



การสังเคราะห์ ศึกษาโครงสร้าง ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของเอริเดียม(III)
กับ ลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine และ bis(diphenylphosphino)methane และ
คุณสมบัติในการเป็นสารออกฤทธิ์ยับยั้งเซลล์มะเร็งเต้านม

**Synthesis, Characterization, Photo-physical and Anticancer Properties of
Iridium(III) with 3-Methyl-2-Phenyl Pyridine and
Bis(diphenylphosphino)methane Ligands**

กীরติ กุลวานิชไชยานันท์

Keerati Kullawanichaiyanan

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Science in Chemistry

Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ ศึกษาโครงสร้าง ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของ เออร์เดียม(III) กับ ลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine และ bis(diphenylphosphino)methane และคุณสมบัติในการเป็นสารออกฤทธิ์ยับยั้งเซลล์มะเร็งเต้านม

ผู้เขียน นายกิริติ กุลวานิชไชยนันท์

สาขาวิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรารักษ์ หลีสกุล)

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ลักขมี วิทยา)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรารักษ์ หลีสกุล)

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุไรวรรณ ศิริมหาชัย)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุไรวรรณ ศิริมหาชัย)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวนิต ทรายทอง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้ารุ่งสว่าง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคล
ที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นรารักษ์ หลีสกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายกิริติ กุลวานิชไชยนันท์)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายกীরติ กุลวานิชไชยนันท)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ ศึกษาโครงสร้าง ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของ เอริเดียม(III) กับ ลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine และ bis(diphenylphosphino)methane และคุณสมบัติในการเป็นสารออกฤทธิ์ ยับยั้งเซลล์มะเร็งเต้านม
ผู้เขียน	นายกิริติ กุลวานิชไชยนันท์
สาขาวิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2561

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ เมื่อ 3m-ppy คือ 3-methyl-2-phenyl pyridine และ เมื่อ dppm คือ bis(diphenylphosphino)methane สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการแทนที่ ไดมอร์ การสังเคราะห์ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ด้วยลิแกนด์ dppm ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน โดยศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบไดเมอร์ตั้งต้น $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และศึกษาด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FTIR ESI-MS และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H และ N พบว่าสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างตามที่คาดหวังไว้ เมื่อศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่า เกิดพีคของ Ir(III)/Ir(IV) จากปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible oxidation peak) ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.55 V ขณะที่ช่วงศักย์ไฟฟ้าลบเกิดปฏิกิริยรีดักชันแบบผันกลับไม่ได้ จากส่วนของลิแกนด์ (irreversible reduction peak) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -2.25 V ในตัวทำละลายอะซิโตไนโตรล์ การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FTIR ESI-MS Elemental analysis และ Single crystal X-ray diffraction พบว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นแบบออกตะฮีดรอลทรงบิดเบี้ยว (distorted octahedral) จากเทคนิคโวลแทมเมตรี พบพีคของ Ir(III)/Ir(IV) ที่ +1.2 V ของโลหะอะตอมกลาง การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง (absorption spectroscopy) และเทคนิคการเปล่งแสง (Luminescence spectroscopy) พบว่าแถบการดูดกลืนแสงปรากฏในช่วงประมาณ 280-450 นาโนเมตร และเปล่งแสง ที่ความยาวคลื่นสูงสุดเท่ากับ (λ_{max}) 500 นาโนเมตร เมื่อศึกษาสมบัติในการเป็นตัวตรวจวัดโลหะไอออนในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์ (DMSO) พบว่าสามารถตรวจวัด Hg^{2+} Fe^{3+} และ Cu^{2+} ได้จากปฏิกิริยาการระงับ (quenching reaction) โดยความเข้มในการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ลดลง และเมื่อเปรียบเทียบกันระหว่าง Hg^{2+} Fe^{3+} และ Cu^{2+} ที่ความเข้มข้นเดียวกัน

(6)

(1.0×10^{-5} M) พบว่า Fe^{3+} เกิดการระงับการเปล่งแสงของสารดีที่สุด นอกจากนี้สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ มีความสามารถในการเป็นสารออกฤทธิ์ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านม MCF-7 MDA-MB-231 และ HCC1937 ให้ค่า IC_{50} เท่ากับ 1.3 ± 0.1 , 0.8 ± 0.1 และ 0.9 ± 0.1 μM ตามลำดับ

Thesis Title	Synthesis, Characterization, Photo-physical and Anticancer Properties of Iridium(III) with 3-Methyl-2-Phenyl Pyridine and Bis(diphenylphosphino)methane Ligands
Author	Mr.Keerati Kullawanichaiyanan
Major Program	Chemistry
Academic Year	2018

ABSTRACT

The $\text{Ir}(3\text{ m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ complex in which 3m-ppy is 3 - methyl-2 - phenyl pyridine and dppm is bis(diphenylphosphino)methane, was prepared from the reaction between dimeric complex of $\text{Ir}_2(3\text{ m-ppy})_4\text{Cl}_2$ and dppm ligand in dichloromethane. The structure of the dimer precursor $\text{Ir}_2(3\text{ m-ppy})_4\text{Cl}_2$ was characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, ESI-MS, and Elemental analysis. It was found that the dimer precursor $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ was in accordance with the expected structure. The electrochemical property was investigated by cyclic voltammetry (CV) which indicated an irreversible oxidation peak of Ir(III)/Ir(IV) at +1.55 V, while an irreversible reduction peak of ligand moiety was recognized at the peak maxima of -2.25 V in acetonitrile. The structure of $\text{Ir}(3\text{ m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ complex was investigated by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, ESI-MS, elemental analysis, and single crystal X-ray diffraction technique. It was found that the synthesized substance was a distorted octahedral geometry. The electrochemical property was able to monitor irreversible peak of Ir(III)/Ir(IV) at +1.2 V. The photophysical properties were investigated by UV-Vis absorption and luminescence spectroscopic techniques. The absorption band was observed in the range of 280-450 nm and emission band at the maximum wavelength (λ_{max}) = 500 nm. The quenching reaction of $\text{Ir}(3\text{ m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ complex was studied for metal ion detection when Hg^{2+} , Fe^{3+} , and Cu^{2+} were added in DMSO solution, the emission intensity decreased at the same concentration of metal ions (1×10^{-5} M), the presence of Fe^{3+} showed the highest inhibition of emission intensity. In addition, $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ complex also exhibited the growth inhibition of breast cancer cells; MCF-7, MDA-MB-231, and HCC1937 with the IC_{50} of 1.3 ± 0.1 , 0.8 ± 0.1 , and 0.9 ± 0.1 , μM respectively.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เพราะได้รับความกรุณาความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน และจากหลากหลายหน่วยงาน ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.นรารักษ์ หลีสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ตลอดจนชี้แนะแนวทางอันเป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ และตรวจทาน แก้ไขวิทยานิพนธ์จนทำให้วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.เสาวนิต ทราชทอง สำหรับข้อมูลจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค Single crystal XRD ทั้งหมดรวมถึงให้คำปรึกษา ความรู้ที่เป็นประโยชน์ต่อการรายงานผลในวิทยานิพนธ์เรื่องนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อุไรวรรณ ศิริมหาชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา ความรู้ และสารตั้งต้น $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ สำหรับการทำงานวิจัยอันเป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์เรื่องนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ลักขมี วิทยา ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับการแก้ไขปรับปรุง ให้คำแนะนำในการแก้ไขวิทยานิพนธ์เรื่องนี้อย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ Prof.Valeria Guzsvany, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, สำหรับการให้โอกาสในการไปทำการทดลองยัง University of Novi Sad และข้อมูลจากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี โดยใช้เทคนิควัชวลิตาโวลแทมเมตรีและเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อดิศร รัตนพันธ์ และคุณธิดารัตน์ หนูแก้ว คณะเภสัชศาสตร์ ภาควิชาเภสัชเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับความอนุเคราะห์ในการศึกษาฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็ง

ขอขอบพระคุณ Prof.Takumi Konno, Graduate School of Science Department of Chemistry, Osaka University, ประเทศญี่ปุ่น สำหรับข้อมูลการวัดควอนตัมยิลด์ ข้อมูลสำหรับการวัดแมสสเปกโทรสโกปี และการให้โอกาสในการเข้าร่วม Sakura program และการเดินทางไปนำเสนอผลงานที่ Graduate School of Science Department of Chemistry, Osaka University, ประเทศญี่ปุ่น

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับทุนอุดหนุนวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี สำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่ อุปกรณ์ และสารเคมีในการทำวิทยานิพนธ์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ทุกท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือ และให้คำแนะนำในด้านเอกสาร ต่าง ๆ

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ภาควิชาเภสัชเคมี คณะเภสัช มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่ และอุปกรณ์

ขอขอบพระคุณ Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, ประเทศเซอร์เบีย สำหรับสถานที่ และอุปกรณ์ในการทำวิจัยในส่วนของการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

ขอขอบพระคุณ คุณเอกพงษ์ คล้ายมณี สำหรับความช่วยเหลือในการศึกษาฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็ง และพี่ ๆ น้อง ๆ เพื่อน ๆ ห้องแล็บ Ch.214 ทุกคน ที่ช่วยเหลือให้คำปรึกษาแนะนำต่าง ๆ และคอยเป็นกำลังใจให้ตลอดมา

สุดท้ายนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ คุณปู่เทพ กุลวานิชไชยนันท์ คุณย่าสง่า กุลวานิชไชยนันท์ คุณพ่อสุทธิพงษ์ กุลวานิชไชยนันท์ คุณแม่ดวงใจ แซ่เหลี่ยน และครอบครัว สำหรับกำลังใจ และการสนับสนุนการศึกษา ตลอดจนการให้คำปรึกษาในทุก ๆ เรื่อง ตลอดมา จนจบการศึกษา

กิริติ กุลวานิชไชยนันท์

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	(12)
สารบัญรูป	(14)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(19)
นิยามคำสำคัญ และทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	(20)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำ	1
1.2 การตรวจสอบเอกสาร	4
1.3 วัตถุประสงค์	13
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	
2.1 สารเคมีและเครื่องมือในการวิจัย	14
2.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	15
2.3 การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ด้วยเทคนิคต่าง ๆ	16
2.4 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง	18
2.5 การศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของสาร ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	21
2.6 การศึกษาการเป็นสารที่มีฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโต ของมะเร็งเต้านม	23
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์เอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	
3.1.1 การยืนยันโครงสร้างเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	27
3.1.2 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	34
3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	
3.2.1 การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน เอริเดียม $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	38

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.2 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อน เออร์เดียม $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	57
3.3 การศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของเออร์เดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	76
3.4 การศึกษาการเป็นสารที่มีฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโต ของมะเร็งเต้านมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	88
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	91
บรรณานุกรม	92
ภาคผนวก	97
ประวัติผู้เขียน	125

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้าที่
1.1	สมบัติทั่วไปของเอริเดียม	4
3.1	ผลการทดสอบการละลายของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ในตัวทำละลายอินทรีย์ การทดสอบใช้เอริเดียมไดเมอร์ 1 มิลลิกรัม ในตัวทำละลาย 2.0 มิลลิลิตร	26
3.2	ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ในตัวทำละลาย ($\text{DMSO-}d_6$)	28
3.3	ข้อมูลสเปกตรัมการสั่นของพันธะที่สำคัญของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	30
3.4	ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H และ N ของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	34
3.5	ผลการทดสอบการละลายของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายอินทรีย์ การทดสอบใช้ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ 1 มิลลิกรัม ในตัวทำละลาย 2.0 มิลลิลิตร	37
3.6	ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลาย ($\text{DMSO-}d_6$)	39
3.7	ข้อมูลสเปกตรัมการสั่นของพันธะที่สำคัญของ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	42
3.8	ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H และ N ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	46
3.9	ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	54
3.10	ความยาวพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมในโมเลกุลผลึกเดี่ยวของ สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	55
3.11	มุมพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมในโมเลกุลของสาร ประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	55
3.12	Hydrogen bond and C-H--- π interactions of the complex (\AA and $^\circ$). Cg3: N1-C7-C8-C9-C10-C11-C12; Cg4: N2-C19-C20-C21-C22-C23; Cg5: C1-C2-C3-C4-C5-C6	56
3.13	ข้อมูลศักย์ไฟฟ้าของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ภายใต้แก๊ส ไนโตรเจน โดยศึกษาในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ (CH_3CN) และ ตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ โซเดียมเปอร์คลอเรต sodium perchlorate (NaClO_4) ที่ความเข้มข้น 0.1 M กับ โดยใช้ glassy carbon เป็นอิเล็กโทรด	76

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้าที่
3.14	แสดงค่า IC ₅₀ ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy) ₂ (dppm)Cl และ cisplatin บนเซลล์มะเร็งเต้านมของมนุษย์ cancer MCF-7, MDA-MB-231 และ HCC1937 cells ที่อุณหภูมิ 37 °C ใน 5% CO ₂ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง	89
ภาคผนวก		
ตาราง ก-1	Torsion angles [°]	97
ตาราง ก-2	ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å)	101
ตาราง ก-3	มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å)	105
ตาราง ก-4	Anisotropic displacement parameters (Å ² x 10 ³)for Ir(3m-ppy) ₂ (dppm)Cl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$	112
ตาราง ก-5	Hydrogen coordinates (x 10 ⁴) and isotropic displacement parameters (Å ² x 10 ³)	115

สารบัญรูป

รูปที่		หน้าที่
1	แผนภาพของ Jablonski diagram	(21)
2	ความเข้มของการเรืองแสงหรือการเปล่งแสง (Luminescence) ลดลง	(21)
3	ลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine	3
4	ลิแกนด์ bis(diphenylphosphino)methane	3
5	สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	3
6	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(\text{mpp})_3$	5
7	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของ ppy_2Irq	6
8	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$	7
9	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{ppy})_3$	7
10	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน $\text{IrQ}(\text{ppy})_2$	8
11	สารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}^{\wedge}\text{C})$ ($1'$) และ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CF}^{\wedge}\text{C})$ (1)	9
12	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{TBT})_2(\text{pic})$	9
13	สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{cdpz})]\text{PF}_6$ (1) และ $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{cdpz})]\text{PF}_6$ (2)	10
14	สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6$ (1) และ $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6$ (2)	11
15	สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม cationic heteroleptic $\text{Ir}(\text{III})$ complex	12
16	เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น TU-1950 model	19
17	เครื่อง luminescence spectrometer รุ่น LS-55	19
18	แสดงขั้วอิเล็กโทรดเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้ง 3 ชนิด	21
19	โวลแทมโมแกรมของไซคลิกโวลแทมเมตรี	22
20	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	25
21	ตำแหน่งโปรตอนของโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	27
22	สเปกตรัม ^1H NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลออกไซด์ ($\text{DMSO}-d_6$) (300 MHz)	29
23	FT-IR สเปกตรัม ของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	31
24	กลไกการแตกของ chlorobridging ออกเหลือกึ่งหนึ่งก่อนการตรวจวัด	32
25	ESI-MS ของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	33

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้าที่
26	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน	35
27	การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	36
28	ตำแหน่งโปรตอนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	38
29	สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์ (DMSO- d_6) (300 MHz)	41
30	FT-IR สเปกตรัม ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	43
31	สมการการแทนที่ของ H^+ 1 โปรตอน	44
32	ESI-MS ของ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	45
33	โครงสร้างของผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	48
34	มุมระหว่างระนาบ [Ir1-C1-N1] และ [Ir1-N2-C13]	50
35	แรงยึดเหนี่ยวภายใน โมเลกุล intramolecular $\pi\cdots\pi$ interactions ระหว่าง วงฟีนิล (ละเว้นอะตอม H)	51
36	แรงยึดเหนี่ยวภายใน โมเลกุล (intramolecular) และ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (intermolecular) โดย $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions	52
37	ภาพ 1 มิติของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (intermolecular interaction) โดย $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ interactions	53
38	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ความเข้มข้น 1.1×10^{-4} M ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์	57
39	แผนภาพพลังงานการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) และ ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence)	58
40	สเปกตรัมการเปล่งของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์ (DMSO) ความยาวคลื่น กระตุ้น 340 นาโนเมตร	59
41	สเปกตรัมการเปล่งของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์ (DMSO) ความยาวคลื่นกระตุ้น 330 - 380 นาโนเมตร	60

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้าที่
42	การเปรียบเทียบการกระตุ้น การดูดกลืนแสง การเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์	61
43	สเปกตร้าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ และ coumarin 6	62
44	สเปกตร้าการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ และ coumarin 6	63
45	การระงับการเปล่งแสง (Quenching reaction) เมื่อเติม Hg^{2+} (2.5×10^{-5} M ถึง 2.5×10^{-4} M) ในตัวทำละลาย DMSO	65
46	การระงับการเปล่งแสง (Quenching reaction) เมื่อเติม Fe^{3+} (1.0×10^{-5} M ถึง 2.5×10^{-4} M) ในตัวทำละลาย DMSO	66
47	การระงับการเปล่งแสง (Quenching reaction) เมื่อเติม Cu^{2+} (1.0×10^{-6} M ถึง 4.0×10^{-4} M) ในตัวทำละลาย DMSO	67
48	กราฟแท่งแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ กับ โลหะต่างๆ (1.0×10^{-5} M) ในตัวทำละลาย ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO)	68
49	สเปกตร้าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ หลังเติมความเข้มข้นต่าง ๆ ของโลหะ Fe^{3+} , Hg^{2+} และ Cu^{2+}	69
50	การวิเคราะห์สเปกตร้าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ หลังจากการลบการดูดกลืนแสงของ Fe^{3+} ที่มีความเข้มข้นที่แน่นอน รูปด้านในคือการขยายในแถบการดูดกลืนแสงที่ 430-520 นาโนเมตร	70
51	พล็อต Stern-Volmer ของ quenching reaction ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ หลังเติมความเข้มข้นต่าง ๆ ของโลหะ Fe^{3+} , Hg^{2+} และ Cu^{2+}	73
52	พล็อต Stern-Volmer ของ quenching reaction ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ กับ Fe^{3+} ในสารละลาย DMSO ข้อมูลที่ได้จากการทำ correction IFE (circle plot) และข้อมูลดิบจากการทดลอง (square plot) และข้อมูลจากการใช้ long pass filter (triangular plot)	74

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้าที่
53	พล็อต Benesi-Hildebrand จากข้อมูล fluorescence titration ของ Fe^{3+}	75
54	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN) เส้นประคือ baseline และเส้นทึบคือ เออริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ เมื่อสแกนครั้งเดียว	77
55	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN) ของเออริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ (ตรวจวัด 30 ครั้ง)	78
56	พิกอกซิเดชันไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้เทคนิค square wave voltammetric (SWV) กับ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN) ของเออริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	79
57	พีรีรีดักชันไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้เทคนิค square wave voltammetric (SWV) กับ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN) ของเออริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$	80
58	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยใช้อิเล็กโทรดเป็น boron doped diamond ใน 0.1 M NaClO_4 เส้นประคืออะซีโตไนไตรล์ (ACN) และเส้นทึบคือ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$	82
59	โวลแทมโมแกรมด้วยเทคนิค SWV ในช่วงออกซิเดชันของ baseline (เส้นประ) และ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ (เส้นทึบ) กับ boron doped diamond 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN)	83
60	โวลแทมโมแกรมด้วยเทคนิค SWV ในช่วงรีดักชันของ baseline (เส้นประ) และ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ (เส้นทึบ) กับ boron doped diamond 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN)	84
61	โวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ กับ boron doped diamond 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN) ที่ scan rate เท่ากับ 50, 100, 200, 300, 500 และ 1000 mVs^{-1}	85

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
62	การพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน กระแสสูงสุด(intensity of peak current) เมื่อใช้ scan rate (A) และ รากที่สองของศักย์ไฟฟ้า scan rate (B) ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy) ₂ (dppm)Cl	86
63	การพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของศักย์ไฟฟ้ารีดักชันกับ กระแสสูงสุด (intensity of peak current) เมื่อใช้ scan rate (A) และ รากที่สองของศักย์ไฟฟ้า scan rate (B) ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy) ₂ (dppm)Cl	87
64	ฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านมของ สารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy) ₂ (dppm)Cl กับ เซลล์ MCF-7, MDA-MB-231 และ HCC1937 cells โดยใช้ MTT assay ในการทดสอบ เซลล์ที่ใช้ได้รับการ บ่มเพาะกับความเข้มข้นต่าง ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy) ₂ (dppm)Cl ที่ 37 °C ใน 5% CO ₂ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แต่ละผลลัพธ์ชี้ให้เห็นถึง เปอร์เซ็นต์ของ cell viability ค่าเฉลี่ย (mean values) ± ความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (standard error) ที่ได้จากการทดลอง 4 ครั้ง	90

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

dppm	=	Bis(diphenylphosphino)methane
3m-ppy	=	3-methyl-2-phenyl pyridine
Å	=	หน่วยอังสตรอม
°	=	องศา
δ	=	chemical shift
Φ	=	ควอนตัมยิลด์
mV/s	=	มิลลิโวลต์ต่อวินาที
V	=	โวลต์
mmol	=	มิลลิโมล
A.R. grade	=	Analytical reagent grade
λ	=	ความยาวคลื่น
ε	=	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (molar extinction coefficient, M ⁻¹ cm ⁻¹)
nm	=	นาโนเมตร

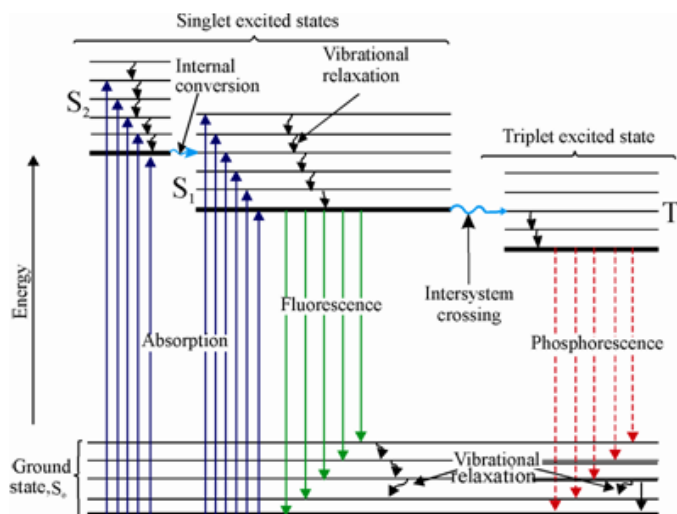
นิยามคำสำคัญ และทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

โลหะหนัก

โลหะหนัก คือ ธาตุที่มีมวลมากกว่าน้ำ 5 เท่า หรือ มีความหนาแน่นมากกว่า 5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยส่วนใหญ่โลหะหนักจะอยู่ในกลุ่มธาตุ Transition metals ซึ่งจัดว่าเป็นกลุ่มธาตุที่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต มีความเสถียร ไม่สลายตัวในกระบวนการทางธรรมชาติ และสามารถสะสมอยู่ในอากาศ ดินและแหล่งน้ำรวมถึงสะสมอยู่ในสิ่งมีชีวิต ซึ่งโลหะบางชนิดก็มีประโยชน์ต่อร่างกาย เช่น เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn), สังกะสี (Zn) และ บิสมัท (Bi) เป็นต้น โดยเฉพาะเหล็ก (Fe) เป็นธาตุสำคัญในฮีโมโกลบินของเลือด แต่โลหะบางชนิดหากร่างกายได้รับในปริมาณที่มากเกินไปจะมีความเป็นพิษต่อร่างกาย เช่น เหล็ก (Fe) ปรอท (Hg) ตะกั่ว (Pb) ทองแดง (Cu) และ แคดเมียม (Cd) เป็นต้น โลหะเหล่านี้มีความคงตัว สามารถสะสมได้ในแหล่งน้ำ

การเรืองแสงหรือการเปล่งแสง (Luminescence)

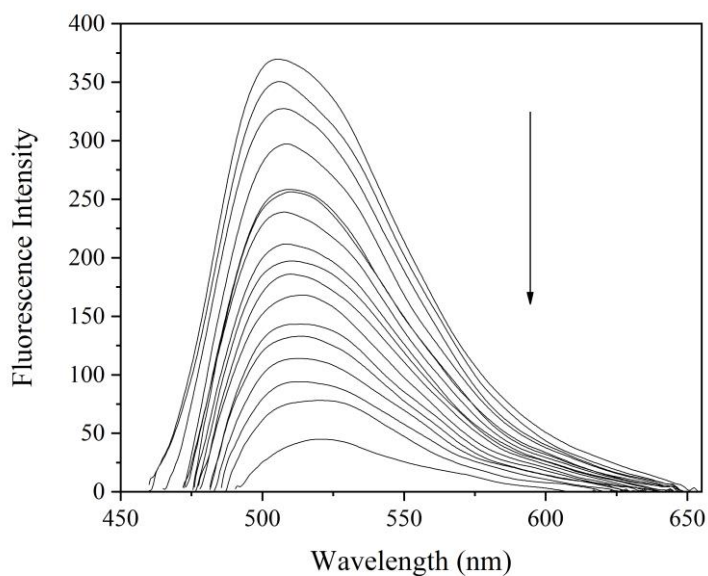
การเรืองแสงหรือการเปล่งแสง (Luminescence) คือ การกระตุ้นด้วยแสงหรือพลังงาน (พลังงานที่ไม่ใช่ความร้อน) ทำให้เกิดการปลดปล่อยแสงออกจากสารผ่านปฏิกิริยาเคมีหรือรังสีไอออไนซ์ (ionizing radiation) เช่น รังสีเอกซ์ การเรืองแสงหรือการเปล่งแสง (Luminescence) สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ fluorescence และ phosphorescence สำหรับ fluorescence คือ เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานที่สภาวะการกระตุ้นเป็นแบบ singlet ทำให้สารปลดปล่อยแสงหรือคายพลังงานออกมาทันทีภายในเวลา 10^{-8} วินาที เพราะที่สภาวะนี้ไม่ค่อยมีความเสถียร ส่วน phosphorescence คือ เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานที่สภาวะการกระตุ้นเป็นแบบ triplet ทำให้สารปลดปล่อยแสงหรือคายพลังงานหลังจากที่ได้รับการกระตุ้นแล้วนานกว่า 10^{-8} วินาที ซึ่งการคายพลังงานนี้เกิดช้ากว่า ดังนั้นสามารถมองเห็นได้ด้วยตาและมีความเสถียรมากกว่า เหตุการณ์นี้เรียกว่า after glow หรือ lag โดยอธิบายตามแผนภาพของ Jablonski diagram แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 แผนภาพของ Jablonski diagram (<http://www.quora.com/What-is-the-Jablonski-diagram>)

