซ์ซ้อนกันมากจนไม่สามารถที่จะให้ข้อมูลที่แน่นอนได้ ซึ่งลักษณะการซ้อนกันของสัญญาณที่เกิดขึ้นจากการวัดด้วยเครื่องเอ็นเอ็มอาร์สเปกโตรมิเตอร์ ที่มีความเข้มสนามแม่เหล็ก ขนาด 60 หรือ 100 เมกาเฮิรตซ์ MHz และการซ้อนกันของสัญญาณจะน้อยลง หรือสัญญาณต่าง ๆ จะแยกห่างกันมากขึ้นจนให้ข้อมูลที่แน่นอนได้เมื่อใช้เครื่องมือที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้นถึง 200 หรือ 300 MHz แต่อย่างไรก็ตามเครื่องมือดังกล่าวจะมีราคาแพงมากขึ้น จึงต้องใช้วิธีอื่นช่วยขยาย หรือลดการซ้อนกันของสัญญาณเหล่านี้แทน

การเปลี่ยนตัวทำละลาย ทำให้การชิฟท์ทางเคมี (chemical shift) ของสัญญาณเปลี่ยนไปเล็กน้อย ดังนั้นการเปลี่ยนตัวทำละลายจึงเป็นวิธีที่ช่วยแยกสัญญาณที่ซ้อนกันออกจากกันได้

โลหะที่มีคุณสมบัติเป็น พาราแมกเนติก โดยเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อนของแลนทาไนด์ และสารประกอบเชิงซ้อนจำพวกเบตา-ไดคีโตนของโลหะทรานซิชันสามารถทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการวัด เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม เช่น ใช้ในการศึกษาเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของแอลกอฮอล์ และเอมีนได้ง่ายขึ้น ถึงแม้ว่าการศึกษาเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของอะเซทิลอะซีโตนจะมีผลน้อยกว่าการใช้สารประกอบเชิงซ้อนแลนทาไนด์ แต่ราคาก็ถูกกว่ามาก ตัวอย่างของการแผ่ขยายสัญญาณในสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ก่อนและหลังเติม $[\text{Co}(\text{AcAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ดังรูป 19.1

* การศึกษาเกี่ยวกับนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีมาก่อน



Proton NMR spectra of 10% Wv) 2-ethoxyethanol in CDCl_3 , 1% TMS, 33°C , 90 MHz. $[\text{Co}(\text{AcAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: A, 0.00; B, 0.01 M; C, 0.02 M; D, 0.04 M; E, 0.06 M; F, 0.075 M.

รูปที่ 19.1 แสดงโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ของ 10% (ปริมาตร/ปริมาตร) ของ 2-เอทอกซีเอทานอล (2-ethoxyethanol) ใน CDCl_3 ที่มี 1% TMS (tetramethylsilane) 90 MHz ซึ่งมี $[\text{Co}(\text{AcAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

F 0.00 M

E 0.01 M.

D 0.02 M.

C 0.04 M.

B 0.06 M.

A 0.075 M.

TMS เป็นสารที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อนนี้ จึงมีสัญญาณอยู่ที่เดิมไม่เปลี่ยนแปลง

3. การทดลอง

3.1 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซีโตนานาโตโคบอลต์ (II) $[\text{Co}(\text{AcAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