ปฏิกิริยาการระงับ (Quenching reaction)

ปฏิกิริยาการระงับ (Quenching reaction) คือ เป็นการลดความเข้มของการเรืองแสงหรือการเปล่งแสง (Luminescence) ของสาร โดยเกิดขึ้นเมื่อ analyte ทำปฏิกิริยากับ fluorescent reagent ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาการระงับ (Quenching reaction) ใช้สำหรับการหาปริมาณของไอออนลบ (anions) การเกิดปฏิกิริยาการระงับ (Quenching reaction) ขึ้นอยู่กับความดัน และอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ความเข้มของการเรืองแสงหรือการเปล่งแสง (Luminescence) ลดลง

ทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base

ทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base เป็นทฤษฎีที่บอกความเสถียรเชิงเปรียบเทียบของสารประกอบเชิงซ้อน (relative stability of complex) Soft and hard bases กล่าวคือ Soft Lewis base โมเลกุลมีขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้เกิดขึ้นได้ง่าย หรือมีอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนคู่ มีประจุลบต่ำ มีค่า EN ต่ำ เช่น I^- , H^- , R^- , R_2S , RSH เป็นต้น Hard Lewis base โมเลกุลมีขนาดเล็ก เกิดขึ้นได้ยาก อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนคู่ มีประจุลบสูง มีค่า EN สูง เช่น H_2O , F^- , OH^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cl^- เป็นต้น Borderline base มีคุณสมบัติกึ่งกลางระหว่าง soft และ hard base เช่น C_5H_5N , $C_6H_5NH_2$, SO_3^{2-} , Br^- , N_2 , NO^- เป็นต้น Soft and hard acids กล่าวคือ Soft Lewis acid โมเลกุลที่มีไอออนเป็นที่รับคู่อิเล็กตรอน สามารถเกิดขึ้นได้ง่าย มีประจุบวกหรือเป็นศูนย์ เช่น Au^+ , Hg^{2+} , Tl^+ , Cu^+ , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ เป็นต้น Hard Lewis acid โมเลกุลมีไอออนเป็นที่รับคู่อิเล็กตรอน สามารถเกิดขึ้นได้ยาก มีประจุสูง เช่น Be^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , K^+ เป็นต้น Borderline acid มีคุณสมบัติเป็นกึ่งกลางระหว่าง soft และ hard acid เช่น Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} เป็นต้น สรุปได้ว่า การได้ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรมากขึ้นนั้น ขึ้นอยู่กับการจับหรือการรวมตัวกันของสาร คือ hard acid จะชอบจับหรือรวมตัวกับ hard base ส่วนที่เป็น soft acid จะชอบจับหรือรวมตัวกับ soft base

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

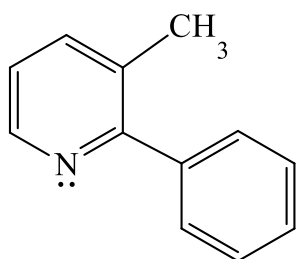
ปัจจุบันปัญหามลพิษจากโรงงานอุตสาหกรรมหรือพฤติกรรมการใช้ชีวิตประจำวันของมนุษย์ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมมากขึ้นจากการปล่อยโลหะหนัก สารเคมีที่เป็นอันตราย น้ำทิ้ง และขยะมูลฝอยจากแหล่งชุมชนส่งผลกระทบต่อสัตว์น้ำ และพืชน้ำ โดยเฉพาะการปนเปื้อนของโลหะหนัก ทำให้เกิดโรคร้ายแรง เช่น โรคมินามาตะ เกิดจากการได้รับการปนเปื้อนสารปรอท โรคอิไต-อิไต เกิดจากการได้รับสารแคดเมียมในอาหาร เป็นต้น

โลหะบางชนิดแม้จะเป็นประโยชน์ต่อร่างกาย แต่หากร่างกายได้รับปริมาณสูงเกินกว่าเกณฑ์มาตรฐานที่ World Health Organization (WHO) กำหนดก็จะเป็นอันตรายมาก เช่น เหล็ก (Iron) 0.3 mg/L แมงกานีส (Manganese) 0.3 mg/L ทองแดง (Copper) 2.0 mg/L สังกะสี (Zinc) 3.0 mg/L ปรอท (Inorganic mercury) 0.001 mg/L ตะกั่ว (Lead) 0.01 mg/L สารหนู (Arsenic) 0.01 mg/L ซีลีเนียม (Selenium) 0.01 mg/L โครเมียม (Chromium) 0.05 mg/L แคดเมียม (Cadmium) 0.003 mg/L และ แบเรียม (Barium) 0.7 mg/L เป็นต้น (www.lenntech.com)

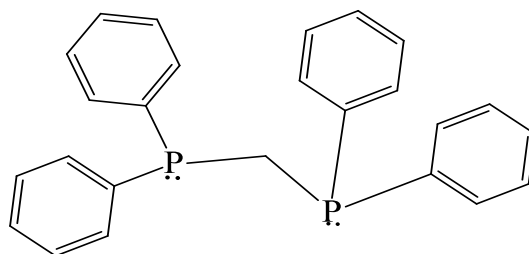
การพัฒนา chemosensor สำหรับการเป็นตัวตรวจวัดโลหะหนักที่เป็นพิษได้รับความน่าสนใจอย่างมาก และมีการพัฒนาการวิเคราะห์การตรวจวัดโลหะหนักด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น spectroscopy, separation และ electroanalysis รวมไปถึงการพัฒนาการตรวจวัดโดยใช้การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ซึ่งมีความนิยมมากขึ้น เพราะสามารถประเมินได้ทั้งข้อมูลในเชิงปริมาณ และเชิงคุณภาพโดยไม่ต้องใช้เครื่องมือในการตรวจวัด ข้อดีของการใช้ chemosensor สำหรับการเป็นตัวตรวจวัดโลหะหนัก คือ ง่าย รวดเร็ว ต้นทุนต่ำ และในการตรวจวัดโลหะหนักด้วยเทคนิค Luminescence sensors แบ่งเป็น 3 ชนิดด้วยกัน คือ การระงับสัญญาณการเปล่งแสงลูมิเนสเซนส์ (luminescence quenching), การเพิ่มสัญญาณการเปล่งแสงลูมิเนสเซนส์ (luminescence enhancement) และ การเปลี่ยนตำแหน่งสัญญาณการเปล่งแสงลูมิเนสเซนส์ ในกลุ่มงานวิจัยเดียวกันก่อนหน้านี้ (Ko, C. N. *et al.*, 2017) ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม(III) โดยใช้ลิแกนด์ 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline และ 2-(4-ethylphenyl)quinolone ที่มีคุณสมบัติในการเปล่งแสง และคุณสมบัติในการตรวจวัดโลหะหนัก โดยวิธีการระงับการเปล่งแสง (quenching) ของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม เมื่อเติมโลหะหนัก ทองแดง (Cu^{2+}) และ เหล็ก (Fe^{3+}) ผลปรากฏว่า ความเข้มในการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียมลดลง นอกจากนี้ยังสามารถตรวจวัด ชัลไฟด์ในสิ่งมีชีวิตได้อีกด้วย

โดยงานวิจัยต่อมาได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม Ir(TBT)₂(acac) โดยใช้ลิแกนด์ 2-thiophen-2-yl-benzothiazole (TBTH) (Yan, F. *et al.*, 2012) สามารถตรวจวัดโลหะปรอท (Hg²⁺) ได้ด้วยการมองเห็นด้วยตาเปล่า โดยการเติมปรอทลงในสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียมชนิดนี้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีแดงเป็นสีส้ม จากงานวิจัยต่อมา(Lu, F. N. *et al.*, 2013) ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม(III) กับลิแกนด์ bipyridine (bpy) สามารถตรวจวัดทองแดง (Cu²⁺) ในน้ำได้ โดยผ่านปฏิกิริยาการระงับการเปล่งแสง (quenching)

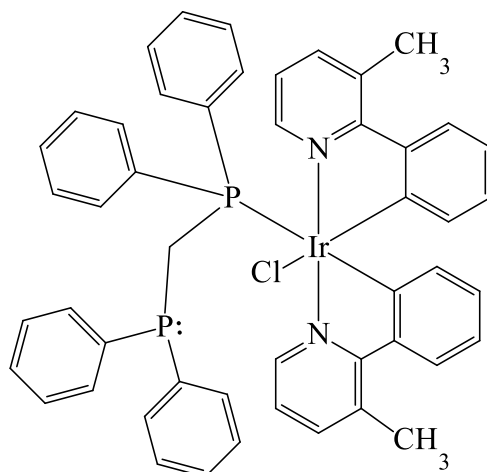
ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้สนใจศึกษาความสามารถในการตรวจวัดโลหะหนักของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเอริเดียม(III) รวมถึงการศึกษาความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็ง จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Zhang, C. *et al.*, 2017) ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ir(ppy)₂(FBPIP)]PF₆ ที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งกระเพาะอาหารของมนุษย์ SGC-7901 PC-12 SiHa HepG2 BEL-7402 A549 HeLa และ normal LO2 โดยใช้วิธี MTT method พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนนี้สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็ง SGC-7901 ได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์ที่กล่าวมาข้างต้น โดยมีค่า IC₅₀ เท่ากับ 6.1±0.6 μM ซึ่งน้อยกว่าค่า IC₅₀ ของ Cisplatin ที่สามารถยับยั้งเซลล์มะเร็ง SGC-7901 ในงานวิจัยต่อมา (Zhang, W.Y. *et al.*, 2018) ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ir(ppy)₂(ipbc)](PF₆) (1), [Ir(bzq)₂(ipbc)](PF₆) (2) และ [Ir(piq)₂(ipbc)](PF₆) (3) โดยใช้วิธี MTT method พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดนี้สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งตับ BEL-7402 SGC-7901 Eca-109 A549 HeLa และ HepG2 โดยสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามนี้สามารถยับยั้งเซลล์มะเร็งตับ BEL-7402 ได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์ข้างต้นที่ได้กล่าวมา มีค่า IC₅₀ เท่ากับ 5.5 ± 0.8, 7.3 ± 1.3 และ 11.5 ± 1.6 μM ตามลำดับ สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดนี้ มีแนวโน้มที่สามารถพัฒนาเป็นยายับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็ง การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม(III) ที่มีโครงสร้างลักษณะเดียวกัน แต่มีการเปลี่ยนลิแกนด์ แต่ยังคงอยู่ในกลุ่มของ pyridine โดยใช้ลิแกนด์ 2 ชนิด ได้แก่ 3-methyl-2-phenyl pyridine (3m-ppy) และ bis(diphenylphosphino)methane (dppm) แสดงดังรูปที่ 3 และ รูปที่ 4 ตามลำดับ โดยได้ออกแบบโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม(III) ให้ลิแกนด์ dppm เข้าจับในรูปแบบของ monodentate เพื่อให้ตำแหน่งของอะตอมอิสระ (ฟอสฟอรัสอะตอม) ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลืออยู่ 1 คู่ สามารถเกิดพันธะกับโลหะชนิดอื่นได้ (รูปที่ 5) ตามทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base ดังนั้น ฟอสฟอรัสซึ่งเป็น soft-base จะสามารถจับกับโลหะหนัก Hg²⁺ และ Cu²⁺ ที่เป็น soft-acid ได้ดีกว่าส่วน Fe³⁺ ที่เป็น hard acid



รูปที่ 3 3-methyl-2-phenyl pyridine



รูปที่ 4 bis(diphenylphosphino)methane



รูปที่ 5 Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl

1.2 การตรวจสอบเอกสาร

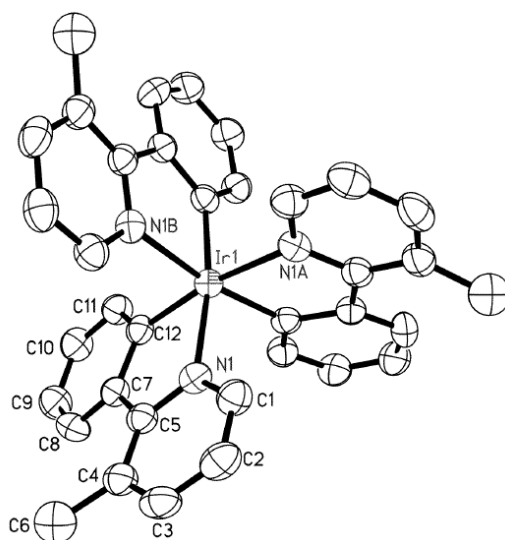
เอริเดียม(III) ได้รับความนิยมนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัด (Sensor) โลหะหนัก (Mei, Q. B. *et al.*, 2015) ตารางที่ 1.1 แสดงคุณสมบัติทั่วไป และสมบัติทางกายภาพของโลหะเอริเดียม (www.th.wikipedia.org/wiki/อิริเดียม)

ตารางที่ 1.1 สมบัติทั่วไปและสมบัติทางกายภาพของเอริเดียม

สมบัติโดยทั่วไป/สมบัติทางกายภาพ	คุณลักษณะ
ชื่อ	เอริเดียม
สัญลักษณ์ทางเคมี	Ir
อนุกรมเคมี	โลหะทรานซิชัน
หมู่, คาบ, บล็อก	9, 6, d
ลักษณะทางกายภาพ	สีขาวเงิน
เลขอะตอม	77
มวลอะตอม	192.217 กรัม/โมล
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
อิเล็กตรอนต่อระดับพลังงาน	2, 8, 18, 32, 15, 2
สถานะ	ของแข็ง
จุดเดือด	4701 เคลวิน (4428 องศาเซลเซียส)
จุดหลอมเหลว	2719 เคลวิน (2446 องศาเซลเซียส)
ความร้อนของการหลอมเหลว	41.12 กิโลจูล/โมล
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	231.8 กิโลจูล/โมล

1.2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jung, S. O และคณะ (2003) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนไอริเดียม Ir(mpp)_3 ($\text{mpp} = n\text{-methyl-2-phenylpyridine}$) ซึ่งไอริเดียมเป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งมีความน่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติในการเปล่งแสงที่ยาวนาน สำหรับตัวอย่างในกลุ่ม d-block สารประกอบของโลหะหนักที่สามารถจับกับอนุพันธ์ ppy (2-phenylpyridine) เช่น Ir(III) และ Pt(II) แสดงประสิทธิภาพของ electrophosphorescent ใน organic light-emitting diodes (OLED) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณสมบัติ luminescent ของสารประกอบเชิงซ้อนไอริเดียม โดยมี ($\text{mpp} = n\text{-methyl-2-phenylpyridine}$) mpp เป็นลิแกนด์ โดยการคำนวณด้วยเทคนิค DFT Calculation และการศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค single-crystal X-ray diffraction แสดงดังรูปที่ 6

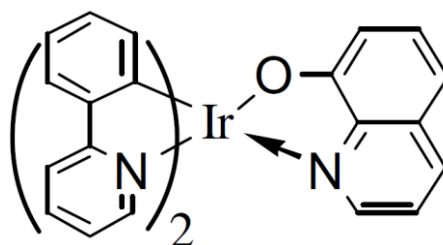


รูปที่ 6 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนไอริเดียม Ir(mpp)_3

Ho, M. L และคณะ (2006) ได้ทำการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $[(\text{pdpz})_2\text{Ir}(\text{azppz})]$ (1) $[(\text{pdpz})_2\text{Ir}(\text{dappz})]$ (2) และ $[\text{Ph}_2\text{B}(\text{azppz})]$ (3) ที่มี ไอริเดียมเป็นอะตอมกลาง โดยมีลิแกนด์เป็น 1-aza-15-crown-5-ether และมีหมู่แทนที่เป็น pyridyl pyrazolate สารประกอบที่ได้มีโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอล โดยยืนยันด้วยเทคนิค single crystal X-ray diffraction ภายหลังได้มีการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงพบว่าการเปล่งแสงที่ 560 นาโนเมตร ในของเหลว และของแข็งที่อุณหภูมิห้องที่โดดเด่นไปกว่านั้นเมื่อเติมไอออนบวก (เช่น Ca^{2+}) ลงในสารประกอบเชิงซ้อนพบว่า มีคุณสมบัติเป็น highly sensitive phosphorescence probe ที่ดี

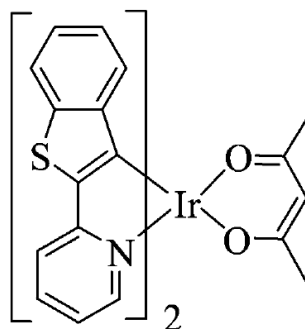
Yi, C และคณะ (2007) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน ppy_2Irq กับลิแกนด์ 2-phenylpyridine (ppy) และ 8-hydroxyquinoline (q), โดยใช้เทคนิค thermal stability, absorption,

photoluminescence, crystal structure และ electrophosphorescence จุดหลอมเหลวสูงสุดที่อุณหภูมิ 374 °C และไม่มี การสลายตัวของซัลเฟอร์เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงมากขึ้น เมื่อใช้ลิแกนด์ ppy_2Irq ทำให้วัตถุเปล่งแสงได้ดีในอุปกรณ์ electrophosphorescent ที่ 100% saturated red light ที่ 600 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับบริเวณที่เป็นอินฟราเรด มีการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นเมื่อเปรียบเทียบกับ fluorescence และ phosphorescence ของลิแกนด์ Alq_3 , Ptq_2 และ Ir(ppy)_3 จาก triplet excited state ของลิแกนด์ 8-hydroxyquinoline และการวิเคราะห์ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค single crystal X-ray diffraction มีอันตรกิริยาที่เป็นแรงที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุล $\pi\text{---}\pi$ ของลิแกนด์ ในโมเลกุลที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 7



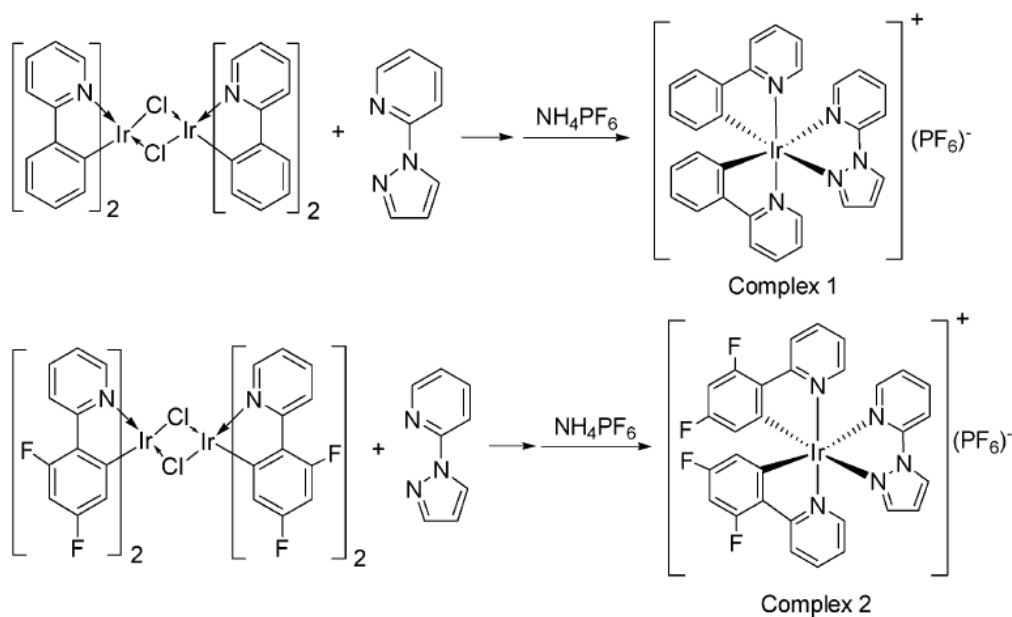
รูปที่ 7 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของ ppy_2Irq

Zhao, Q และคณะ (2007) ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir(btp)}_2(\text{acac})$ ที่มีคุณสมบัติเป็น phosphorescent chemosensor สำหรับตรวจวัด Hg^{2+} โดยศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี และคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่า เมื่อเติม Hg^{2+} ความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไปทาง blue-shifts ทั้งของการดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงของ $\text{Ir(btp)}_2(\text{acac})$ ซึ่งสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า นอกจากนี้ยังเป็นการบ่งชี้ให้เห็นว่าเป็นการเกิด interaction กับ Hg^{2+} และ ซัลเฟอร์ของลิแกนด์ cyclometalated ที่แสดงสัญญาณของสมบัติทางเคมีไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ และยืนยันด้วยเทคนิคการคำนวณ density functional theory (DFT) ว่าเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากเออร์เดียมไปยังลิแกนด์ cyclometalated ทำให้อิเล็กตรอนของลิแกนด์ cyclometalated เพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้สามารถจับซัลเฟอร์กับ Hg^{2+} ง่ายขึ้น แสดงดังรูปที่ 8



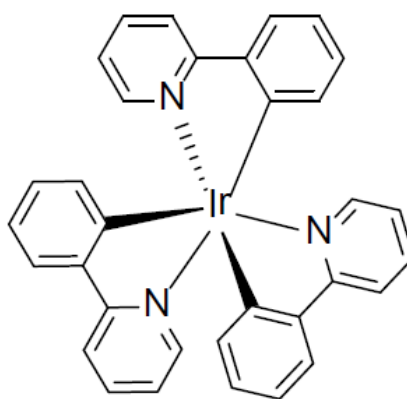
รูปที่ 8 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน Ir(btp)₂(acac)

He, L และคณะ (2008) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6^-$ เมื่อ pzpy คือ 2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6^-$ (1) และ $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6^-$ (2) ppy คือ 2-phenylpyridine, dfppy คือ 2-(2,4-difluorophenyl) pyridine, และ PF_6^- คือ hexafluorophosphate) ได้นำมาทำสอบคุณสมบัติเชิงแสง และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีในตัวทำละลายอะซิโตไนโตรล์ สำหรับ $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6^-$ เปล่งแสงสีน้ำเงินเขียวที่มีความยาวคลื่น (475 นาโนเมตร) ซึ่งเกิด blue-shifted มากกว่า 100 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน cationic iridium สำหรับ $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6^-$ เปล่งแสงสีน้ำเงินเขียวที่มีความยาวคลื่น คลื่น (451 นาโนเมตร) ในการศึกษาควอนตัมยิลด์พบว่า การเปล่งแสงมาจากลิแกนด์ส่วนกลาง $\pi-\pi^*$ ของลิแกนด์ cyclometalated (ppy หรือ dfppy) เกิด Light-emitting electrochemical cells (LECs)



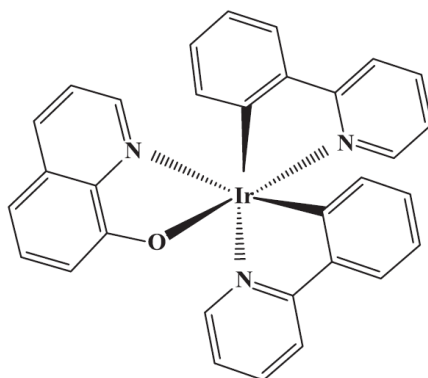
รูปที่ 9 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเออริเดียม $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6^-$ (1) และ $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6^-$

รักเกียรติ จิตคติ (2011) ได้ทำการศึกษา การพัฒนา Ir(ppy)_3 เพื่อใช้เป็นไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์ สารเรืองแสงของโลหะเอริเดียมกึ่งอินทรีย์ กำลังได้รับความนิยมในการศึกษาเพื่อใช้เป็นไดโอดเรืองแสงในเทคโนโลยีการแสดงผลจากความสามารถในการเรืองแสงด้วยไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง และยังพบว่าเป็นกลุ่มสารที่มีเสถียรภาพทางความร้อน ทางเคมี และสามารถในการคายแสงสีต่าง ๆ จากการปรับเปลี่ยนโครงสร้างลิแกนด์ในโมเลกุล บทความนี้เสนอความหลากหลายของโครงสร้างของสารกลุ่มโลหะเอริเดียมกึ่งอินทรีย์ทั้งที่เป็นแบบเป็นกลางทางไฟฟ้า มีประจุ และแบบพอลิเมอร์ ซึ่งใช้เป็นสารเรืองแสงใน OLED โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 10



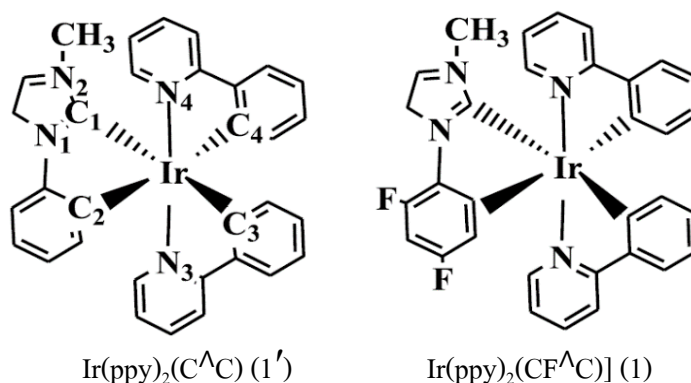
รูปที่ 10 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(ppy)_3

Ciobotaru, I. C และคณะ (2014) ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน IrQ(ppy)_2 โดยใช้ ลิแกนด์ 2 ชนิดที่แตกต่างกัน คือ ลิแกนด์ quinolone และ ลิแกนด์ phenyl pyridine สารประกอบเชิงซ้อนนี้แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล เป็นแบบ metal-to-ligands charge transfer และการดูดกลืนแสงในช่วงยูวีเป็น intraligand charge transfer และศึกษาสมบัติ photoluminescence พบว่า สเปกตรัมการเปล่งแสงเป็น red emission ซึ่งมีความเข้มที่มากกว่า green emission การตรวจวัด cathodoluminescence ภายใต้อำแสงอิเล็กตรอนที่เป็นฟังก์ชันการตกผลึกซ้ำด้วยตัวทำละลายไดคอลลโรมีเทน แสดงสเปกตรัมที่คล้ายคลึงกับ luminescence นอกจากนี้มีการใช้เทคนิค Density Functional Theory อีกด้วย แสดงดังรูปที่ 11



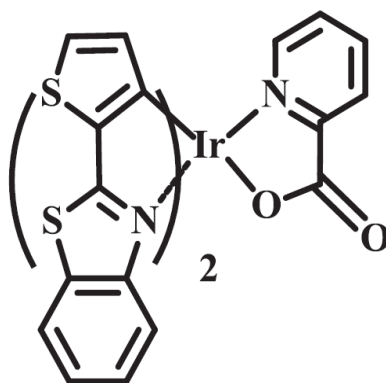
รูปที่ 11 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน IrQ(ppy)₂

Kang, G. J และคณะ (2015) ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติ electronic structure และ phosphorescent ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะเอริเดียมกับลิแกนด์ 2-phenyl pyridine Ir(ppy)₂(C^ΛC)](1'), Ir(ppy)₂(C^ΛC)](1), [Ir(ppy) (MeFPP) (C^ΛC)](2), [Ir(MeFPP)₂C^ΛC)](3), [Ir(ppy)(PaOrFPP) (C^ΛC)](4), [Ir(PaOrFPP)₂(C^ΛC)](5), เมื่อ C^ΛC = 2,3-dihydro-1-methyl-3-phenyl-1H-imidazole, C^ΛC = 1-(2,4-difluorophenyl)-2,3-dihydro-3-methyl-1H-imidazole, ppy = 2-phenyl-pyridine, MeFPP = 2-(3,5-difluorophenyl)pyridine และ PaOrFPP = 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine ตรวจสอบโดยใช้เทคนิค density functional theory และ time-dependent density functional theory calculations employing the mPW1PW91 density functional simulated electronic structure, absorption spectroscopy และ Phosphorescent ของสารประกอบตัวที่ 1' และ 1 ให้ผลการทดลองที่ดี จากการคำนวณค่าพลังงาน HOMO, LUMO, ionization potential (IP), electron affinity (EA), และ reorganization energy (λ) แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติของหมู่แทนที่ฟลูออรีนซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนก่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างได้เพิ่มขึ้น โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 12 สารประกอบเชิงซ้อนของ Ir(ppy)₂(C^ΛC) (1') และ Ir(ppy)₂(C^ΛC)](1)

Mei, Q และคณะ (2015) ได้สังเคราะห์ และศึกษาคุณสมบัติการเกิด phosphorescent ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{TBT})_2(\text{pic})$ เมื่อ TBT คือ 2-thiophen-2-yl-benzothiazole, pic คือ picolinate) ที่ใช้ในการตรวจวัด Hg^{2+} สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวมีคุณสมบัติ phosphorescent ที่ความเข้มสูง ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร เมื่อเติม Hg^{2+} ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ สำหรับตัวทำละลาย ไคคลอโรโรมีเทนของสารประกอบเชิงซ้อนนี้แสดงการเปลี่ยนสีจากสีส้มเป็นสีเหลือง และ เป็นการระงับการเกิด phosphorescent เมื่อเติม Hg^{2+} อย่างมีนัยสำคัญ มีค่า detection limit เท่ากับ $1.04 \mu\text{M}$ การเกิด interacted ระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนกับ Hg^{2+} ในอัตราส่วน 1:2 ผ่านการจับที่พันธะของอะตอมซัลเฟอร์กับ Hg^{2+} แสดงดังรูปที่ 13



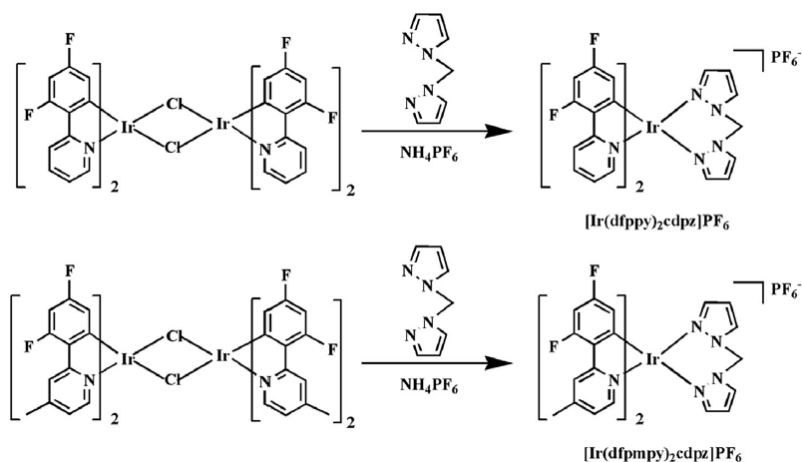
รูปที่ 13 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{TBT})_2(\text{pic})$

Umamahesh, B และคณะ (2016) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $(\text{dfmppy})_2\text{Ir}(\text{pytz})$ IrTz1 , $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{pytz})$ IrTz2 และ $(\text{dpq})_2\text{Ir}(\text{pytz})$ IrTz3 เมื่อ pytz คือ (1H-tetrazol-5-yl)pyridine, (dfmppy) คือ 2-(2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine, (ppy) คือ phenylpyridine และ (dpq) คือ 2,4-diphenylquinoline. สามารถทำให้เกิดการเปล่งแสง phosphorescent แบบใหม่ใน fabrication ของ high-efficiency organic light emitting devices (OLEDs) สารประกอบเชิงซ้อนนี้ เป็น Ir(III) โดย การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า absorption, photoluminescence spectroscopies และ TD-DFT calculations เพื่อแสดงให้เห็นถึงความเสถียรภาพที่สูงของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียมเมื่อศึกษา ด้วยเทคนิค TGA and DSC characterizations สารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ใช้ในการเป็น dopant emitters ใน emissive layers As-fabricated OLEDs แสดงให้เห็นการเปล่งแสงที่มีประสิทธิภาพสูง ให้ความเข้มของแสงสีน้ำเงิน สีเขียว และสีเหลือง/สีส้มสูง

Sun, P และคณะ (2016) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงซ้อน $(\text{F}_{2,4}\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{tfmptz})$ โดยใช้เทคนิค $^1\text{H NMR}$, FT-IR และ Elemental analyzer พบว่าที่พีค emission

ของสารประกอบที่เป็นลิแกนด์หลัก ปรากฏที่ความยาวคลื่น 457 และ 481 nm ตามลำดับ การเพิ่มจำนวนของอะตอมฟอสฟอรัสทำให้ระดับพลังงานออปิทัลลดลง

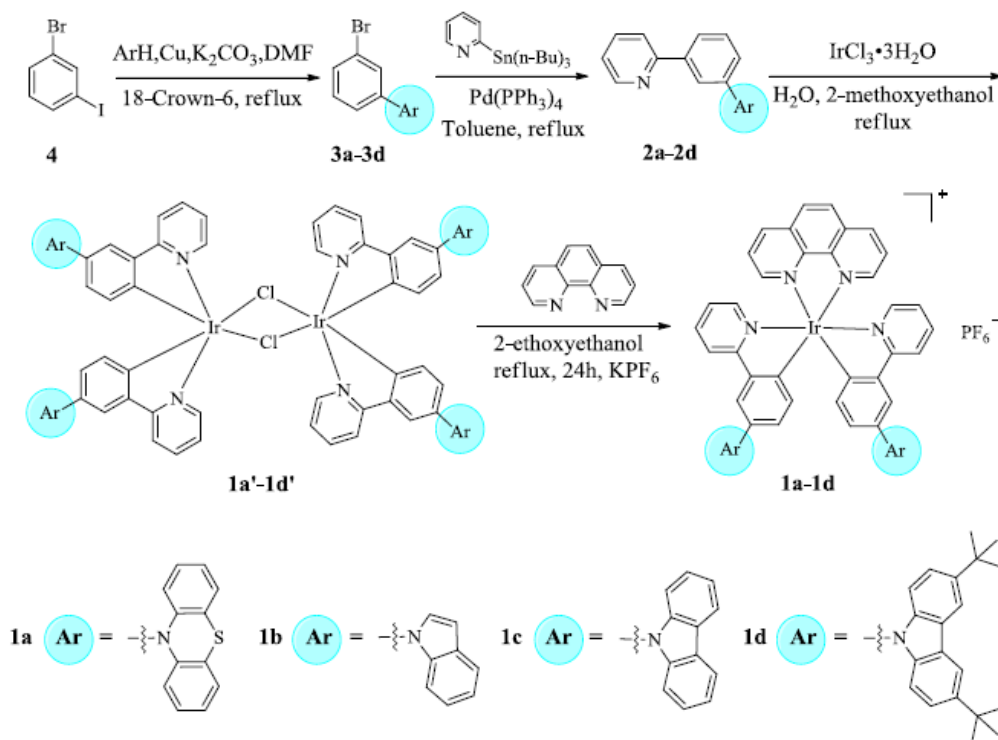
Zhang, F.L และคณะ (2016) สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{cdpz})]\text{PF}_6$ (1) และ $[\text{Ir}(\text{dfmpy})_2(\text{cdpz})]\text{PF}_6$ (2) เมื่อใช้ลิแกนด์ bis(pyrazole-1-yl)methane ได้มีศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้รวมถึงคุณสมบัติเชิงแสง และคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนนี้เปล่งแสงสีน้ำเงินที่ 456 และ 453 นาโนเมตร ตามลำดับ ทั้งคุณสมบัติเชิงแสง และ quantum chemical calculations บ่งชี้ว่าเป็น photoluminescence จาก metal to ligand-centered $\pi \rightarrow \pi^*$ ซึ่งใช้ประโยชน์ในการเป็น OLED เปล่งแสงสีน้ำเงินที่ประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูงสุด เมื่อวัดจากวงจรภายนอก (maximum current efficiencies) ความเข้มเท่ากับ 7.34 และ 5.36 cd A^{-1} และ ประสิทธิภาพควอนตัมภายนอกสูงสุด (maximum external quantum efficiencies) เท่ากับ 4.06 และ 2.66% ตามลำดับ แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{cdpz})]\text{PF}_6$ (1) และ $[\text{Ir}(\text{dfmpy})_2(\text{cdpz})]\text{PF}_6$ (2)

Tang, M และคณะ (2019) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน 1a-1d คือ cationic heteroleptic Ir(III) เมื่อใช้ลิแกนด์ที่แตกต่างกันคือ N-heterocycle groups (N-phenothiazinyl, N-indolyl, N-carbazolyl, 3,6-di-tert-butyl-N-carbazolyl) คุณสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเหล่านี้ให้แถบการดูดกลืนแสงความเข้มสูงแบบ $\pi-\pi^*$ ในช่วงยูวีและ ในช่วงแถบการดูดกลืนแสงที่กว้าง MLCT ในช่วงวิสิเบิล นอกจากนี้สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีการดูดกลืนแสงที่ความเข้มต่ำหลัง 500 นาโนเมตรซึ่งอาจเกิดจาก $\pi,\pi/CT$ transition เปล่งแสงได้ที่ความยาวคลื่น 568 นาโนเมตรถึง 627 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นผลมาจาก MLCT/LLCT ในสถานะกระตุ้น หมู่แทนที่บนลิแกนด์ 2-phenylpyridine เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนพบว่า เกิดการ red-shift ของการเปล่งแสงที่ชัดเจน แสดง

strong triplet transient absorptions ในช่วงยูวีถึงวิสิเบิลจัดว่าเป็น MLCT/ π - π^* ในสภาวะกระตุ้น นอกจากนี้สารประกอบเชิงซ้อน 1a-1c แสดง reverse saturable absorption (RSA) ที่ 532 นาโนเมตร ซึ่งเป็นไปตามแนวโน้มของ $1a > 1b > 1c$ คุณสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม อาจจะได้รับผลมาจากหมู่แทนที่บนลิแกนด์ 2-phenylpyridine ซึ่งจะเป็นประโยชน์สำหรับการประยุกต์เพื่อสังเคราะห์วัสดุที่มีสมบัติเชิงแสงต่อไป



รูปที่ 15 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม cationic heteroleptic Ir(III) complex

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างจากการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเออร์เดียมกับลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine และ bis(diphenylphosphino)methane
2. เพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ ในการตรวจวัดโลหะหนัก
3. เพื่อศึกษาคุณลักษณะทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนนี้
4. เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นสารออกฤทธิ์ยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านม

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

2.1 สารเคมีและเครื่องมือในการวิจัย

2.1.1 สารเคมี

บริษัท Fluka

2.1.1.1 3-เมทิล-2-ฟีนิลไพรีดีน (3-methyl-2-phenylpyridine (3m-ppy), $C_{12}H_{11}N$, A.R. grade)

2.1.1.2 เลด(II)คลอไรด์ (Lead(II)chloride $PbCl_2$, A.R. grade)

บริษัท Merck

2.1.1.3 ไดฟีนิลฟอสฟิโนมีเทน (Bis(diphenylphosphino)methane (dppm), $C_{25}H_{22}P_2$, A.R. grade)

2.1.1.4 เออร์เดียม(III)คลอไรด์ (Iridium(III)chloridehydrate, $IrH_6O_3Cl_3$, A.R. grade)

บริษัท Guangzhou Jinhuada Cgемical Reagent

2.1.1.6 แคดเมียม(II)คลอไรด์ ไดไฮเดรต (Cadmium(II)chloride dihydrate $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, A.R. grade)

บริษัท Carlo Erba reagent

2.1.1.7 เมอคิวรี(II)คลอไรด์ (Mercure(II)chloride $HgCl_2$, A.R. grade)

2.1.1.8 แมงกานีส(II)คลอไรด์ (Manganese(II)chloride $MnCl_2$, A.R. grade)

บริษัท BDH Laboratory Supplies

2.1.1.9 ซิงค์(II)คลอไรด์ (zinc(II)chloride $ZnCl_2$, A.R. grade)

บริษัท Scharlau

2.1.1.10 นิกเกิล(II)คลอไรด์ (Nickel(II)chloride $NiCl_2$, A.R. grade)

บริษัท UNILAB

2.1.1.11 โคบอลต์(II)คลอไรด์ (Cobalt(II)chloride $CoCl_2$, A.R. grade)

2.1.1.12 ไอเอิร์น(III)คลอไรด์ (Iron(III)chloride $FeCl_3$, A.R. grade)

บริษัท UNIVAR

2.1.1.13 โพแทสเซียม คลอไรด์ (Potassium chloride KCl, A.R. grade)

2.1.1.14 คอปเปอร์(II)คลอไรด์ (copper(II)chloride CuCl₂, A.R. grade)

2.1.2 ตัวทำละลาย

บริษัท LOBA Chemie

2.1.2.1 เมทานอล (Methanol, CH₃OH, A.R. grade)

2.1.2.2 ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether, (C₂H₅)₂O, A.R. grade)

บริษัท Lab Scan

2.1.2.3 อะซิโตน (Acetone, CH₃COCH₃, A.R. grade)

2.1.2.4 อะซิโตนไนไตรล์ (Acetonitrile, CH₃CN, A.R. grade)

2.1.2.5 ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane, CH₂Cl₂, A.R. grade)

2.1.2.6 ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (Dimethylformamide (DMF), HCON(CH₃)₂, A.R. grade)

2.1.2.7 ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide (DMSO), (CH₃)₂SO, A.R. grade)

2.1.2.8 เอทานอล (Ethanol, C₂H₅OH, A.R. grade)

2.1.2.9 เฮกเซน (Hexane, C₆H₁₄, A.R. grade)

2.1.2.10 เตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran (THF), C₄H₈O, A.R. grade)

2.2 การสังเคราะห์สารตั้งต้นเอริเดียมไดเมอร์ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂ และสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl

2.2.1 การสังเคราะห์เอริเดียมไดเมอร์ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂

ซึ่งลิแกนด์ละลายใน 3-methyl-2-phenylpyridine (0.90 กรัม 2.5 มิลลิโมล) และ IrCl₃·3H₂O (0.50 กรัม 3.0 มิลลิโมล) โดยใช้ตัวทำละลาย 60 มิลลิลิตรของ 2-ethoxyethanol และน้ำกลั่นในอัตราส่วน 4:1 ตามลำดับ ผสมลงในขวดก้นกลมโดยคนตลอดเวลา หลังจากนั้นรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้อุณหภูมิลดลง จากนั้นเทใส่บีกเกอร์แล้วเติมน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตรเพื่อเร่งการ

ตกตะกอน ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง กรองตะกอนออก แล้วล้างด้วย Diethyl ether 3 ครั้ง จะได้ตะกอนสีส้ม นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 88.86 เปอร์เซ็นต์ (Xu, M. *et al.*, 2011)

2.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

ละลายเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ (0.4 กรัม 0.35 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย dichloromethane (CH_2Cl_2) ปริมาตร 70 มิลลิลิตรในขวดก้นกลม เดิมลิแกนด์ dppm (0.38 กรัม 0.98 มิลลิโมล) สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเหลือง หลังจากนั้นรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้อุณหภูมิตกลง นำมาเทใส่บีกเกอร์ แล้วนำไปกรอง นำสารละลายที่ได้ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อระเหยตัวทำละลายออก และทิ้งให้ตกตะกอน หลังจากได้ตะกอนสีเหลือง นำไปล้างด้วย Diethyl ether 3 ครั้ง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อนำไปวัด melting point ค่าที่ได้มีค่าเท่ากับ 0-360°C ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 88.86 เปอร์เซ็นต์ (Thamilarasan, V. *et al.*, 2016)

2.3 การยืนยันโครงสร้างของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

2.3.1 นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (NMR spectroscopy)

การยืนยันโครงสร้างของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และ สารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ซึ่งเป็นเทคนิคในการตรวจสอบจำนวนโปรตอนและคาร์บอนที่อยู่ในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ตัวทำละลายที่ใช้คือ ($\text{DMDO-}d_6$) ใช้เครื่องรุ่น BRUKER AVANCE 300 FT-NMR ที่ความถี่ 300 MHz

2.3.2 พูรีเยร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)

การยืนยันหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวอย่างโดยใช้ KBr ที่อบเพื่อกำจัดความชื้นแล้ว บดกับสารตัวอย่าง แล้วนำมาอัดเป็นแผ่นบาง ใช้เครื่องรุ่น BX Perkin Elmer FTIR เพื่อตรวจวัดการสั่นของพันธะในช่วงเลขคลื่น 4000 ถึง 400 cm^{-1}

2.3.3 แมสสเปกโทรสโกปี (Mass spectroscopy)

แมสสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคการศึกษาวิเคราะห์มวลโมเลกุลเพื่อยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบโดยใช้เทคนิค electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS) ใช้ตัวอย่างสารประมาณ 20 มิลลิกรัม โดยเครื่องมือที่ใช้ Liquid Chromatograph – Mass Spectrometer, 2690, LCT, Waters, Micromass, U.K. และ Liquid Chromatograph – Mass Spectrometer, 2010 ev, shimadzu, japan

2.3.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Elemental analysis)

เป็นการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C, H และ N ของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยการเปรียบเทียบร้อยละของธาตุ C, H และ N ที่ได้จากการคำนวณและการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ให้ผลที่สอดคล้องกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน สารตัวที่ใช้ 30 มิลลิกรัม วิเคราะห์โดยเครื่องมือ (CHNS/O) Flash 2000, Thermo Scientific, Italy

2.3.5 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (Single crystal X-ray diffractometry)

เป็นเทคนิคการตรวจสอบโครงสร้างของสาร โดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมตรวจสอบโครงสร้างของผลึก เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ Bruker SMART

CCD diffractometer โดยใช้โปรแกรม SMART สำหรับเก็บข้อมูล และอินทิเกรต ข้อมูลนี้หาการวิเคราะห์โดย SAINT และหาโครงสร้างด้วยโปรแกรม WinGx V2018.3, Mercury 4.1.0 ตามลำดับ

2.4 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง

2.4.1 การศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในงานวิจัยนี้ศึกษาโดยใช้เครื่องมือ ยูวี-วิสิเบิลรุ่น TU-1950 model แสดงดังรูปที่ 16 ใช้ควิวเวตมาตรฐานขนาด 1×1 (เซนติเมตร)² โดยมีหลอดควิวที่เรียบและทั้งสแตนเป็นแหล่งกำเนิดแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิล ตามลำดับ ในการทดลองได้เตรียมสารตัวอย่างของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) และสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ 1.1×10^{-4} โมลาร์ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMDO) จากสมการของ Lambert และ Beer (Lambert-Beer's Law) สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) แสดงดังสมการที่ 2.1

$$A = \epsilon bc \quad (2.1)$$

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง

ϵ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

b คือ ความยาวของทางเดินแสงซึ่งเป็นความกว้างของควิวเวต (cm)

c คือ ความเข้มข้น (mol/L, M)



รูปที่ 16 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น TU-1950 model

2.4.2 การศึกษาคุณสมบัติการเปล่งแสง

การศึกษาคุณสมบัติการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยใช้เครื่อง luminescence spectrometer รุ่น LS-55 ที่มีหลอด Xenon เป็นแหล่งกำเนิดแสง อยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ 250-800 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 17

การเตรียมสารละลายตั้งต้นของสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียม $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์ (DMSO) ที่ความเข้มข้น 1.1×10^{-3} โมลาร์ โดยชั่ง $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ 0.0261 กรัม ละลายในปริมาตร 25 มิลลิลิตร (มวลโมเลกุล เท่ากับ 948.5 กรัม/โมล) เจือจางให้มีความเข้มข้น 1.1×10^{-4} โมลาร์ จากนั้นนำไปวัดค่าในการเปล่งแสง



รูปที่ 17 เครื่อง luminescence spectrometer รุ่น LS-5

2.4.3 การศึกษาค่า Quantum yield (Φ_F หรือ Φ_S)

เป็นการวัดประสิทธิภาพการเปล่งแสงของสารจากอัตราส่วนของจำนวนโมเลกุลที่เกิดการเปล่งแสงต่อจำนวน โมเลกุลทั้งหมดที่ถูกกระตุ้นหรือโฟตอนที่ถูกดูดกลืน ซึ่งหาได้จากค่าคงที่อัตราการเกิดลูมิเนสเซนซ์ (radiative decay) เทียบกับค่าคงที่อัตราการเกิดการลดระดับพลังงานของโมเลกุลทั้ง radiative และ nonradiative decay โดยสามารถศึกษาได้ 2 วิธี ได้แก่

1. Real quantum yield วัดได้จากเครื่อง (JASCOILFC-847) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากกลุ่มวิจัยของ Prof.Takumi Konno, Graduate School of Science Department of Chemistry, Osaka University คำนวณดังสมการที่ 2.2 (Fery-Forgues, S. *et al.*, 1999) (Igawa, K. *et al.*, 2016)

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{EC} + k_{ISC}} \quad (2.2)$$

เมื่อ	k_F	คือ ค่าคงที่อัตราของการเกิด luminescence
	k_{IC}	คือ ค่าคงที่อัตราการเกิด internal conversion
	k_{ISC}	คือ ค่าคงที่อัตราการเกิด intersystem crossing
	k_{EC}	คือ ค่าคงที่อัตราการเกิด external conversion

2. Relative quantum yield เป็นการศึกษาค่า Quantum yield ของการเปล่งแสง โดยเทียบกับค่าสารอ้างอิงมาตรฐานซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ใช้ coumarin 6 ในตัวทำละลายเอทานอล และคำนวณค่า Quantum yield โดยสมการของ Kotelevskiy (Pucher, N. *et al.*, 2009) ดังสมการที่ 2.3

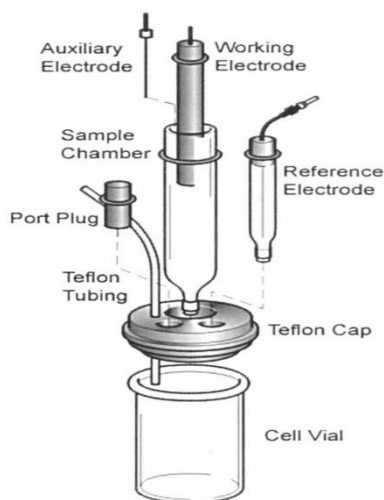
$$\Phi_S = \frac{I_S(1 - 10^{-OD_R})}{I_R(1 - 10^{-OD_S})} \left(\frac{n_S}{n_R}\right)^2 \Phi_R \quad (2.3)$$

เมื่อ	Φ_S และ Φ_R	คือ Quantum yield ของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงตามลำดับ
	I_S และ I_R	คือ ค่าที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟสเปกตรัมการเปล่งแสงของสารตัวอย่างและอ้างอิง ตามลำดับ
	OD_S และ OD_R	คือ ความหนาแน่นของค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ความยาวคลื่นกระตุ้นเดียวกันตามลำดับสามารถใช้ค่าการดูดกลืนแสงได้
	n_S และ n_R	คือ ค่าดัชนีการหักเหแสง (refractive index) ของตัวทำละลายในสารตัวอย่างและสารอ้างอิงตามลำดับ ศึกษาที่อุณหภูมิห้อง