3.1.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้

อะเซทิลอะซีโตน

โซเดียมไฮดรอกไซด์

โคบอลต์คลอไรด์ ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

เอทานอล

คลอโรฟอร์ม

อุลตราไวโอเลต วิสสิเบลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

เอ็มเอ็มอาร์ สเปคโตรมิเตอร์

3.1.2 การเตรียม

นำอะเซทิลอะซีโตน 4.5 มิลลิลิตร (0.044 โมล) ค่อย ๆ เติมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ปริมาณ 1.6 กรัมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.044 โมล) ละลายในน้ำ 15 มิลลิลิตร พร้อมทั้งคนตลอดเวลา และอุณหภูมิขณะผสมควรอยู่ที่ 40 องศาเซนติเกรด ในขณะที่ทำการผสมอาจจะมีของแข็งสีขาวเกิดขึ้น จึงต้องทำให้ละลายโดยการคนอย่างแรงและเติมน้ำลงไป 2–3 มิลลิลิตร จะได้สารละลายเป็นสีเหลือง แล้วนำสารละลายนี้มาเติมลงในสารละลายโคบอลต์ที่ละลายพร้อมทั้งคนอย่างแรง ซึ่งสารละลายโคบอลต์เตรียมโดยใช้โคบอลต์คลอไรด์ 4.8 กรัม (0.02 โมล) ละลายในน้ำ 25 มิลลิลิตร และในการเติมนี้อาจใช้เวลาไม่ต่ำกว่า 10 นาที จะได้ตะกอนสีส้ม กรอง และล้างตะกอนด้วยน้ำ 50 มิลลิลิตร นำของแข็งที่ยังขึ้นอยู่นี้ไปละลายในสารละลายผสมที่ร้อน (ใช้เครื่องอังน้ำ, ทำในตู้ควีน) ของ 95% เอทานอล 39 มิลลิลิตร และคลอโรฟอร์ม 26 มิลลิลิตร และอย่าใช้เวลาในการให้ความร้อนนานเกินไป กรองสารละลายสีส้มขณะที่ร้อน จากนั้นปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วแช่ในภาชนะที่มีน้ำแข็ง จะได้ผลึกรูปเข็มสีส้ม กรอง และล้างด้วย 95% เอทานอล 10 มิลลิลิตร และปล่อยให้แห้งในบรรยากาศ

3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซีโตนานาโตโคบอลต์ (II) โดยการวิเคราะห์โคบอลต์ (II)

3.2.1 สารเคมีที่ใช้

กรดไนตริกเข้มข้น

กรดไฮโดรคลอริก 6 M

กรดไนตริก 6 M

1% ไนโตรโซ-อาร์

3.2.2 การวิเคราะห์

ซึ่งสารตัวอย่าง $[\text{Co}(\text{AcAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ประมาณ 20 มิลลิกรัม (ซึ่งละเอียด) ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น 10–12 หยด แล้วระเหยโดยให้ความร้อนอย่างอ่อน ๆ (ทำในตู้ควัน) จนกระทั่งเหลือสาร 1–2 มิลลิลิตร ตั้งไว้ให้เย็น จากนั้นเติม 6 M กรดไฮโดรคลอริกประมาณ 12 มิลลิลิตร และ 6 M กรดไนตริก 1.5 มิลลิลิตร แล้วถ่ายลงในขวดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร เจือจางให้ถึงขีดปริมาตรด้วยน้ำ แล้วบีบเปิดสารละลายตัวอย่างนี้มา 5 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร เติมน้ำ 8 มิลลิลิตร และอุ่นเล็กน้อยประมาณ 3 นาที ตั้งไว้ให้เย็น แล้วเติมสารละลาย 1% ไนโตรโซ-อาร์ (nitroso-R) 1 มิลลิลิตร และ 1 กรัมของโซเดียมอะซิเตต แล้วให้ความร้อนจนเดือดประมาณ 1 นาที ตั้งไว้จนเย็นแล้วเติม 6 M กรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร ทำให้เดือดอีกครั้งประมาณ 1 นาที ตั้งสารไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วถ่ายสารละลายนี้รวมทั้งน้ำล้างบีกเกอร์ลงในขวดปริมาตร ขนาด 50 มิลลิลิตร เจือจางให้ถึงขีดปริมาตรด้วยน้ำ นำสารละลายมาตรฐานของโคบอลต์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนมา 5 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลายเพื่อนำไปวัดการดูดกลืนด้วยอุลตราไวโอเลต-วิสซีเปสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ โดยวิธีเดียวกับของตัวอย่างของสารละลายทั้งสองมาวัดการดูดกลืนที่ 425 นาโนเมตร

การคำนวณหาปริมาณโคบอลต์ โดยใช้สูตรตามกฎของเบียร์ (Beer's law)

$$A = \Sigma bC$$

ให้ A_1 เป็นค่าการดูดกลืนของสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้น C_1

A_2 เป็นค่าการดูดกลืนของสารตัวอย่าง โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนคงที่

$$\text{เพราะฉะนั้น } \frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์ของโคบอลต์ในสารประกอบนั้นได้

3.3 การใช้สารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซีโตนไดโคบอลต์ (II) เพื่อศึกษาเอ็นแอมอาร์ สเปกตรา ของแอลกอฮอล์