2.5 การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ไซคลิกโวลแทมเมตรี คือกลุ่มของการวิเคราะห์ด้วยไฟฟ้าซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้า การควบคุมค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า หรืออิเล็กโทรดนี้เทียบได้กับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน การศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxillary electrode หรือ Counter electrode) แสดงดังรูปที่ 18

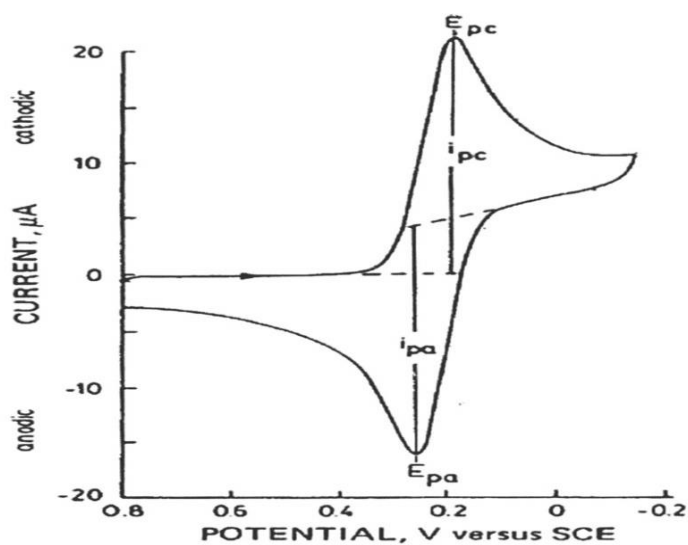
- ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์จะเกิดขึ้น โดยทั่วไปทำจากวัสดุที่นำไฟฟ้า เช่น แพลทินัม หรือ คอโรบอนอสถิตฐาน หรือทองคำ สำหรับงานวิจัยนี้ ใช้ แกลสซี คาร์บอน เส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าสัมผัส 3 มิลลิเมตร
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) โดยทั่วไปนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่เป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีความต่างศักย์คงที่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้สามารถใช้เป็นค่าเปรียบเทียบซึ่งทำให้เราทราบความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้คือ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมอรัมอิ่มตัว (Saturated Calomel Reference Electrode, SCE)
- ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxillary electrode หรือ Counter electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้ระบบของไซคลิกโวลแทมเมตรีครบวงจร โดยทั่วไปวัสดุที่นิยมใช้มากที่สุดคือ แพลทินัม
- สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Supporting Electrolyte) ทำหน้าที่ช่วยในการนำไฟฟ้าของสารละลายและการลดความต้านทานไฟฟ้า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ควรเป็นสารประกอบที่ไม่รบกวนปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสารตัวอย่าง



รูปที่ 18 แสดงขั้วอิเล็กโทรดของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้ง 3 ชนิด

จากผลการวิเคราะห์ศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า โดยเรียกว่า โวลแทมโมแกรม แสดงดังรูปที่ 19 โดยสารประกอบจะเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

เมื่อ	anodic peak potential, E_{pa}	ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ตำแหน่งสูงสุดของกราฟ
	Cathodic peak potential, E_{pc}	ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชันที่ตำแหน่งสูงสุดของกราฟ
	Cathodic peak current, I_{pc}	กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันเรียกว่า กระแสลบ
	anodic peak current, I_{pa}	กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่า กระแสบวก



รูปที่ 19 โวลแทมโมแกรมของไซคลิกโวลแทมเมตรี

โดยการรายงานค่าศักย์ไฟฟ้า ($E_{1/2}$) คือ ค่าเฉลี่ยของค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ตำแหน่งสูงสุดของกราฟ (Anodic peak potential, E_{pa}) และค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชันที่ตำแหน่งสูงสุดของกราฟ (Cathodic peak potential, E_{pc}) แสดงดังสมการที่ 2.4

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.4)$$

รูปแบบของโวลแทมโมแกรม มี 3 ลักษณะ รูปแบบที่ 1 ปฏิกริยาคู่ฟิคผันกลับได้ (reversible couple) คือ $\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa})$ มีค่าต่างกันไม่เกิน 60 มิลลิโวลต์ (mV) และมีค่า I_{pc}/I_{pa} เท่ากับ 1 รูปแบบที่ 2 ปฏิกริยาถึงผันกลับได้ (quasi-reversible couple) คือ $\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa})$ มีค่ามากกว่า 60 มิลลิโวลต์ (mV) และมีค่า I_{pc}/I_{pa} ไม่เท่ากับ 1 และ รูปแบบที่ 3 ปฏิกริยาผันกลับไม่ได้ (irreversible peak) คือ ไม่มีคู่ฟิคผันกลับได้

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชันของเอริเดียมไดเมอร์ $Ir_2(3m-ppy)_4Cl_2$ และสารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2(dppm)Cl$ โดยโปรแกรมที่ใช้คือ AUTOLAB PGSTAT12 ควบคุมการทำงานด้วย ซอฟต์แวร์ GPES 4.9 (Ecochemie, The Netherlands) ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ดังนี้

1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) : แกลสซี คาร์บอน (glassy carbon)
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) : แพลตตินัม (platinum wire)
3. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) : แผ่นแพลตตินัม platinum (Amel)

โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าของ Saturated Calomel Electrode (SCE)

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : โซเดียมเปอร์คลอเรต sodium perchlorate ($NaClO_4$) 0.1 M

2.6 การศึกษาการเป็นสารที่มีฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโตของมะเร็งเต้านมของสารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2(dppm)Cl$

ผลของการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านม MCF-7, MDA-MB-231 และ HCC1937 ที่ถูกชักนำด้วยสารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2(dppm)Cl$ ทดสอบด้วยวิธี 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) assay เซลล์มะเร็งเต้านม MCF-7 และ MDA-MB-231 เลี้ยงด้วยอาหาร Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM) (Life Technologies, Paisley, UK) (ไม่มีฟีนอลเรดเป็นตัวบ่งชี้) เซลล์มะเร็งเต้านม HCC1937 เลี้ยงด้วยอาหาร Roswell Park Memorial Institute 1640 medium (RPMI 1640) (Life Technologies, Paisley, UK) (ไม่มีฟีนอลเรดเป็นตัวบ่งชี้) อาหารเลี้ยงเซลล์มะเร็งทั้งสองชนิดจะถูกเติมด้วย fetal calf serum (FBS) 10 เปอร์เซ็นต์ และยาปฏิชีวนะเพนิซิลลิน-สเตรปโตไมซิน (penicillin-streptomycin) 1 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำเซลล์มะเร็งเต้านมไปเพาะเลี้ยงในตู้บ่มเพาะเซลล์ที่ในสภาวะบรรยากาศที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ 5 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส

การทดสอบความเป็นพิษของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ต่อเซลล์มะเร็งเต้านม นำเซลล์มะเร็งเต้านมมาเพาะเลี้ยงในถาดหลุมเลี้ยงเซลล์ชนิด 96 หลุม ๆ ละ 5×10^4 เซลล์ เต็มสารละลาย $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (0-100 ไมโครโมลลาร์ที่มีความเข้มข้นสุดท้ายของ DMSO 0.1 เปอร์เซ็นต์) บ่มไว้ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นดูดอาหารเลี้ยงเซลล์ทิ้ง ล้างเซลล์ด้วยสารละลาย phosphate buffer solution (PBS) 2 ครั้ง ๆ ละ 100 ไมโครลิตร เต็มสารละลาย 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) ความเข้มข้น 0.5 mg/mL ปริมาตรหลุมละ 100 ไมโครลิตร แล้วนำไปบ่มเป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง ดูดสารละลาย MTT ออกและละลายผลึก formazan ด้วย DMSO หลุมละ 200 ไมโครลิตร นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 570 นาโนเมตรด้วยเครื่อง automated microplate reader การคำนวณร้อยละของเซลล์ที่รอดชีวิต (% cell viability) ดังสมการที่ 2.5

$$\% \text{ cell viability} = \frac{\text{ค่าการดูดกลืนแสงของเซลล์ที่ถูกบ่มด้วยสารประกอบเชิงซ้อน}}{\text{ค่าการดูดกลืนแสงของเซลล์ที่ถูกบ่มด้วย 0.1 \% DMSO (vehicle control)}} \times 100 \quad (2.5)$$

ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ที่มีผลทำให้เซลล์ที่รอดชีวิตลดลง 50 เปอร์เซ็นต์ (IC_{50}) คำนวณได้จากการพล็อตกราฟสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของเซลล์ที่รอดชีวิตกับความเข้มข้นต่าง ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ การทดลองแต่ละความเข้มข้นจะทำซ้ำ 4 หลุม และแต่ละการทดลองทำอย่างน้อย 3 ซ้ำ ในช่วงเวลาที่แตกต่างกัน ผลการทดลองจะแสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย ($\pm \text{S.E.M.}$) วิเคราะห์ข้อมูลร้อยละเซลล์ที่รอดชีวิตโดยใช้สถิติความแปรปรวนทางเดียว one-way ANOVA เปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยร้อยละเซลล์ที่รอดชีวิต ความน่าจะเป็นหากมีค่าเท่ากับ 0.01 หรือน้อยกว่าถือว่ามีความแตกต่างทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ โดยในบทความแทนสัญลักษณ์ดอกจัน (*) คือ $p < 0.01$ ใช้เปรียบเทียบกับตัวควบคุม

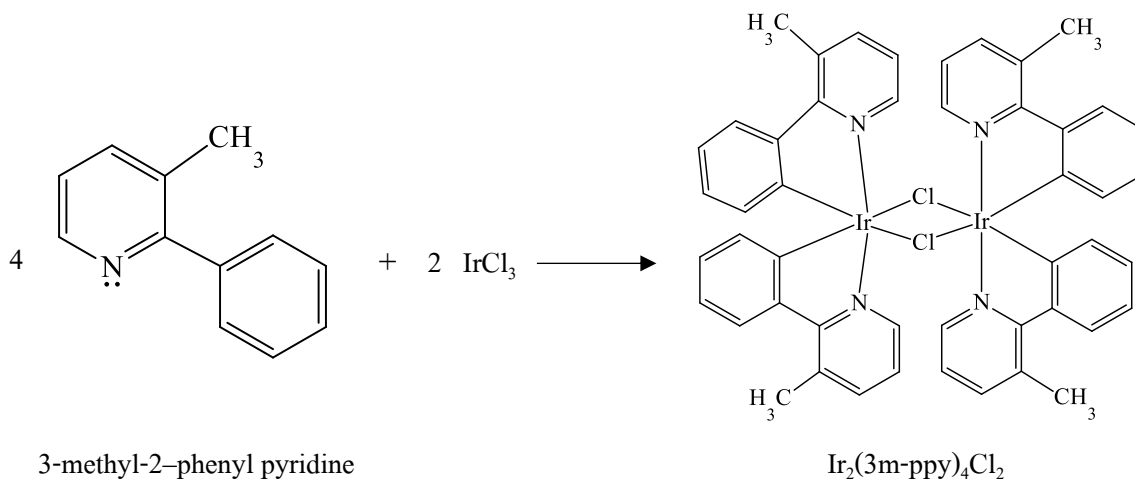
บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์เอริเดียมไคเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$

การสังเคราะห์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่าง 3-methyl-2-phenyl pyridine กับ $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในตัวทำละลาย 2-ethoxyethanol และ H_2O ในอัตราส่วน 4 : 1 ตามลำดับ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 20

ภายใต้สภาวะการทดลองดังกล่าวเป็นวิธีการสังเคราะห์จากการปรับปรุงวิธีการทดลองของ Xu, M และคณะ (Xu, M. *et al.*, 2011) ในบทที่ 2 เอริเดียมไคเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นของแข็งสีส้ม ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 56.16 มีความเสถียรต่ออากาศและความชื้นสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิดแสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 20 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอริเดียมไคเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$

ตารางที่ 3.1 ผลการทดสอบการละลายของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ในตัวทำละลายอินทรีย์ (การทดสอบใช้เอริเดียมไคเมอร์ 1 มิลลิกรัม ในตัวทำละลาย 2.0 มิลลิลิตร)

ตัวทำละลาย	การละลาย
เฮกเซน	-
เตตระไฮโดรฟูแรน	-
ไคลลอร์มีเทน	+++
คอลโรฟอร์ม	++
อะซิโตนไตรล์	-
คอลโรฟอร์ม	++
เอทิล อะซีเตต	-
อะซิโตน	-
ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)	++
ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO)	+
เมทานอล	-

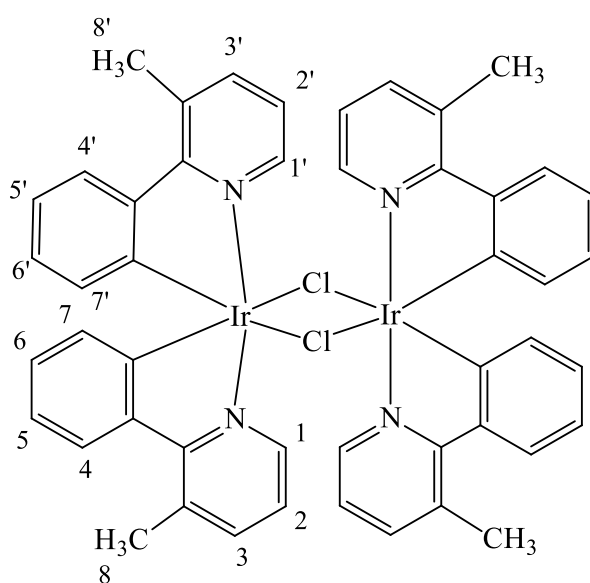
+++ หมายถึง ละลายได้ดี ++ หมายถึง ละลายได้ปานกลาง
+ หมายถึง ละลายได้เล็กน้อย - หมายถึง ไม่ละลาย

การที่เอริเดียมไคเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ เป็นโมเลกุลที่มีความเป็นกลางจึงสามารถละลายได้บ้างในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูงปานกลาง เช่น DMF และ DMSO และละลายได้ดีมากในตัวทำละลายที่มีขั้วอย่าง ไคลลอร์มีเทน และคอลโรฟอร์ม ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นเพราะในโครงสร้างของไคเมอร์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยโครงสร้างที่ไม่มีขั้ว เช่น วงฟีนิล (phenyl) และส่วนที่เป็นขั้วมาจากการมีอะตอมไนโตรเจน N ในวงไพริดีน (pyridine) และ หมู่แทนที่เมทิลบนวงฟีนิล ทำให้ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ สามารถละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วบางชนิดได้

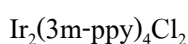
3.1.1 การยืนยันโครงสร้างเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$

3.1.1.1 นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (NMR spectroscopy)

การยืนยันโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ด้วยเทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกัน ของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก ในการตรวจวัดจำนวนคาร์บอนและโปรตอนที่อยู่ในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ยืนยันด้วย $^1\text{H-NMR}$ โดยทำการทดลองในตัวทำละลาย (DMSO- d_6) ซึ่งละลายไดเมอร์ได้ในความเข้มข้นที่จำกัด $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมที่ได้จึงมีเบสไลน์ที่ไม่เรียบและให้ความเข้มข้นของสัญญาณต่ำ แสดงดังรูปที่ 22 แต่อย่างไรก็ตามสเปกตรัมที่ได้ยังสามารถใช้ระบุตำแหน่งของการคู่ควบที่สอดคล้องกับโครงสร้าง โดยแสดงสัญญาณการคู่ควบได้จำนวน 8 กลุ่มสัญญาณจากการที่โครงสร้างสมมาตร C_{2v} และมีแกนหมุน C_2 โดยตำแหน่งสัญญาณที่ปรากฏที่ค่าเคมีคัลชิฟท์ที่สนามต่ำที่สุด (9.74 ppm) เป็นของโปรตอนในตำแหน่งที่ 1,1' ตามโครงสร้างที่แสดงในรูปที่ 21 โดยโปรตอนที่อยู่ติดอยู่กับเฮเทอโรอะตอมไนโตรเจนให้ลักษณะสัญญาณเป็น doublet peak ส่วนโปรตอนบนวงฟีนิลปรากฏที่ค่าเคมีคัลชิฟท์ในช่วง 5.5 – 9 ppm ตามลำดับ และสัญญาณการคู่ควบของหมู่เมทิลบนวงฟิรีดินปรากฏที่ 2.83 ppm ให้ลักษณะสัญญาณเป็น singlet peak ของ 6 โปรตอน แสดงในตารางที่ 3.2



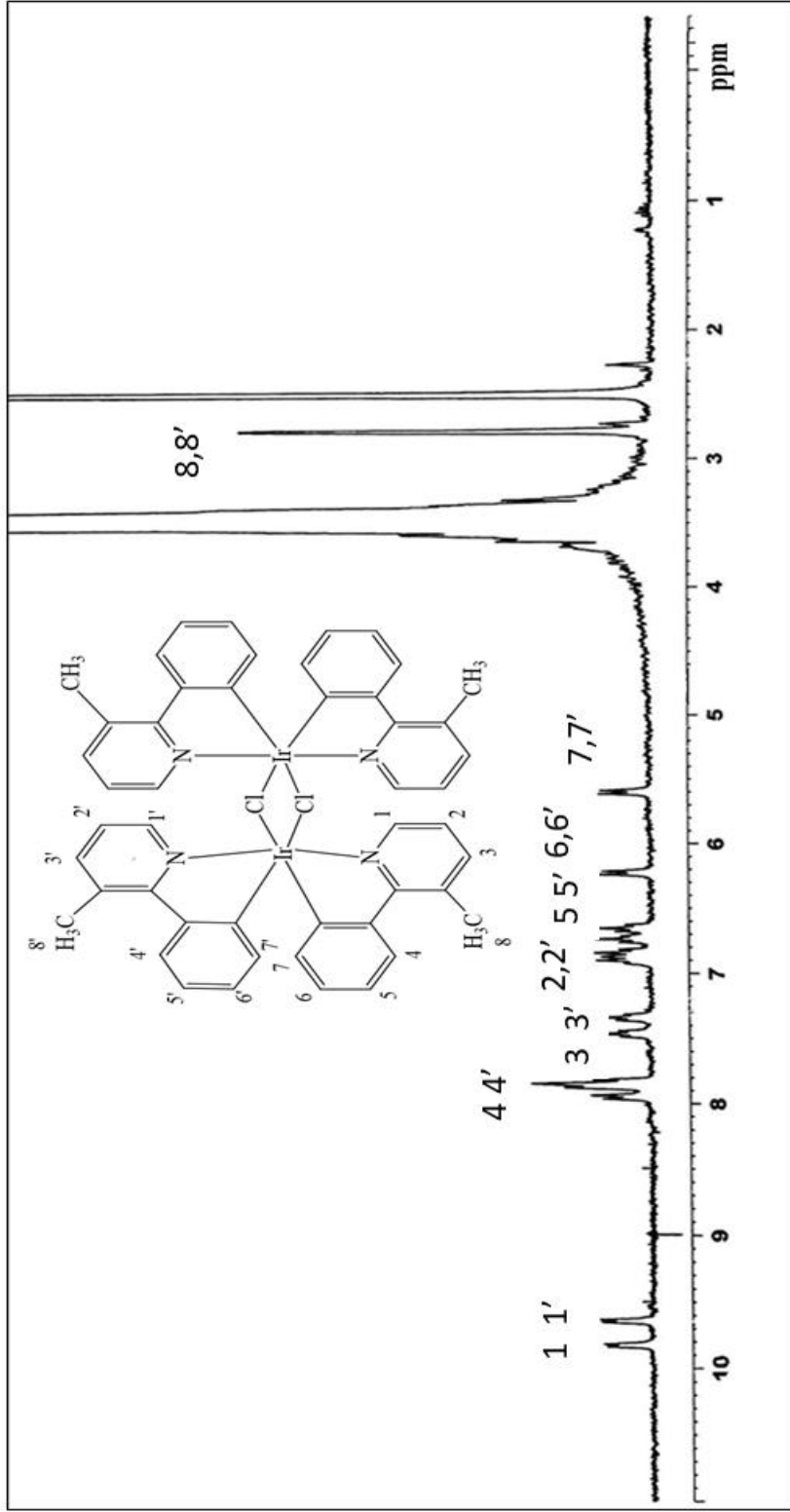
รูปที่ 21 แสดงตำแหน่งของโปรตอนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน



ตารางที่ 3.2 ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$
ในตัวทำละลาย (DMSO- d_6)

ตำแหน่ง	δ_{H} (ppm)	ลักษณะ สัญญาณ	จำนวน โปรตอน
1,1'	9.70	d	2H
2,2'	6.89	t	2H
3,3'	7.40	d	2H
4,4'	7.91	d	2H
5,5'	6.73	t	2H
6,6'	6.24	t	2H
7,7'	5.62	d	2H
8,8'	2.83	s	6H

s = singlet, d = doublet, t = triplet



รูปที่ 22 สเปกตรัม ¹H NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO-*d*₆) (300 MHz)

3.1.1.2 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)

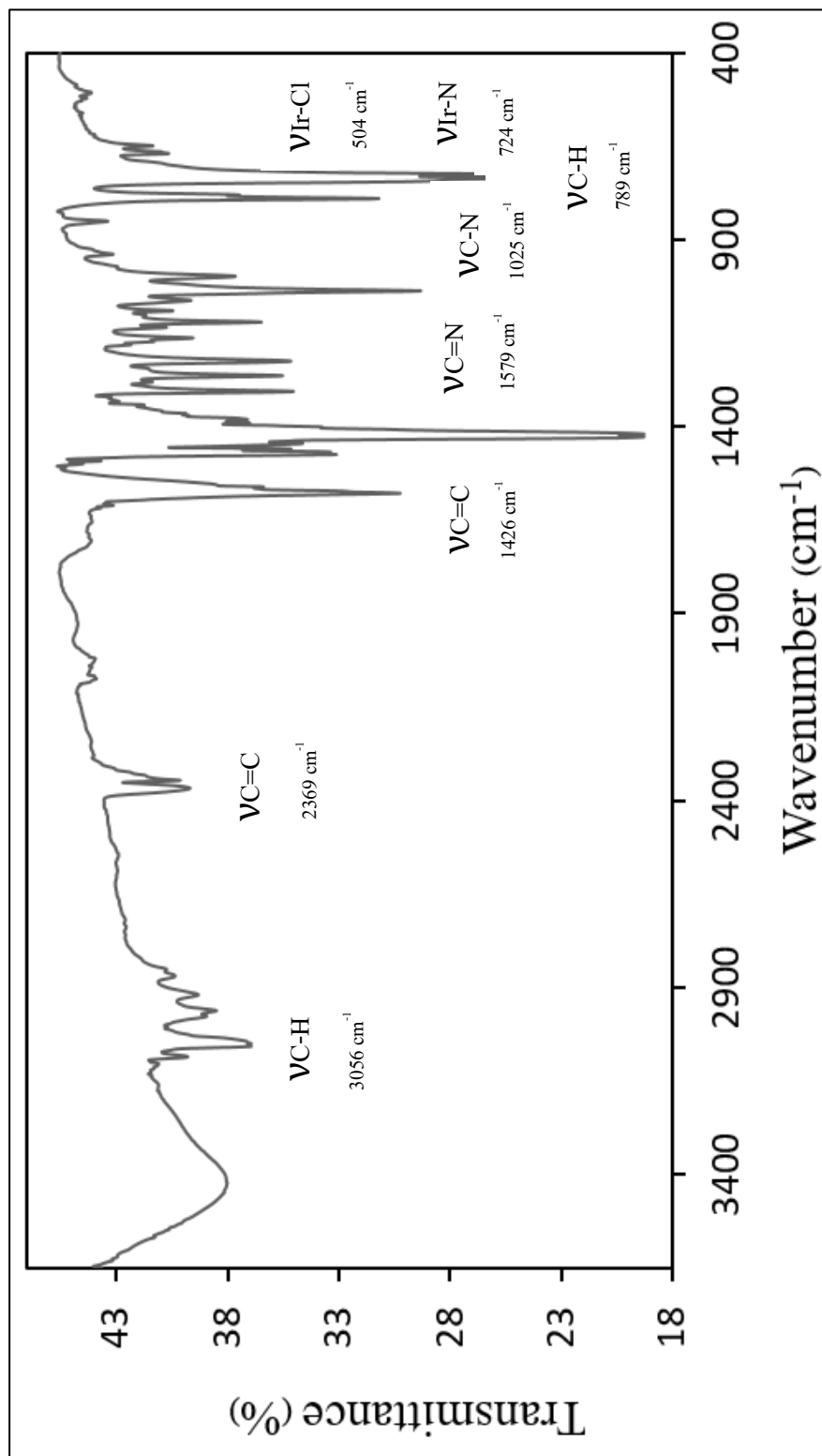
IR สเปกตรัม ของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ (รูปที่ 23) แสดงสัญญาณในช่วงความถี่ $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ดังรูปที่ 23 ข้อมูลการสั่นของพันธะที่สำคัญที่เลขคลื่นต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงข้อมูลสเปกตรัมการสั่นของพันธะที่สำคัญของ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$

การสั่นของพันธะ	ความถี่ (cm^{-1})
C-H stretching	3056(s)
C=C bending	2369(s)
C=C stretching	1426(s)
C=N stretching	1579(s)
C-N stretching	1025(s)
C-H bending	789(m)
Ir-N	724(s)
Ir-Cl	504(s)

S= strong m= medium

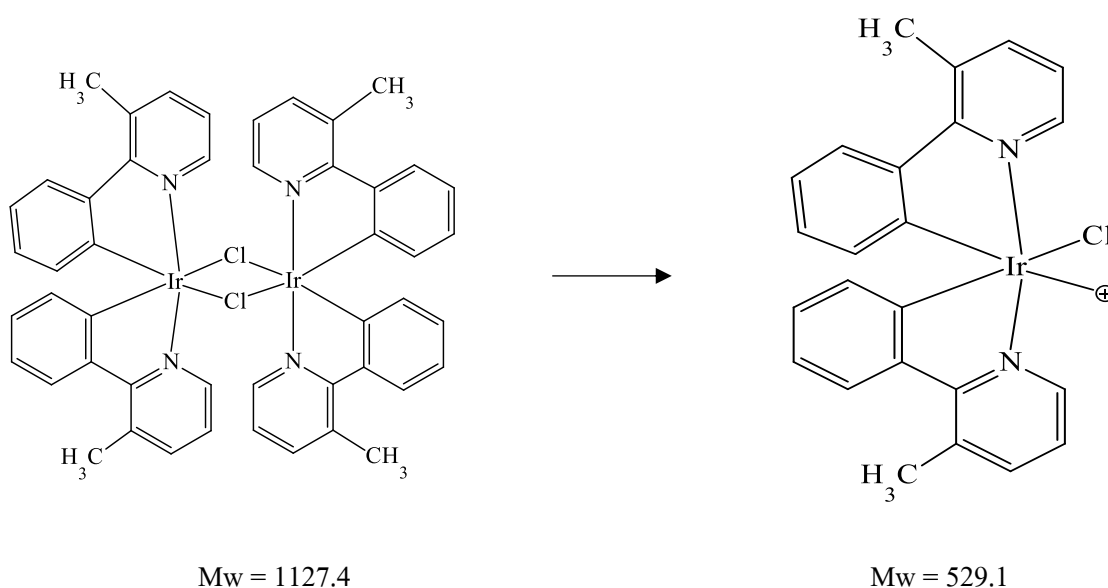
ความถี่ในช่วง $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ เป็นการยืดของพันธะ C-H (3056 cm^{-1}), การงอ C=C (2369 cm^{-1}), การยืด C=C (1426 cm^{-1}), การยืด C=N (1579 cm^{-1}), การยืด C-N (1025 cm^{-1}) และ การงอ C-H (789 cm^{-1}) บนวงฟีนิล และ วงพิริดีน ส่วน Ir-N ปรากฏเลขคลื่นที่ความถี่ 724 cm^{-1} ซึ่งเป็นพันธะที่สำคัญของลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine (Ciobotaru, I. C. *et al.*, 2014)



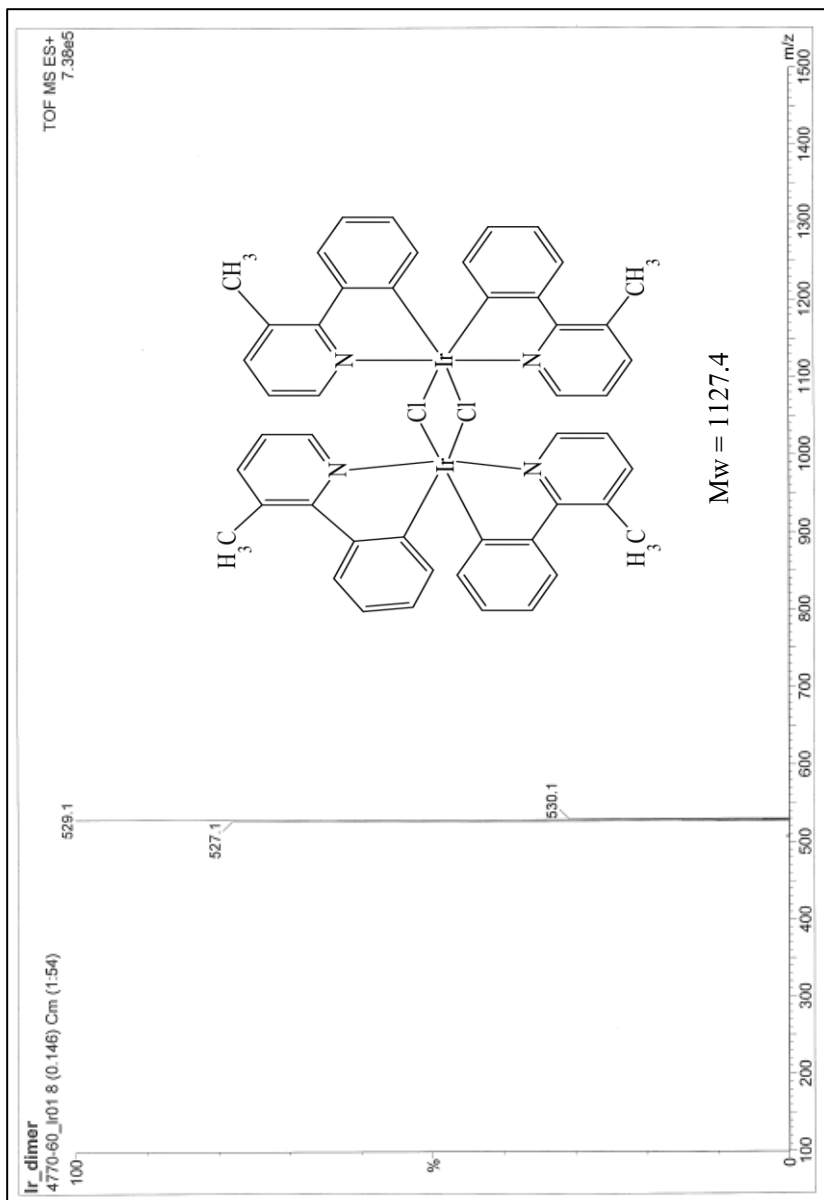
รูปที่ 23 FT-IR สเปกตรัม ของ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂

3.1.1.3 อิเล็กโตรสเปร์รี่ ไอออนเซชันแมสสเปกโตรสโกปี (Electrospray ionization mass spectroscopy, ESI-MS+)

แมสสเปกตรัมของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ แสดงดังรูปที่ 25 และแสดงข้อมูลโมลิกิวลาร์ไอออนที่มีความเข้มสูงสุดค่า m/z เท่ากับ 529.1 โดยไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 1127.4 เนื่องจากข้อมูลที่ได้ ค่า m/z ที่แสดงมีค่าเป็นครึ่งหนึ่งของมวลโมเลกุลของเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ แสดงว่าโมเลกุลของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ เกิดการแตกของ chlorobridging ออกเหลือกึ่งหนึ่งก่อนการตรวจวัด แสดงดังรูปที่ 24



รูปที่ 24 แสดงกลไกการแตกของ chlorobridging ออกเหลือกึ่งหนึ่งก่อนการตรวจวัด



รูปที่ 25 ESI-MS ของ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂

3.1.1.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Elemental analysis)

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน (C) ไนโตรเจน (N) และไฮโดรเจน (H) โดยการคำนวณทางทฤษฎีเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ปรากฏว่า ปริมาณของ ไนโตรเจน คาร์บอน และ ไฮโดรเจน มีความใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือจึงสามารถยืนยันสูตรโมเลกุลของ ไดเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ดังตารางที่ 3.4

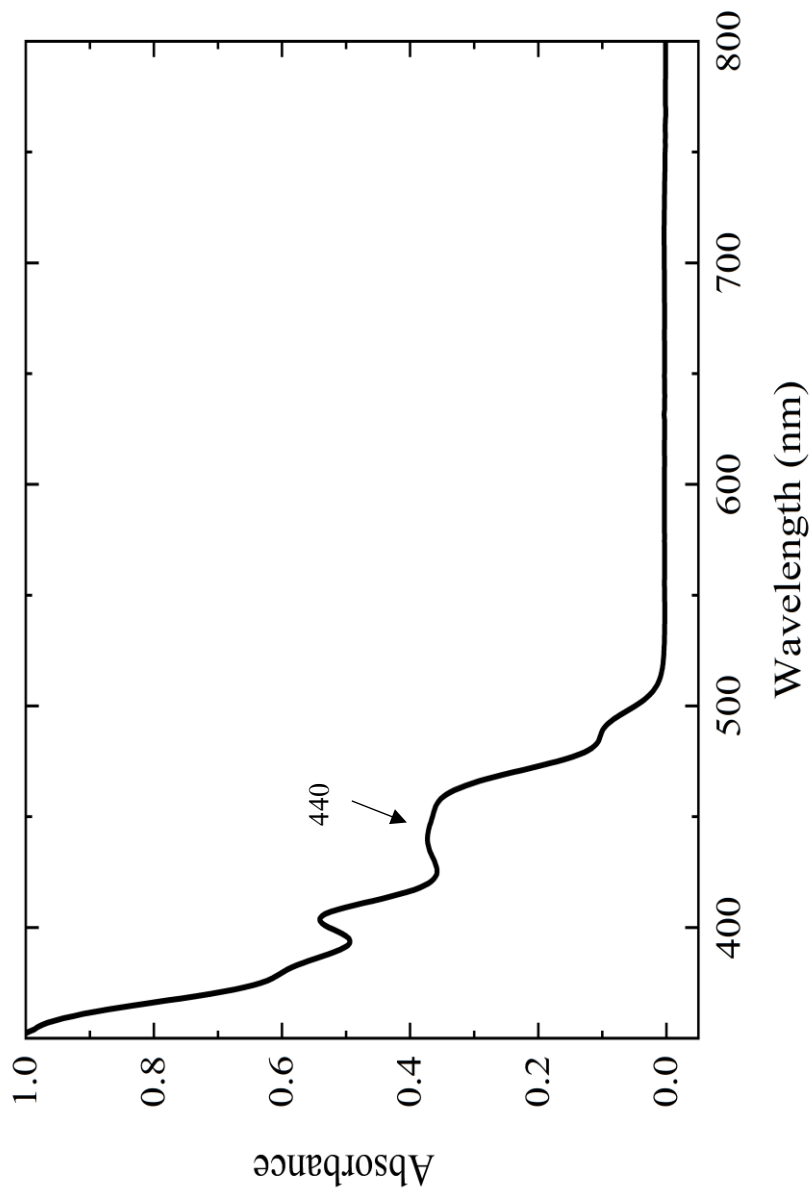
ตารางที่ 3.4 ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H และ N ของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$

การวิเคราะห์	% ธาตุ (SD)		
	ไนโตรเจน	คาร์บอน	ไฮโดรเจน
คำนวณทางทฤษฎี	4.96	51.08	3.54
วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ	4.82±0.02	50.55±0.06	3.55±0.01

3.1.2 การศึกษาสมบัติเชิงแสง

3.1.2.1 ศึกษาสมบัติเชิงแสงของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ที่มีความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน ในช่วง 400-800 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 26 พบว่าการดูดกลืนแสงของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นสูงสุด 440 นาโนเมตร มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับ $3.72 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ เป็นการทรานซิชันแบบ metal to ligand charge transfer (MLCT) จาก d ออบิทัล ของ Ir ไปยัง π^* ซึ่งเป็นการทรานซิชันแบบยินยอม (allowed transition) ออบิทัลของลิแกนด์ ppy ซึ่งเป็นคุณลักษณะที่เกิดขึ้นในกรณีของธาตุทรานซิชันที่มีขนาดอะตอมใหญ่ และสอดคล้องกับที่ได้มีการรายงานในงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Garces, F. O. *et al.*, 1988) ในส่วนของการศึกษาคุณสมบัติในการเปล่งแสงของไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ไม่พบว่ามีคุณสมบัติดังกล่าวเมื่อวัด emission spectrum ในช่วง 380 – 800 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ความยาวคลื่นกระตุ้น 320 – 360 นาโนเมตร

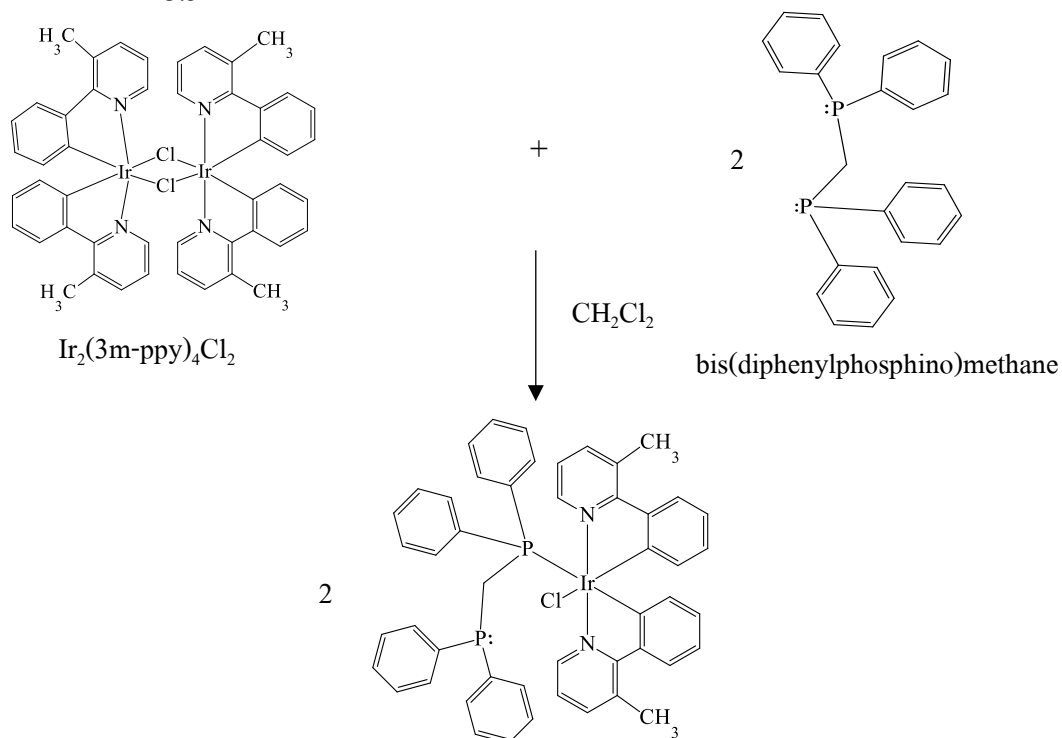


รูปที่ 26 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂ ความเข้มข้น 1x10⁻³ โมลาร์ ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน

3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเอริเดียม(III) ซึ่งจะต่อมกลางเป็นธาตุทรานซิชันในคาบที่ 5 มีขนาดอะตอมใหญ่ มีคุณลักษณะเด่นที่สำคัญจากการเกิด spin-orbit coupling ได้ดีผ่อนปรนกฎการเลือก (selection rate) ได้มากกว่าธาตุทรานซิชันในคาบที่ 4 ส่งผลให้เกิดการทรานซิชันของโมเลกุลจาก $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{T}$ ได้จึงเกิดการ deactivate จาก excited state สู่ ground state ผ่านกระบวนการ intersystem crossing และ เกิด phosphorescence ได้ดีเมื่อเกิดพันธะกับลิแกนด์ที่มีพันธะไพในโครงสร้างอย่างเหมาะสม ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ใช้ลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine (3m-ppy) และลิแกนด์ bis(diphenylphosphino)methane (dppm) โดย dppm เป็นอนุพันธ์ในกลุ่มไดฟีนิลฟอสฟีน (diphenyl phosphine) ใช้ phosphorus atom ในการสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลาง

สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ dppm ภายใต้สภาวะการทดลองดังที่ได้กล่าวในบทที่ 2 โดยปรับปรุงวิธีการทดลองของ Thamilarasan, V และคณะ (Thamilarasan, V. *et al.*, 2016) ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 27 สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง ร้อยละผลึกภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 44.66 มีความเสถียรต่ออากาศและความชื้นสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์แสดงดังตารางที่ 3.5



รูปที่ 27 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

ตารางที่ 3.5 ผลการทดสอบการละลายของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายอินทรีย์ (การทดสอบใช้ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ 1 มิลลิกรัม ในตัวทำละลาย 2.0 มิลลิลิตร)

ตัวทำละลาย	การละลาย
เฮกเซน	-
เตตระไฮโดรฟูแรน	++
ไดคลอโรมีเทน	+++
คลอโรฟอร์ม	++
อะซิโตไนไตรล์	++
เอทิล อะซีเตต	+
อะซิโตน	+++
ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)	+++
ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO)	+++
เมทานอล	+++

+++ หมายถึง ละลายได้ดี ++ หมายถึง ละลายได้ปานกลาง
+ หมายถึง ละลายได้เล็กน้อย / หมายถึง ไม่ละลาย

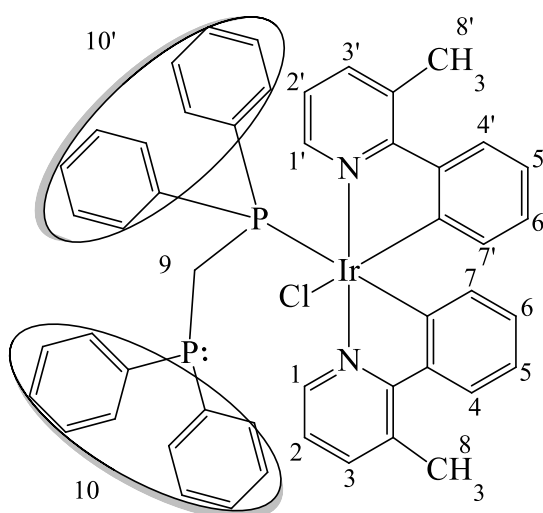
จากผลการทดสอบความสามารถในการละลายของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ นั้น พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูง สืบเนื่องจากการที่โครงสร้างของสารประกอบชนิดนี้มี ส่วนของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอมของ phosphorus อิสระ 1 คู่ ซึ่งเป็นส่วนที่มีความเป็นขั้ว ของสารมากกว่าสารตั้งต้น $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ แต่จากการมีวงฟิซิลเป็น โครงสร้างหลัก และการที่ ประจุมของสารเป็นศูนย์กลางแม้จะมีขั้วก็ไม่สามารถละลายน้ำได้

3.2.1 การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

3.2.1.1 นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (NMR spectroscopy)

การยืนยันโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ด้วยเทคนิค NMR ในการตรวจวัดจำนวนคาร์บอนและโปรตอนที่อยู่ในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยทำการทดลองในตัวทำละลาย ($\text{DMSO-}d_6$)

$^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ แสดงดังรูปที่ 29 ข้อมูลค่า chemical shift (δ , ppm) และค่า J-coupling (Hz) แสดงดังตารางที่ 3.6 ตำแหน่งกลุ่มของโปรตอนแสดงดังรูปที่ 28



รูปที่ 28 แสดงตำแหน่งโปรตอนบนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

ตารางที่ 3.6 ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลาย (DMSO- d_6)

ตำแหน่ง	δ_{H} (ppm)	J-coupling (Hz)	ลักษณะ สัญญาณ	จำนวน โปรตอน
1,1'	8.30	5.7	d	2H
2,2'	7.80	3.9	t	2H
3,3'	7.30	7.5	d	2H
4,4'	6.40	7.2	d	2H
5,5'	6.00	8.9	t	2H
6,6'	6.30	7.5	t	2H
7,7'	7.90	8.1	d	2H
8,8'	2.50	-	s	6H
9	2.00	-	s	2H
10,10'	6.86-7.50	-	m	20H

s = singlet, d = doublet, dt = doublet of triplet, t = triplet, m = multiplet

สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ แสดงสัญญาณโปรตอนทั้งหมด 10 กลุ่ม อธิบายสัญญาณที่เกิดจากการคู่ควบของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงในโครงสร้างได้ดังนี้

โปรตอนตำแหน่งที่ 1 และ 1' ในวงพิริดีน อยู่ใกล้กับอะตอมของไนโตรเจนแสดงสัญญาณที่สนามต่ำ แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) ($J = 5.7 \text{ Hz}$)

โปรตอนตำแหน่งที่ 2 และ 2' ในวงพิริดีนแสดงสัญญาณที่สนามต่ำ แสดงสัญญาณเป็น triplet (t) ($J = 3.9 \text{ Hz}$)

โปรตอนตำแหน่งที่ 3 และ 3' ในวงพิริดีน อยู่ตรงข้ามกับอะตอมของไนโตรเจนแสดงสัญญาณที่เป็น doublet (d) ($J = 7.5 \text{ Hz}$)

โปรตอนตำแหน่งที่ 4 และ 4' ในวงพีนิลของลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) ($J = 7.2 \text{ Hz}$)

โปรตอนตำแหน่งที่ 5 และ 5' อยู่ตรงกลางระหว่างโปรตอนตำแหน่งที่ 4 และตำแหน่งที่ 6 ในวงพีนิลของลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine แสดงสัญญาณเป็น triplet (t) ($J = 8.9 \text{ Hz}$)

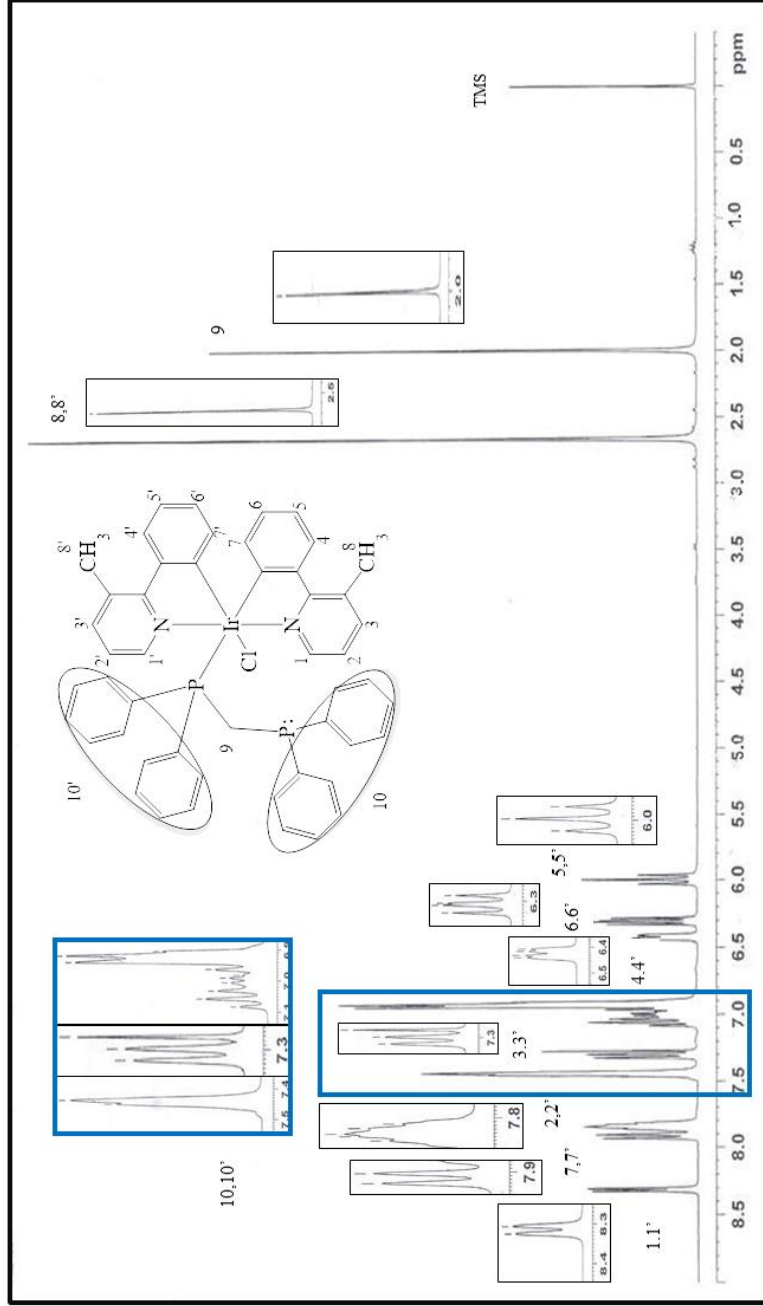
โปรตอนตำแหน่งที่ 6 และ 6' ซึ่งอยู่ถัดจากโปรตอนตำแหน่งที่ 5 แสดงสัญญาณเป็น triplet (t) ($J = 7.5 \text{ Hz}$)

โปรตอนตำแหน่งที่ 7 และ 7' อยู่ตรงข้ามกับตำแหน่งที่ 4 ในวงพีนิลของลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) ($J = 8.1 \text{ Hz}$)

โปรตอนตำแหน่งที่ 8 และ 8' เป็นโปรตอนของหมู่ methyl ($-\text{CH}_3$) ในวงพิริดีนของลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine แสดงสัญญาณเป็น singlet (s) ค่า chemical shift เท่ากับ 2.50 ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 9 อยู่ตรงกลางระหว่างฟอสฟอรัสของลิแกนด์ bis(diphenylphosphino)methane แสดงสัญญาณที่สนามสูง แสดงสัญญาณเป็น singlet (s) มีค่า chemical shift เท่ากับ 2.00 ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 10 และ 10' เป็นกลุ่มโปรตอนของลิแกนด์ bis(diphenylphosphino)methane โปรตอนตำแหน่งที่ 10 และ 10' แสดงสัญญาณเป็น multiplet (m) มีค่า chemical shift เท่ากับ 6.86-7.50 ppm



รูปที่ 29 สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลาย เดมทิลซัลโฟลไซด์ ($\text{DMSO-}d_6$) (300 MHz)

3.2.1.2 ฟูเรียร์ ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)