3.3.1 เตรียมสารละลาย 10% (ปริมาตร/ปริมาตร) ของ 2-เอทอกซีเอทานอล ใน CDCl_3 ที่มี 1% TMS จำนวน 560 มิลลิลิตร

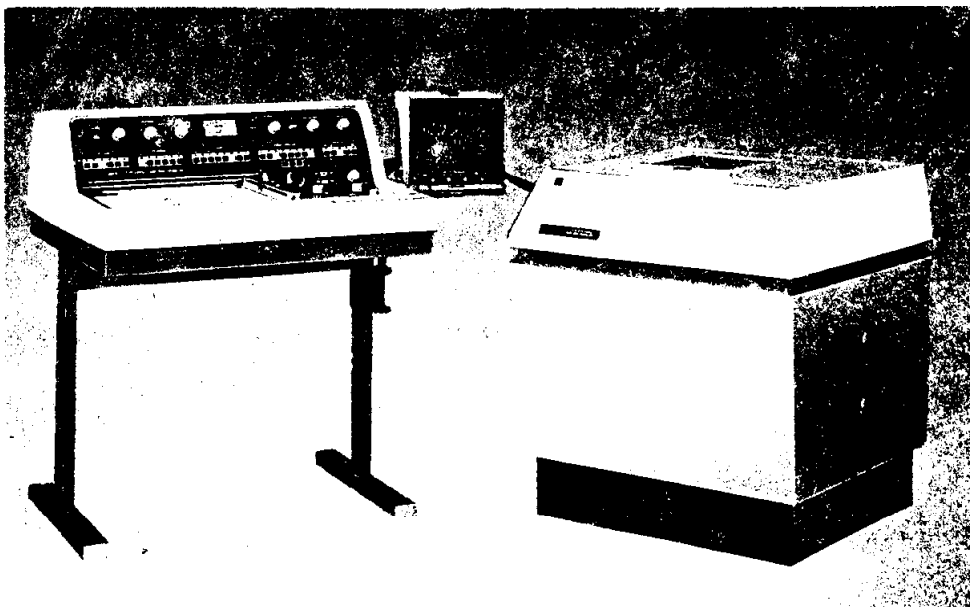
3.3.2 นำ 0.06 M $[\text{Co}(\text{AcAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 6.5 มิลลิลิตร ใส่ลงในหลอดเอ็นแอมอาร์

3.3.3 นำสารละลายในข้อ 3.3.1 มาวัดเอ็นแอมอาร์สเปกตรา

3.3.4 นำสารจากข้อ 3.3.2 มาเจือจางให้เป็น 1 มิลลิลิตร ด้วยสารจาก 3.3.1 อุณหภูมิเล็กน้อยในเครื่องอังน้ำ (ไม่เกิน 50°C) เพื่อให้สารประกอบ Co(II) ละลายได้อย่างสมบูรณ์

3.3.5 นำสารละลายจาก 3.3.4 ไปวัดสเปกตรากับเครื่องเอ็นเอมอาร์สเปกโตรมิเตอร์ (ดูรูป 19.2) และเมื่อวัดแล้วให้นำหลอดเดิมมาเติมสารละลายจาก 3.3.1 ให้มีปริมาตรเป็น 2 เท่า, 3 เท่า และ 4 เท่า ตามลำดับ ในแต่ละครั้งที่เติมให้นำไปวัดเอ็นเอมอาร์สเปกตราก

3.3.6 ทำการเปรียบเทียบสเปกตรากที่วัดได้ทั้งหมด และอธิบายเหตุผล



รูปที่ 19.2 เอ็นเอมอาร์สเปกโตรมิเตอร์

คำถามท้ายบท

- 1) เหตุใดชิฟท์รีเอเจนต์จึงทำให้สัญญาณของเอ็นเอ็มอาร์สเปคตรัมที่ซ้อนกันอยู่ให้แยกห่างจากกันได้
- 2) จงยกตัวอย่างโลหะทรานซิชันที่สามารถนำมาใช้เตรียมชิฟท์รีเอเจนต์ได้มาสัก 3 ชนิด
- 3) จงยกตัวอย่างชิฟท์รีเอเจนต์ที่นิยมใช้มาสัก 2 ชนิด
- 4) จากการทดลองข้างต้น จงหา
 - ก. เปอร์เซ็นต์ของโคบอลต์ในโมเลกุล
 - ข. เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโคบอลต์ที่ได้จากการทดลอง