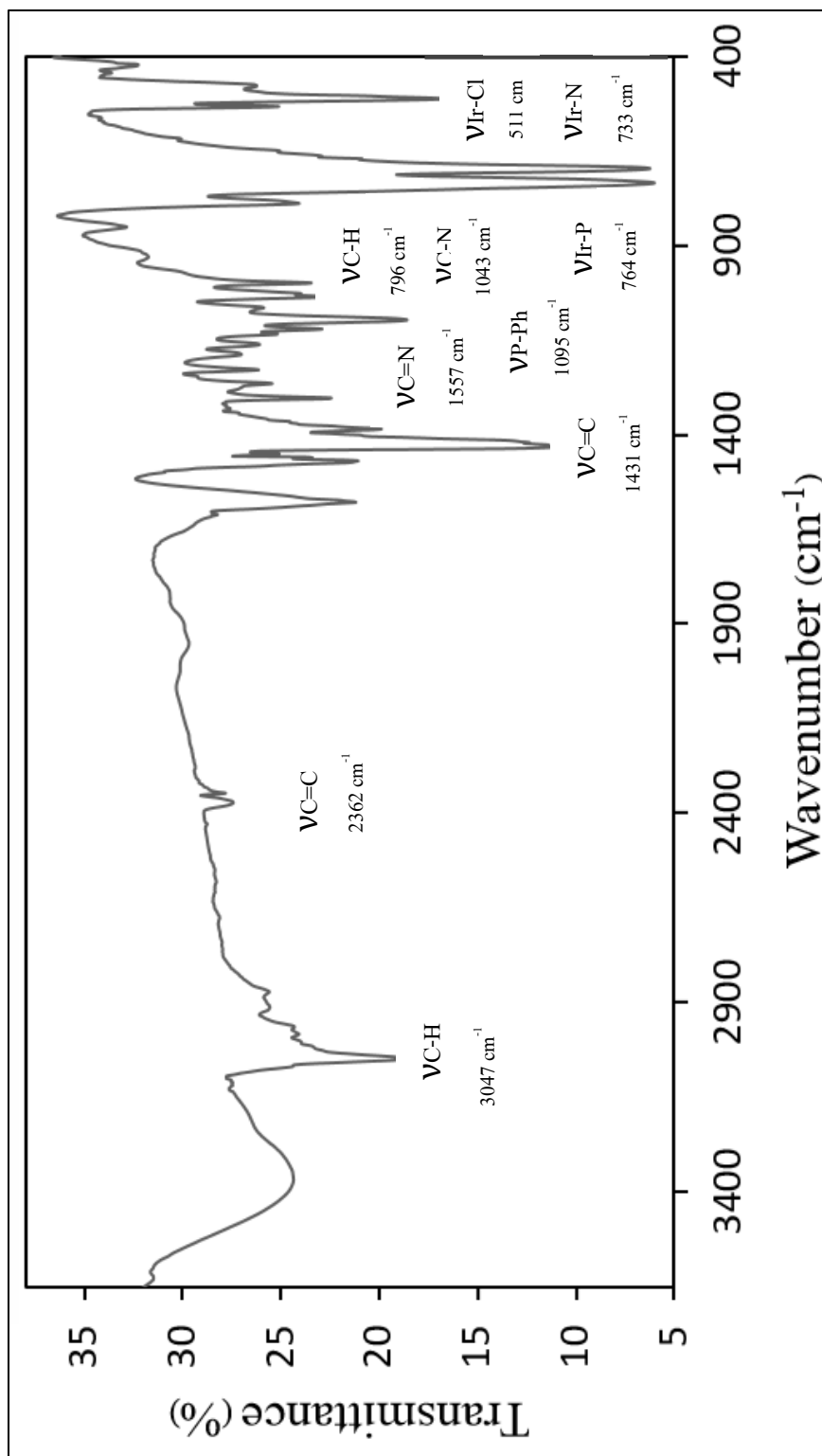
FTIR สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับพลังงานที่ใช้ในการสั่นพันธะต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการยืนยันหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวอย่าง KBr กับ สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ อัดและบดเป็นแผ่นบาง วัดในช่วงความถี่ 4000 ถึง 400 cm^{-1} สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ แสดงดังรูปที่ 30 ข้อมูลการสั่นของพันธะต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 แสดงข้อมูลสเปกตรัมการสั่นของพันธะที่สำคัญของ $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

การสั่นของพันธะ	ความถี่ (cm^{-1})
C-H stretching	3047(s)
C=C bending	2362(s)
C=C stretching	1431(s)
C=N stretching	1557(s)
C-N stretching	1043(s)
P-Ph stretching	1095(s)
C-H bending	796(m)
Ir-P stretching	764(s)
Ir-N stretching	733(s)
Ir-Cl stretching	511(s)

s= strong m= medium

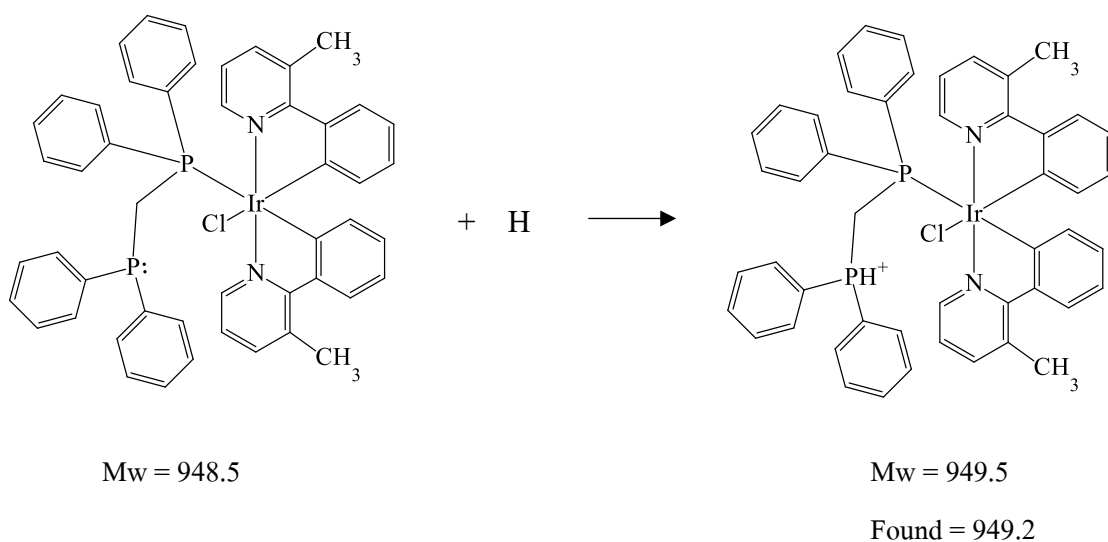
คลื่นความถี่ที่ใช้ในการสั่นของพันธะที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ อยู่ในช่วง 1600 ถึง 500 cm^{-1} โดยตำแหน่งการสั่นของพันธะที่ใช้ในการบ่งชี้การเกิดพันธะระหว่างโลหะ และลิแกนด์รอบแกนโคออร์ดิเนตได้แก่ $\nu(\text{Ir-N})$, $\nu(\text{Ir-Cl})$ และ $\nu(\text{Ir-P})$ ปรากฏเลขคลื่นในช่วง $800 - 400\text{ cm}^{-1}$ (Horn, H.G. *et al.*, 1971)



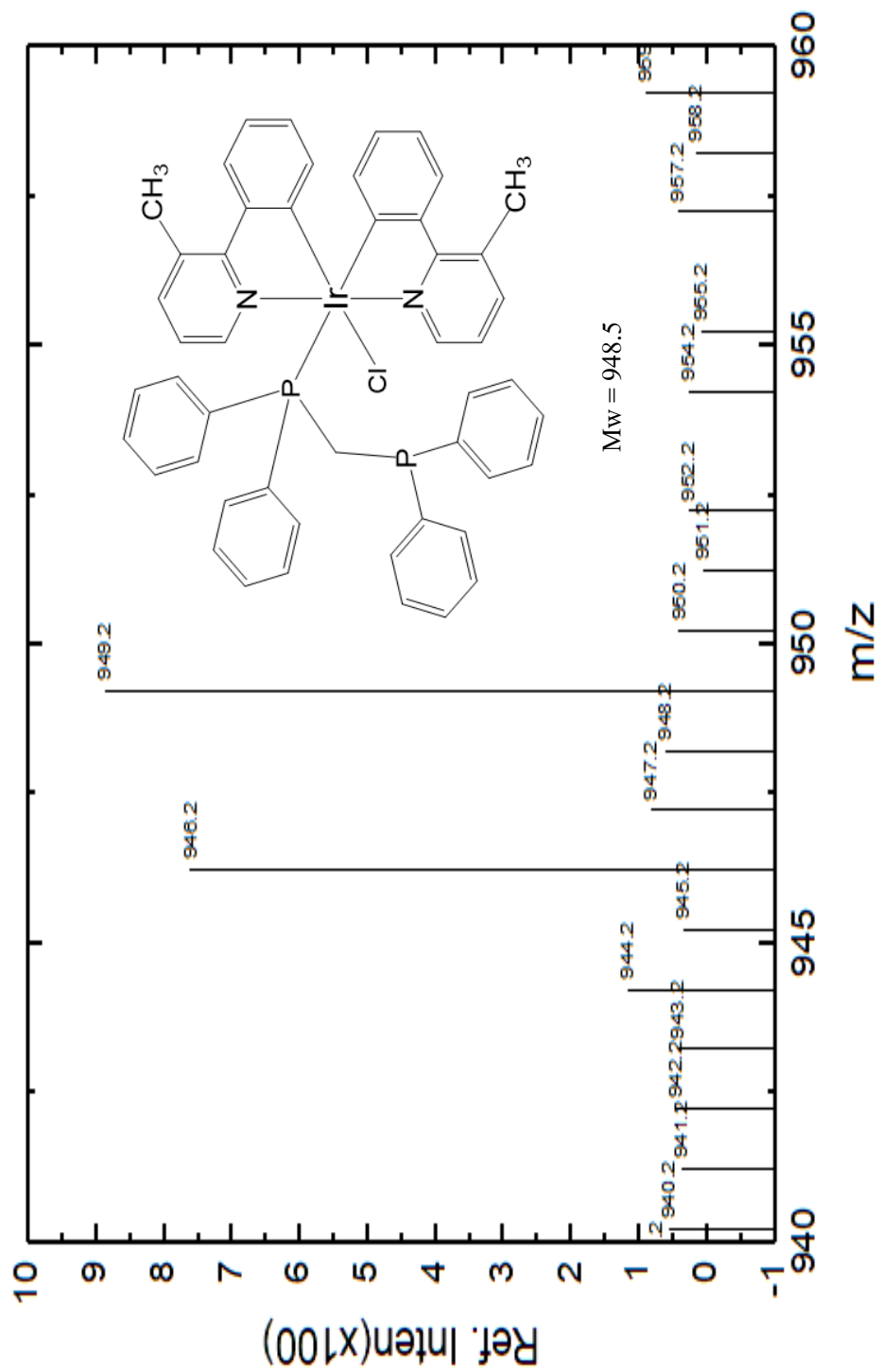
รูปที่ 30 FT-IR สเปกตรัม ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)

3.2.1.3 อิเล็กโตรสเปรย์ ไอออนเซชัน แมส สเปกโตรสโกปี (Electrospray ionization mass spectroscopy, ESI-MS)

แมสสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl แสดงดังรูปที่ 32 ซึ่งมวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากับ 948.5 จากข้อมูลที่ได้พบว่าพีกที่มีความเข้มสูงสุด ค่า m/z เท่ากับ 949.2 (Rel. abundant 100%) ซึ่งตรงกับมวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl + H เนื่องจากมี อะตอมของ H⁺ เข้ามา 1 อะตอม สมการการแทนที่ของโปรตอนแสดงดังรูปที่ 31



รูปที่ 31 แสดงสมการการแทนที่ของ H⁺ 1 โปรตอน



รูปที่ 32 ESI-MS ของ Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl

3.2.1.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Elemental analysis)

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน (C) ไนโตรเจน (N) และไฮโดรเจน (H) โดยการคำนวณทางทฤษฎีเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ปรากฏว่า ปริมาณของ ไนโตรเจน คาร์บอน และ ไฮโดรเจนจากการคำนวณ มีค่าสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ดังแสดงในตารางที่ 3.8

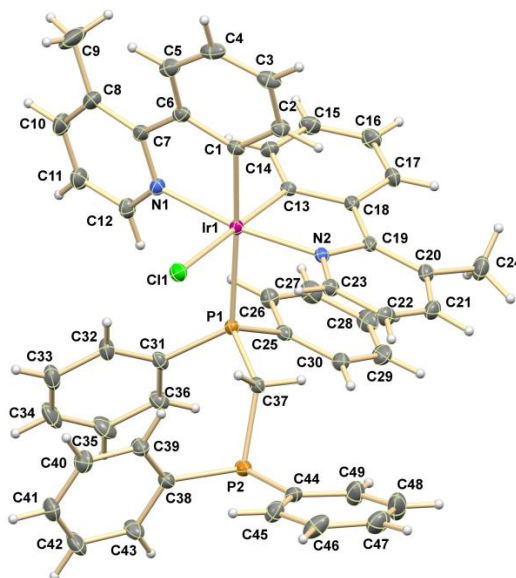
ตารางที่ 3.8 ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H และ N ของสารประกอบเชิงซ้อน
 $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

การวิเคราะห์	% ธาตุ (SD)		
	ไนโตรเจน	คาร์บอน	ไฮโดรเจน
คำนวณทางทฤษฎี	2.95	61.99	4.42
วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ	2.92±0.01	61.44±0.02	4.56±0.01

3.2.1.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (Single crystal X-ray diffractometry)

ผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ (รูปที่ 33) เตรียมโดยการตกผลึกในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนกับอีเทอร์โดยเทคนิคการแพร่ รูปร่าง และโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้มีระบบผลึกเป็น โมโนคลินิก (Monoclinic) และหมู่ปริภูมิเป็น Cc ข้อมูลผลึก ความยาวพันธะ และมุมพันธะสำคัญบางส่วนแสดงในตารางที่ 3.9 - 3.11 ตามลำดับ (ข้อมูลความยาวพันธะและมุมพันธะทั้งหมดอยู่ในภาคผนวก)

ผลการศึกษาพบว่า Ir(III) ในสารประกอบเชิงซ้อนมีเลข โคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 เกิดพันธะกับลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine (3m-ppy) ซึ่งเป็น bidentate ligand ที่สร้างพันธะผ่านอะตอม N และ C ส่วนลิแกนด์ bis(diphenylphosphino)methane (dppm) เกิดพันธะผ่านอะตอม P แบบ monodentate ligand และเกิดพันธะอีก 1 พันธะกับ Cl ลิแกนด์ ความยาวพันธะรอบอะตอมกลาง Ir-N ในวงพิริดีน มี Ir1-N1 และ Ir1-N2 เท่ากับ 2.061(5) และ 2.061(5) Å ตามลำดับ ความยาวพันธะของ Ir-C มี Ir1-C1 และ Ir1-C13 เท่ากับ 2.035(6) และ 2.007(5) Å ตามลำดับ และ ความยาวพันธะของ Ir-P และ Ir-Cl มี Ir1-P1 และ Ir1-Cl1 เท่ากับ 2.4249(16) และ 2.5007(16) Å ตามลำดับ มุมพันธะรอบอะตอมกลางของ Ir(III) แสดงมุมพันธะของกิลेट 3m-ppy อยู่ในตำแหน่งข้าง (-cis) ให้ค่ามุมพันธะ $\text{C}(1)\text{-Ir}(1)\text{-N}(1) = 79.2(2)^\circ$ และ $\text{C}(13)\text{-Ir}(1)\text{-N}(2) = 80.0(2)^\circ$ โดยตำแหน่งของอะตอม N(1) และ N(2) ของวงพิริดีนทั้งสองอยู่ในตำแหน่งตรงข้าม (trans) กับส่วนมุมพันธะของ $\text{N}(2)\text{-Ir}(1)\text{-P}(1)$ ให้ค่าเท่ากับ $84.39(13)^\circ$ และ $\text{P}(1)\text{-Ir}(1)\text{-Cl}(1)$ เท่ากับ $87.33(5)^\circ$ ซึ่งเป็นมุมที่แคบกว่า ideal angle 90° ทั้งสิ้น ประกอบกับหากพิจารณามุมพันธะในตำแหน่ง axial ของ $\text{C}(13)\text{-Ir}(1)\text{-Cl}(1)$ เท่ากับ $175.17(17)^\circ$ มีค่าเบี่ยงเบนไปจาก ideal angle 180° จากข้อมูลดังกล่าว โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนจึงเป็นแบบ distorted octahedral geometry ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายคลึงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ Sung Ouk Jung และคณะ (Jung, S. O. *et al.*, 2003)

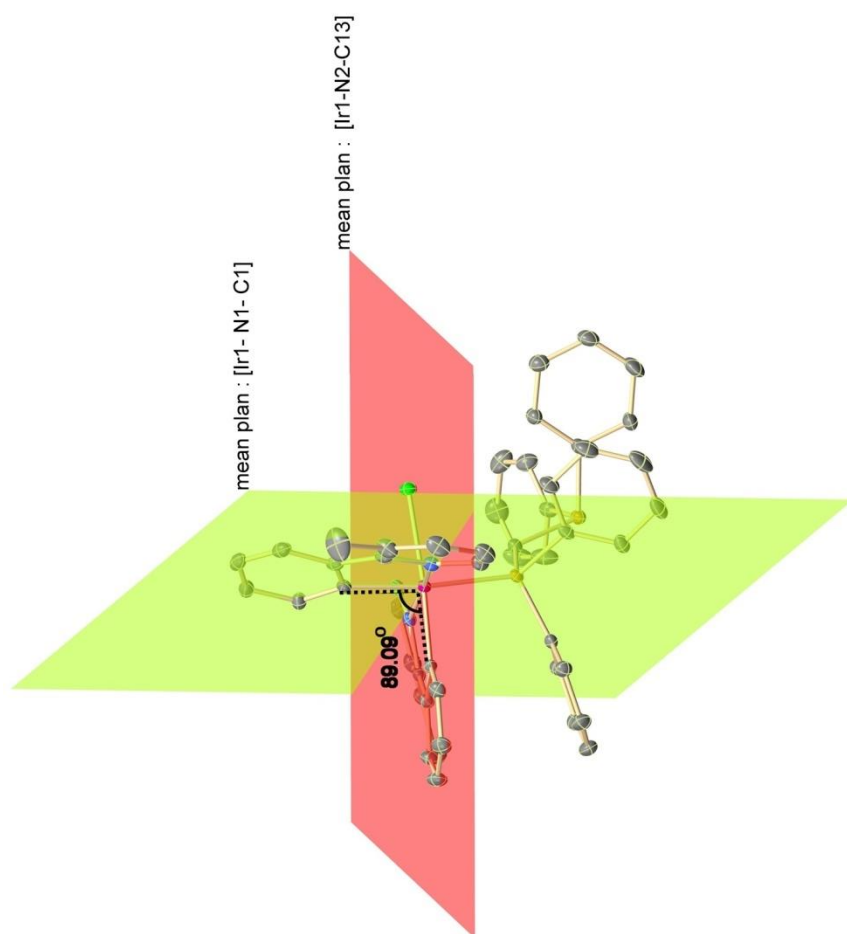


รูปที่ 33 โครงสร้างของผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

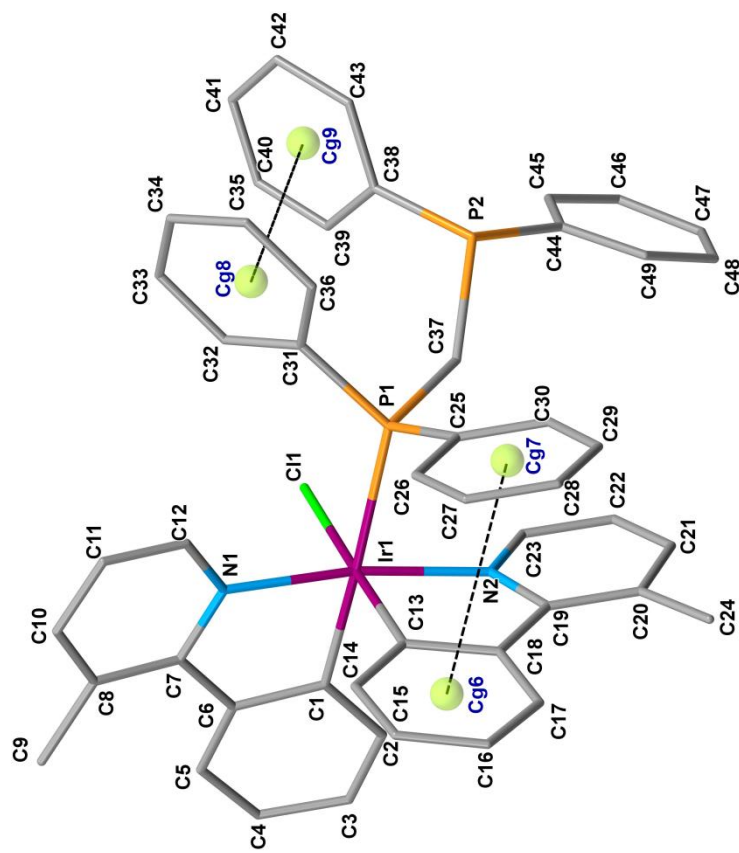
มุมระหว่างระนาบ $[\text{Ir1-C1-N1}]$ และ $[\text{Ir1-N2-C13}]$ มีค่าเท่ากับ 89.09° บ่งชี้ให้เห็นว่าเป็นโครงสร้างแบบ cis- ของลิแกนด์ 3m-ppy ในสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 34 ค่าเบี่ยงเบนระหว่างระนาบของวงพิริดีนและวงฟีนิลในโมเลกุลของลิแกนด์ 3m-ppy ที่แลต คือ 18.380° และ 10.647° ตามลำดับ โดยการเบี่ยงเบนของระนาบระหว่างวงพิริดีนและวงฟีนิลในโมเลกุลของลิแกนด์นั้นแตกต่างกัน เนื่องจากผลของแรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุล (intramolecular) และ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (intermolecular) ในโครงสร้างผลึก

จาก crystal packing ตามรูปที่ 35 พบว่า มีอันตรกิริยาที่เป็นแรงที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุล (intramolecular force) เป็นแรงที่เกิดจากอันตรกิริยาของไพออิเล็กทรอนิกส์ระหว่างวงฟีนิลของลิแกนด์ dppm และ 3m-ppy $\text{Cg6} \cdots \text{Cg7} = 3.7460(1)\text{\AA}$ รวมถึงอันตรกิริยาจากไพออิเล็กทรอนิกส์ระหว่างวงฟีนิลของลิแกนด์ dppm เอง $\text{Cg8} \cdots \text{Cg9} = 3.8745(1)\text{\AA}$ นอกจากนี้ อันตรกิริยาภายในโมเลกุลยังมีอันตรกิริยา C-H \cdots π intramolecular force เกิดขึ้นระหว่าง C-H จากวงฟีนิลของลิแกนด์ dppm กับ ศูนย์กลางของระนาบวงพิริดีนของลิแกนด์ 3m-ppy 2 โมเลกุล $\text{C14-H14} \cdots \text{Cg3}$; Cg3 ดังแสดงในรูปที่ 36 ข้อมูลความยาวพันธะ และระยะระหว่าง H \cdots Cg รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.12 รวมถึงอันตรกิริยา C-H \cdots π ของ $\text{C37-H37B} \cdots \text{Cg4}$; Cg4 ซึ่งเป็นพันธะ C-H ที่ตำแหน่ง methyl ส่วนที่เชื่อมต่อกับส่วนของ diphosphine ของลิแกนด์ dppm กับจุดศูนย์กลางระนาบของวงพิริดีนของลิแกนด์ 3m-ppy ที่อยู่ข้างเคียง แสดงดังรูปที่ 34 ในส่วนของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลพบว่า เกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะ ได้แก่ C-H \cdots π และ พันธะไฮโดรเจนของลิแกนด์ dppm กับ ไพออิเล็กทรอนิกส์ของวงพิริดีนของลิ

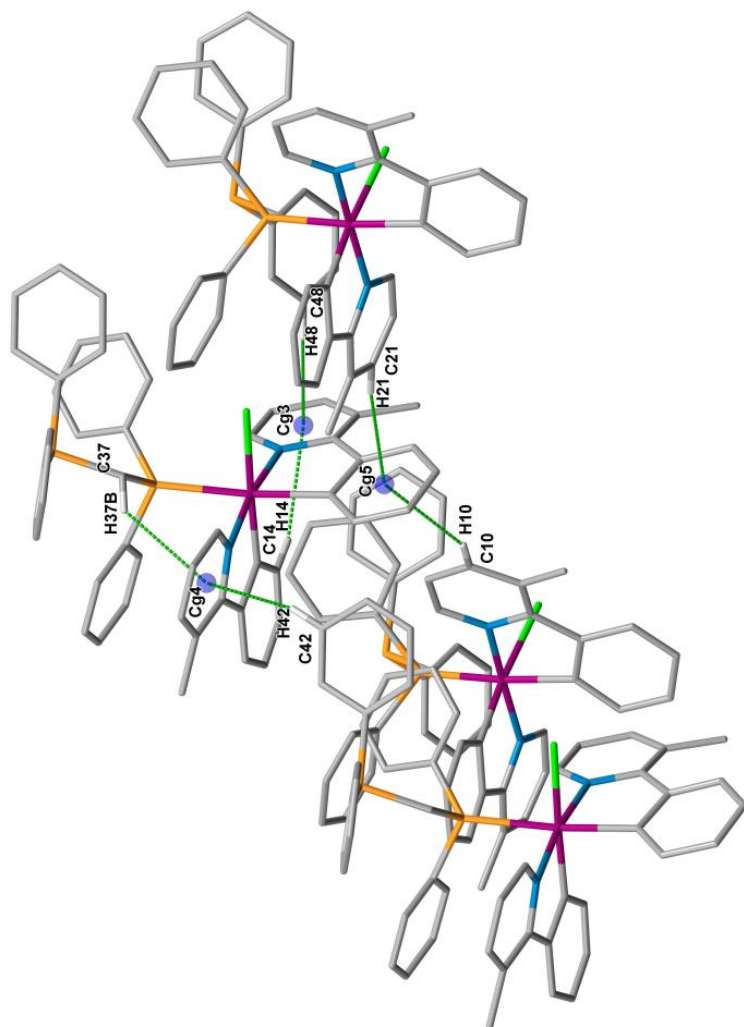
แกนด์ 3m-ppy ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้ C-H---Cl โดยตามรูปที่ 37 C-H--- π เป็นของพันธะ C-H C48-H48---Cg3, C42-H42---Cg4, C10-H10---Cg5 และ C21-H21---Cg5 ซึ่งมีความยาวพันธะ และระยะของอันตรกิริยาแสดงดังตารางที่ 3.12 ส่วนพันธะไฮโดรเจน C-H---Cl เกิดขึ้นจาก H จากพันธะ C-H ของวงฟีนิลของลิแกนด์ dppm เกิดอันตรกิริยากับอะตอม Cl C49-H49---Cl1^{#1}, #1 : x-1/2, -y+3/2, z-1/2 แสดงระยะของพันธะไฮโดรเจนดังกล่าวในตารางที่ 3.12



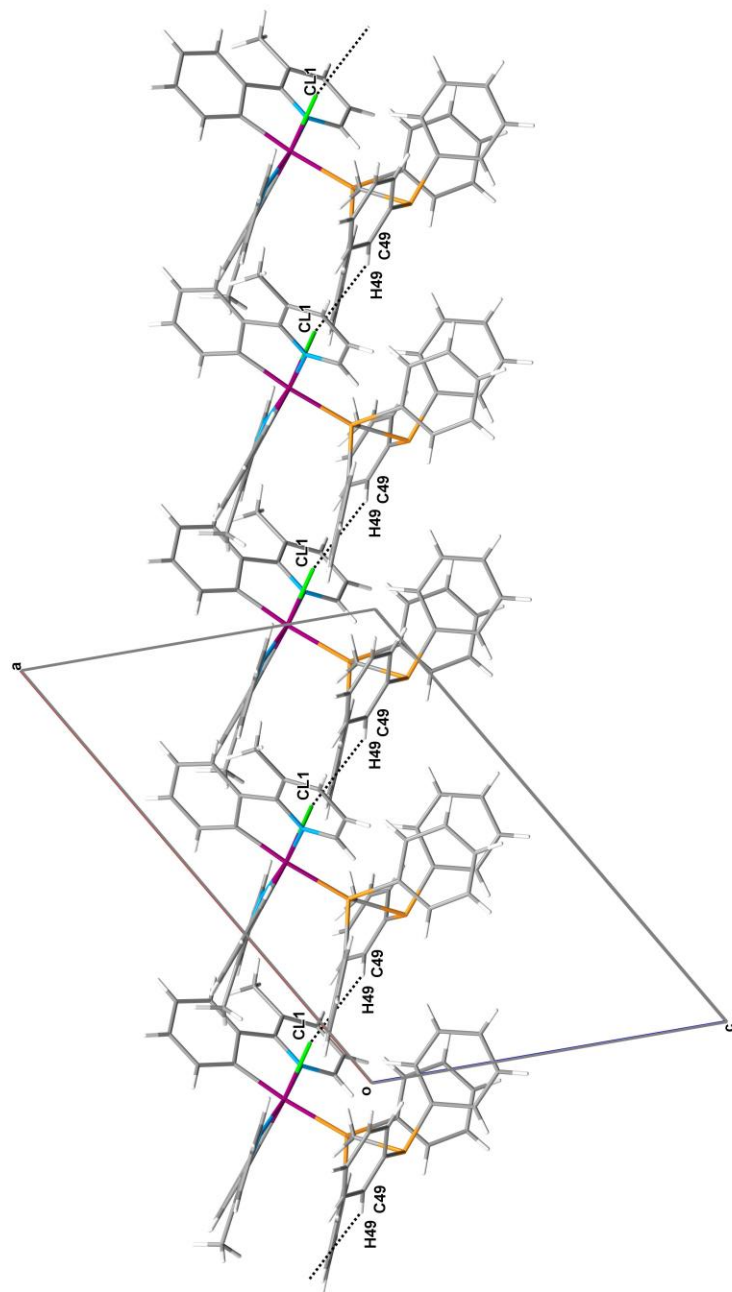
รูปที่ 34 มุมระหว่างระนาบ [Ir1-C1-N1] และ [Ir1-N2-C13]



รูปที่ 35 แรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุลintramolecular π --- π interactions ระหว่าง วงฟีนิล (ละเว้นอะตอม H)



รูปที่ 36 แรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุล (intramolecular) และ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (intermolecular) โดย C-H... π interactions



รูปที่ 37 ภาพ 1 มิติของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (intermolecular interaction) โดย C-H...Cl interactions

ตารางที่ 3.9 ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

Identification code	$\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$
Empirical formula	$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{ClIrN}_2\text{P}_2$ [+ solvent]
Formula weight	948.43
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	$a = 17.7628(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 25.6901(9)$ Å $\beta = 120.5430(10)^\circ$. $c = 11.7808(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	4630.0(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.361 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.043 mm ⁻¹
$F(000)$	1896
Crystal size	0.315 x 0.179 x 0.102 mm ³
Theta range for data collection	1.927 to 25.000°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -30 ≤ k ≤ 30, -14 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	37248
Independent reflections	8053 [$R(\text{int}) = 0.0358$]
Completeness to theta = 25.000°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.677
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8053 / 2 / 498
Goodness-of-fit on F^2	1.057
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]	$R1 = 0.0206$, $wR2 = 0.0504$
R indices (all data)	$R1 = 0.0218$, $wR2 = 0.0512$
Largest diff. peak and hole	0.998 and -0.382 e.Å ⁻³

ตารางที่ 3.10 ความยาวพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมในโมเลกุลผลึกเดี่ยวของ
สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Ir(1)-C(13)	2.007(5)
Ir(1)-C(1)	2.035(6)
Ir(1)-N(2)	2.061(5)
Ir(1)-N(1)	2.061(5)
Ir(1)-P(1)	2.4249(16)
Ir(1)-Cl(1)	2.5007(16)

ตารางที่ 3.11 มุมพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมในโมเลกุลของสาร
ประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

พันธะ	มุมพันธะ(°)
C(13)-Ir(1)-C(1)	91.2(2)
C(13)-Ir(1)-N(2)	80.0(2)
C(1)-Ir(1)-N(2)	95.5(2)
C(13)-Ir(1)-N(1)	93.0(3)
C(1)-Ir(1)-N(1)	79.2(2)
N(2)-Ir(1)-N(1)	171.24(19)
C(13)-Ir(1)-P(1)	95.53(15)
C(1)-Ir(1)-P(1)	173.15(17)
N(2)-Ir(1)-P(1)	84.39(13)
N(1)-Ir(1)-P(1)	101.69(15)
C(13)-Ir(1)-Cl(1)	175.17(17)
C(1)-Ir(1)-Cl(1)	85.87(17)
N(2)-Ir(1)-Cl(1)	96.44(14)
N(1)-Ir(1)-Cl(1)	90.20(14)
P(1)-Ir(1)-Cl(1)	87.33(5)

ตารางที่ 3.12 Hydrogen bond and C-H... π interactions of the complex (Å and °).

Cg3 : N1-C7-C8-C9-C10-C11-C12 ; Cg4 : N2-C19-C20-C21-C22-C23; Cg5 :
C1-C2-C3-C4-C5-C6

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(23)-H(23)...Cl(1)	0.93	2.70	3.350(6)	127.4
C(32)-H(32)...Cl(1)	0.93	2.88	3.689(8)	145.7
C(37)-H(37A)...Cl(1)	0.97	2.76	3.483(5)	132.2
C(49)-H(49)...Cl(1)#1	0.93	2.89	3.594(8)	133.9
C(10)-H(10) ...Cg5 ⁱ	0.93	2.89	3.6953(1)	145.0
C(14)-H(14) ...Cg3	0.93	2.90	3.6930(1)	144.0
C(21)-H(21) ...Cg5 ⁱⁱ	0.93	2.88	3.7984(1)	168.0
C(37B)-H(37B) ...Cg4	0.97	2.80	3.5535(1)	135.0
C(42)-H(42) ...Cg4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.79	3.6647(1)	137.0
C(48)-H(48) ...Cg3 ⁱⁱ	0.93	2.91	3.7214(1)	146.0

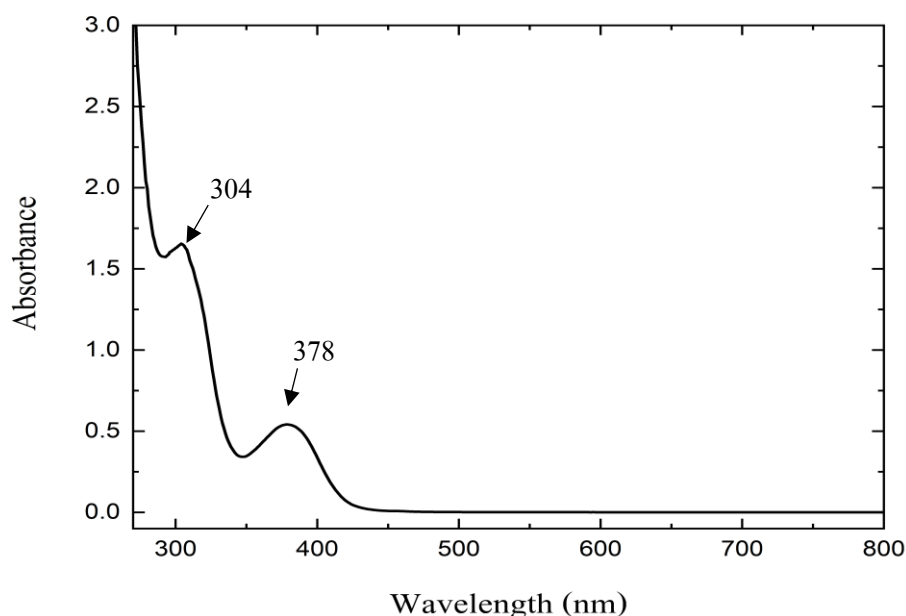
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$

Symmetry transformation for Cg : i : $x, -y, 1/2+z$ ii : $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ z iii : $x, y, 1+z$

3.2.2 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง

3.2.2.1 ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

UV-Visible absorption spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดการดูดกลืนแสงช่วงแสงขาวและช่วงรังสียูวี สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ศึกษาที่ความเข้มข้น $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์ (DMSO) ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 38 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนนี้ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) ที่ 378 นาโนเมตร และมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับ $4.20 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งจากการเทียบเคียงกับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกัน (Garces, F. O. *et al.*, 1988) เป็นการ transition แบบ metal-to-ligand charge transfer และที่ความยาวคลื่นสูงสุดปรากฏแถบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูงสุดที่ 304 นาโนเมตร ($\epsilon = 1.20 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ซึ่งเกิดจากการทรานซิชันแบบ $\pi-\pi^*$ จากส่วนของโมเลกุลลิแกนด์

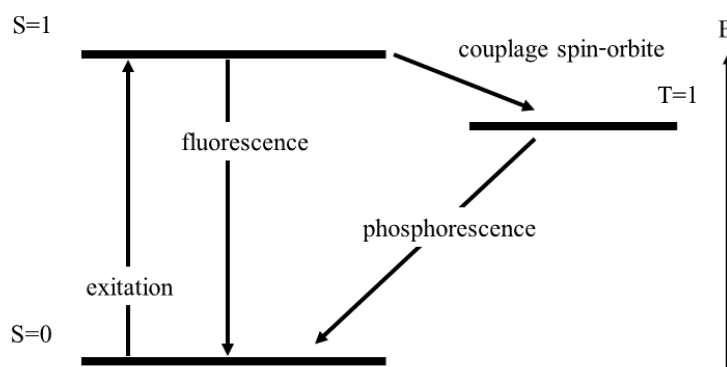


รูปที่ 38 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ความเข้มข้น $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์

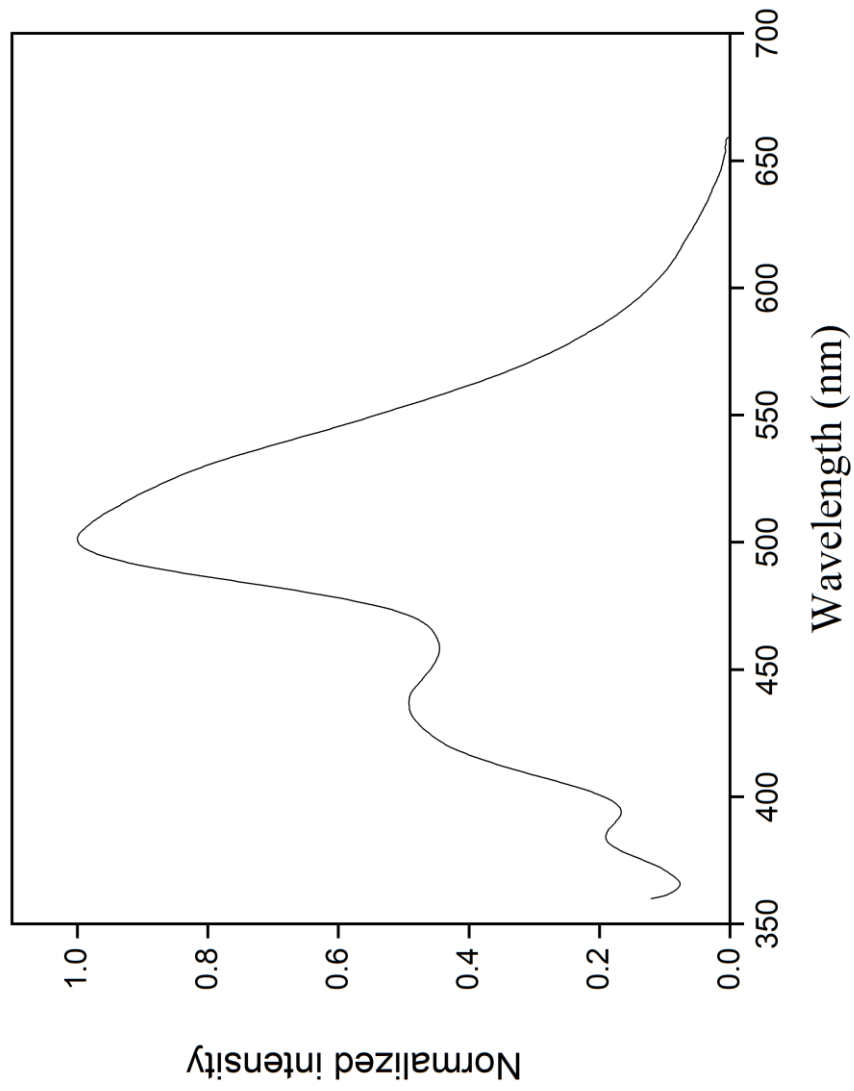
3.2.2.2 การศึกษาการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

การเรืองแสง (luminescence) คือการปลดปล่อยแสงออกจากสารหนึ่งโดยการกระตุ้นด้วยแสง เช่น รังสีเอกซ์ การเรืองแสง (luminescence) มี 2 ชนิด คือ ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) และ ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) แสดงดังรูปที่ 39 จากการศึกษาการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ (1.1×10^{-4} โมลาร์) เมื่อศึกษาที่อุณหภูมิห้องในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลไซด์ (DMSO) กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 340 นาโนเมตร ปรากฏตำแหน่งการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) 500 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 40

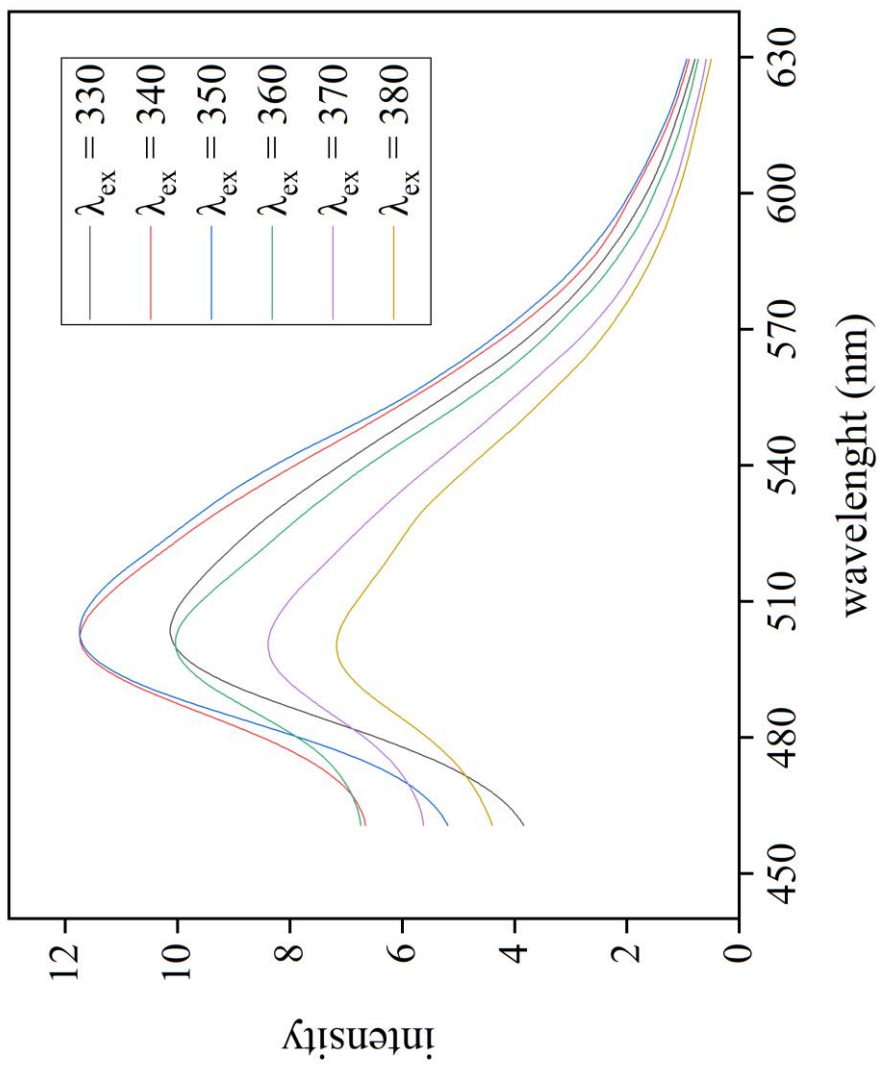
การยืนยันตำแหน่งของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยการเปลี่ยนความยาวคลื่นกระตุ้น แสดงดังรูปที่ 41 พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นตำแหน่งการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อนยังคงปรากฏที่ตำแหน่งเดิมคือการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) 500 นาโนเมตร โดยไม่เปลี่ยนแปลงตำแหน่งตามความยาวคลื่นกระตุ้นที่เพิ่มขึ้นจึงไม่ใช่สัญญาณที่เกิดจากการกระเจิงแสง (scattering light) เมื่อใช้ความยาวคลื่นของการเปล่งแสงที่ตรวจวัดได้มาทดสอบหาสเปกตรัมการกระตุ้น (excitation spectrum) พบว่าความยาวคลื่นกระตุ้นกับความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงพบในตำแหน่งที่แตกต่างกัน ความยาวคลื่นการกระตุ้นพบที่ตำแหน่ง 340 นาโนเมตร ความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงพบที่ตำแหน่ง 378 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 42 ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตไอโซเมอไรเซชัน (photoisomerization) ของโครงสร้างที่ ground state ไปเป็นอีกโครงสร้างหนึ่งที่ excited state เช่น การบิดของโมเลกุลจาก trans (ground state) ไปเป็น cis (excited state) ในลักษณะเดียวกับ (Yan, F. *et al.*, 2012)



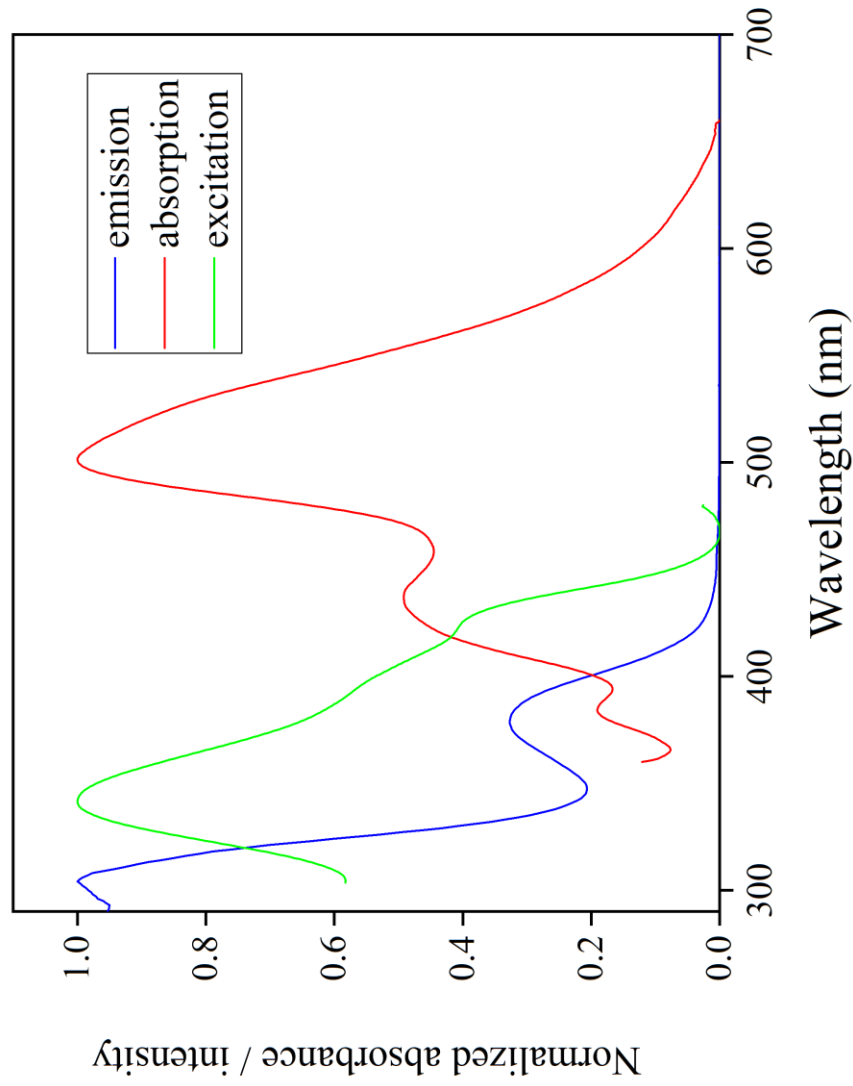
รูปที่ 39 แผนภาพพลังงานการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) และ ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence)



รูปที่ 40 สเปกตรัมการเปล่งของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{-m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลอส (DMSO) ความยาวคลื่น กระตุ้น 340 นาโนเมตร



รูปที่ 41 สเปกตรัมการเปล่งของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลาย ไดเมทิลซัลโฟล (DMSO) ความยาวคลื่นกระตุ้น 330 - 380 นาโนเมตร

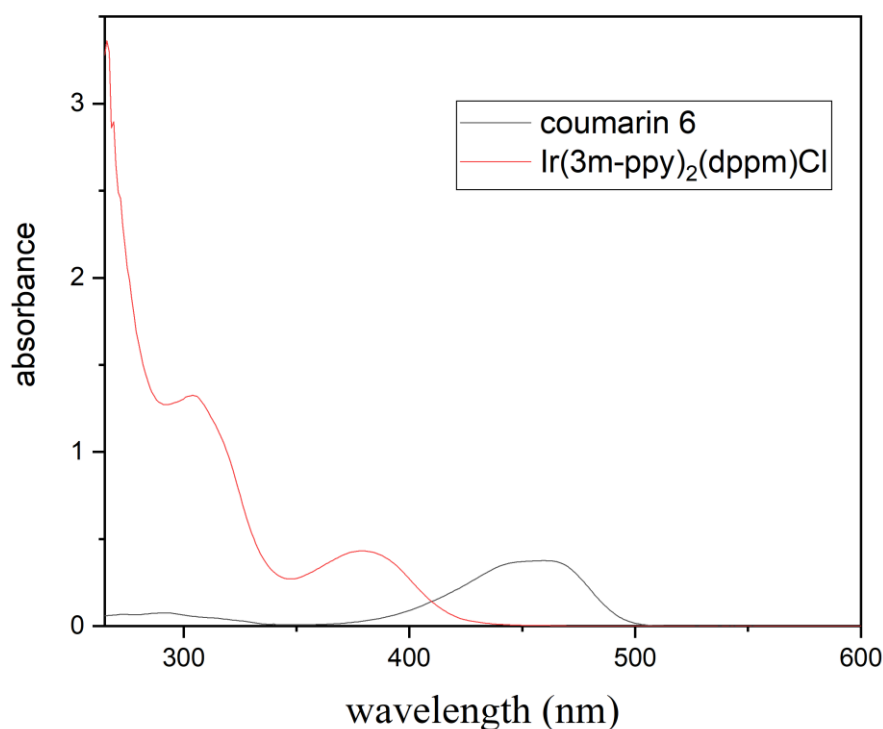


รูปที่ 42 การเปรียบเทียบการกระตุ้น การดูดกลืนแสง การเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลค์

การศึกษาควอนตัมยิลด์ (quantum yield) ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ศึกษาทั้ง real quantum yield ในสถานะของแข็ง และ relative quantum yield ในรูปแบบสารละลาย เมื่อใช้ DMSO เป็นตัวทำละลาย (Fery-Forgues, S. *et al.*, 1999) (Igawa, K. *et al.*, 2016)

1. การศึกษา real quantum yield ในสถานะของแข็ง ที่สภาวะแวดล้อม มีค่าเท่ากับ 1.3 %
2. การศึกษา relative quantum yield ในรูปแบบสารละลายเมื่อใช้ DMSO เป็นตัวทำละลาย โดยใช้ coumarin 6 ในตัวทำละลายเอทานอลเป็นสารละลายมาตรฐานอ้างอิง ซึ่งมีค่าควอนตัมยิลด์ (Φ_R) เท่ากับ 0.78 (Reynolds, G. *et al.*, 1975) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ มีค่าควอนตัมยิลด์ต่ำ เท่ากับ 0.001

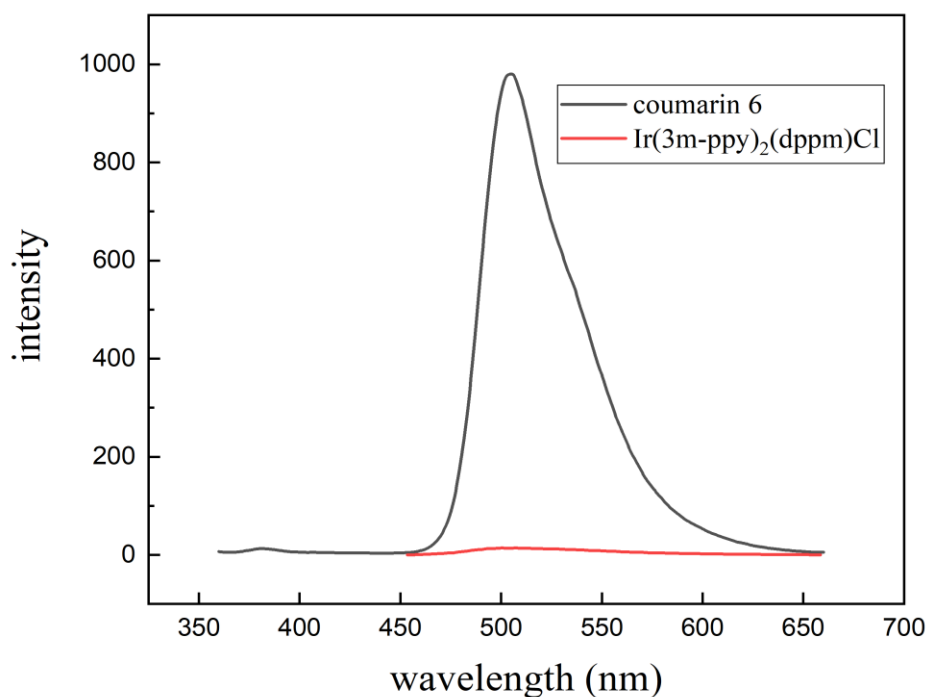
โดยค่า OD_R และ OD_S ของ coumarin 6 และสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ตามลำดับ หาได้จากค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่นที่ 340 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 43



รูปที่ 43 สเปกตร้าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ และ coumarin 6

I_R และ I_S ของ coumarin 6 และ สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ มีค่าเท่ากับ 57421.53 และ 1166.85 ตามลำดับ ซึ่งคำนวณได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของการเปล่งแสง แสดงดังรูปที่ 44

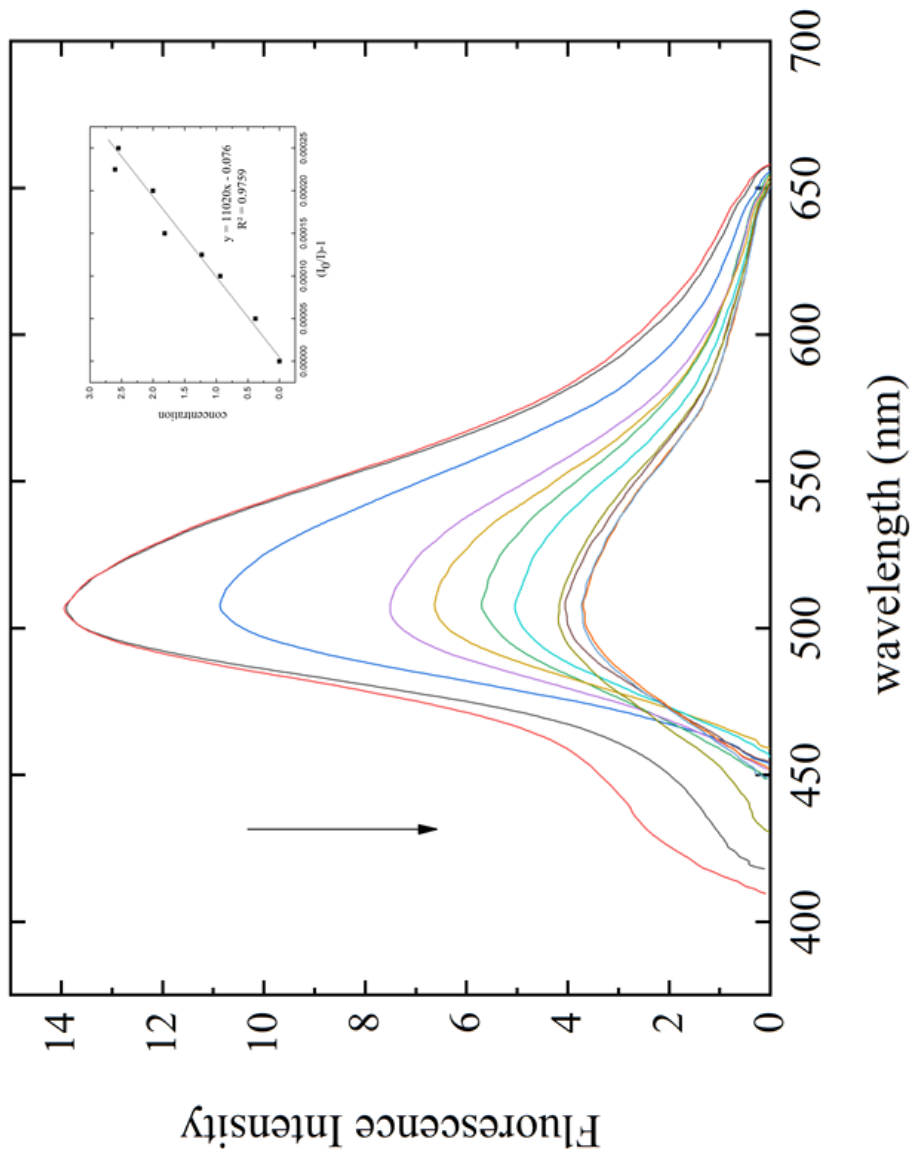
n_R และ n_S ดัชนีการหักเหของแสงในเอทานอลและตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ของ สารประกอบเชิงซ้อน coumarin 6 และ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ มีค่าเท่ากับ 1.361 และ 1.47 ตามลำดับ



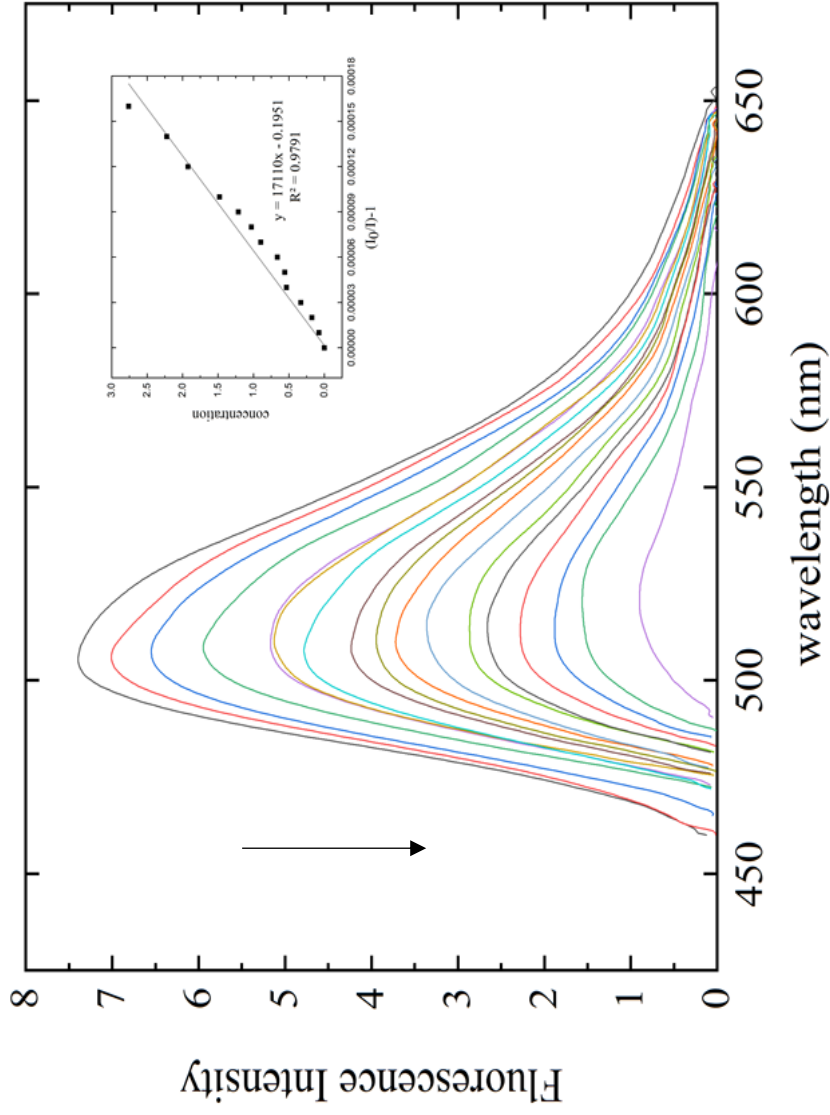
รูปที่ 44 สเปกตร้าการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ และ coumarin 6

3.2.2.3 ปฏิกริยาการระงับของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ เมื่อมีตัวระงับเป็นโลหะไอออนต่าง ๆ

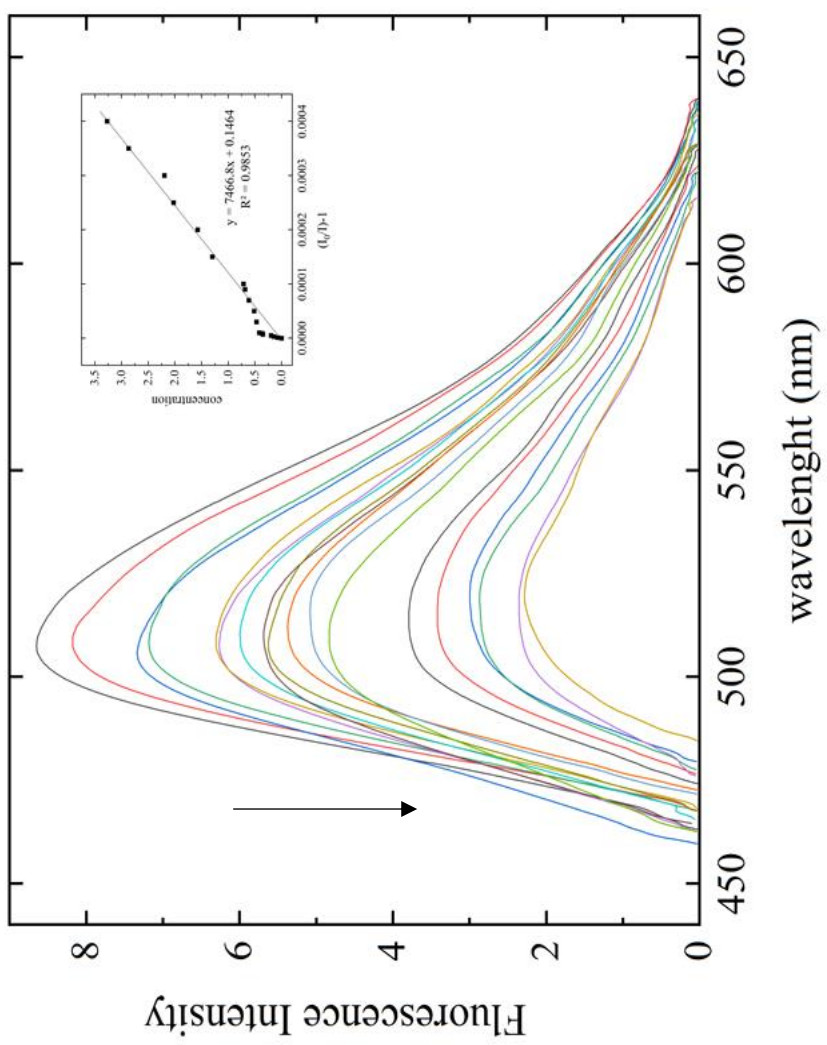
การศึกษาการระงับการเปล่งแสง (Quenching reaction) หมายถึงกระบวนการใด ๆ ที่ลดความเข้มของการเปล่งแสงของสารเมื่อความเข้มข้นของตัวระงับเพิ่มขึ้น เมื่อเติม Hg^{2+} , Fe^{3+} และ Cu^{2+} ในสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลค์ (DMSO) เกิดการระงับความเข้มของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยกรณีของ Hg^{2+} ศึกษาที่ความเข้มข้น 2.5×10^{-5} M ถึง 2.5×10^{-4} M การเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการเปล่งแสงแสดงดังรูปที่ 45 เมื่อเติม Fe^{3+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-5} M ถึง 2.5×10^{-4} M แสดงดังรูปที่ 46 และ เมื่อเติม Cu^{2+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-6} M ถึง 4.0×10^{-4} M แสดงดังรูปที่ 47 ขณะที่ศึกษาด้วยสภาวะการทดสอบเดียวกันพบว่าเมื่อมีการเติมไอออนโลหะชนิดอื่นไม่เกิดการระงับการเปล่งแสงแสดงดังรูปที่ 48 หากเปรียบเทียบความสามารถในการระงับการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ระหว่าง Hg^{2+} , Fe^{3+} และ Cu^{2+} พบว่า Fe^{3+} เกิดการระงับการเปล่งแสงของสารดีที่สุด โดยการออกแบบโครงสร้างให้ bis(diphenylphosphino)methane (dppm) เข้าจับในรูปแบบของ monodentate เพื่อให้ตำแหน่งของอะตอมอิสระ (P อะตอม) สามารถเกิดพันธะกับโลหะชนิดอื่นได้ตามทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base นั้น หมู่ phosphine (pph_3) และอนุพันธ์ถูกจัดอยู่ในกลุ่ม soft base จึงตั้งสมมุติฐานว่าสามารถเกิดพันธะ หรือเกิดแรงกระทำต่อโลหะไอออนที่เป็น soft acid ได้ดี เช่น Hg^{2+} และ Cu^{2+} (borderline) แต่อย่างไรก็ตาม Fe^{3+} ซึ่งเกิด quenching กับสารประกอบเชิงซ้อนที่ศึกษาได้ดีที่สุดนั้น จัดอยู่ในกลุ่ม hard acid กลับพบว่าสามารถเกิดพันธะกับ Fe^{3+} ได้ โดยสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (absorption spectra) ในกรณีที่มี Fe^{3+} (รูปที่ 49) ปรากฏในช่วงความยาวคลื่น 450-470 นาโนเมตร พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Fe^{3+} จะเกิดการลดลงของความเข้มข้นของการเปล่งแสง และเกิดการเพิ่มของ absorbance ทุกตำแหน่งที่มีการดูดกลืนแสง ตามความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่เพิ่มขึ้น หาก normalize ให้ absorbance สูงสุด มีค่าเท่ากัน (=1) พบว่าเกิดแถบการดูดกลืนแสงใหม่ที่มีค่าการดูดกลืนแสงต่ำเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นสูงสุด 458 นาโนเมตร (รูปที่ 50) ให้ค่า absorbance เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่กรณีของ Hg^{2+} และ Cu^{2+} ไม่พบว่าการเปลี่ยนแปลงของ absorption spectrum ที่ความยาวคลื่นใดเลย ดังแสดงในรูปที่ 49 รวมถึงไม่พบการเพิ่มขึ้นของ absorbance เลย แม้ว่าจะเพิ่มความเข้มข้นในช่วงเดียวกันแล้วก็ตาม



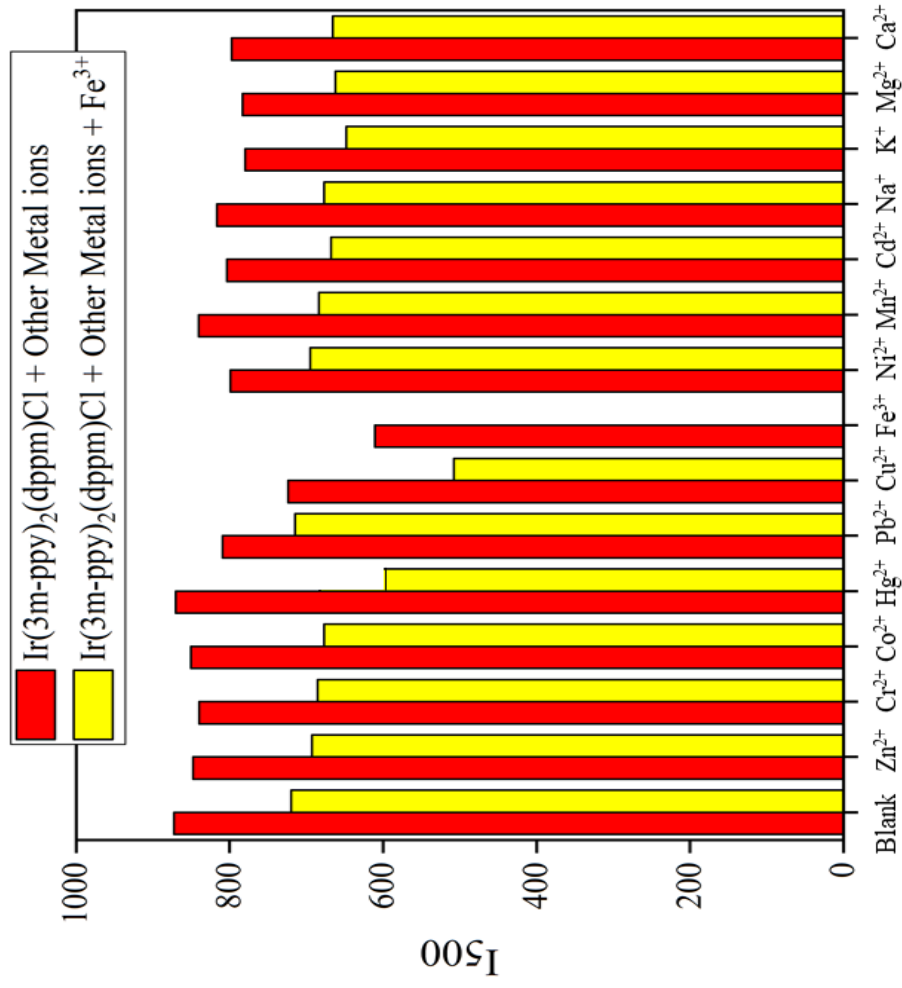
รูปที่ 45 การระงับการเปล่งแสง (Quenching reaction) เมื่อเติม Hg^{2+} (2.5×10^{-5} M ถึง 2.5×10^{-4} M) ในตัวทำละลาย DMSO



รูปที่ 46 การระงับการเปล่งแสง (Quenching reaction) เมื่อเติม Fe³⁺ (1.0×10^{-5} M ถึง 2.5×10^{-4} M) ในตัวทำละลาย DMSO

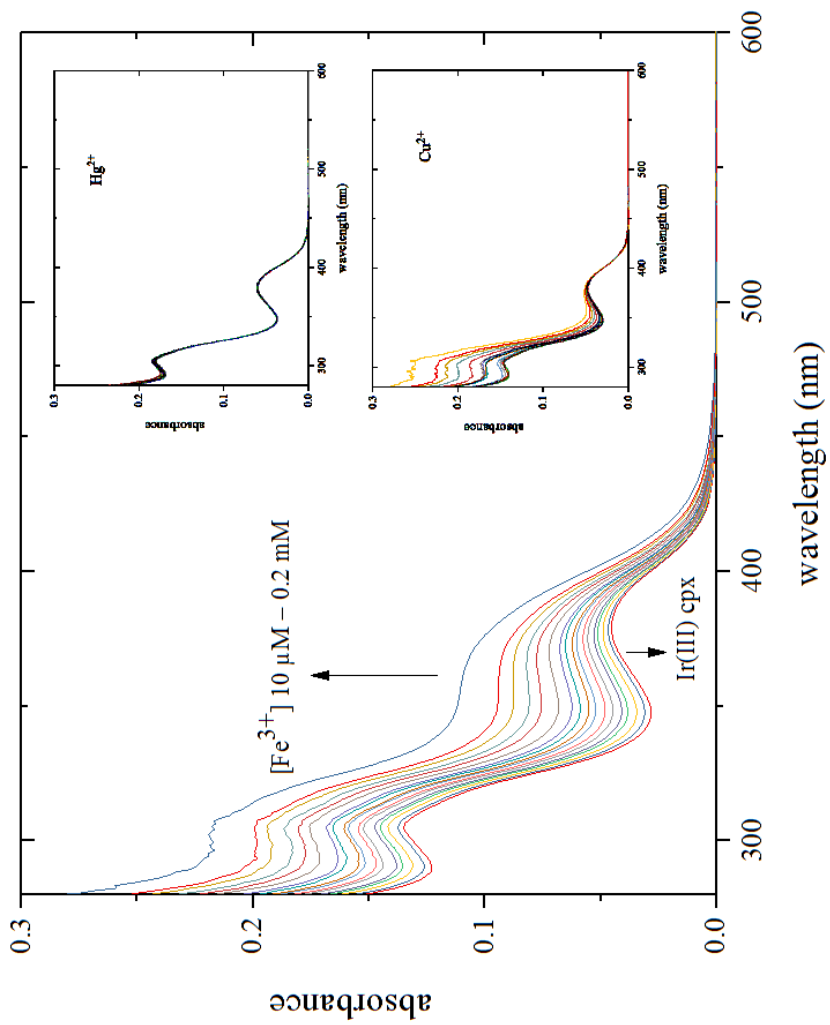


รูปที่ 47 การระงับการเปล่งแสง (Quenching reaction) เมื่อเติม Cu^{2+} (1.0×10^{-6} M ถึง 4.0×10^{-4} M) ในตัวทำละลาย DMSO

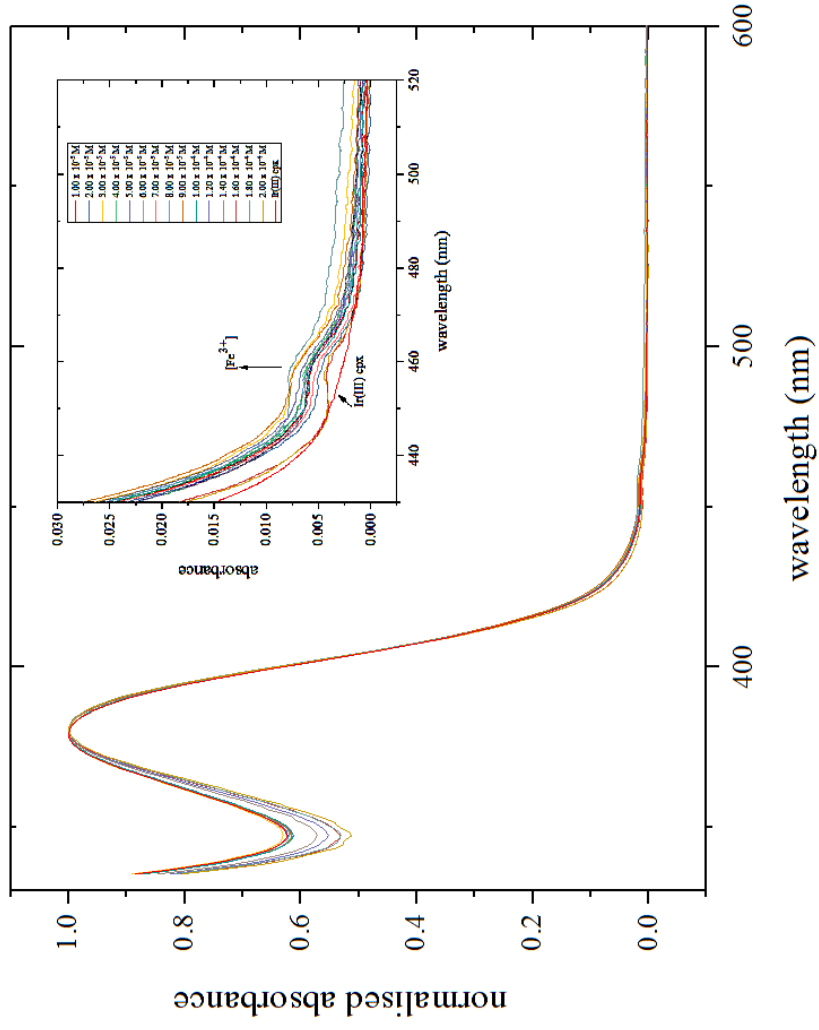


รูปที่ 48 กราฟแท่งแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl กับ โลหะต่างๆ (1.0 x 10⁻⁵ M)

ในตัวทำละลาย ไดเมทิลซัลโฟลค์ (DMSO)



รูปที่ 49 สเปกตร้าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl หลังเติมความเข้มข้นต่าง ๆ ของโลหะ Fe³⁺, Hg²⁺ และ Cu²⁺



รูปที่ 50 การวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir(3m-ppy)}_2(\text{dppm})\text{Cl}$ หลังจากการลบการดูดกลืนแสงของ Fe^{3+} ที่มีความเข้มข้นที่แน่นอน รูปด้านในคือการรวมในแถบการดูดกลืนแสงที่ 430-520 นาโนเมตร

ดังนั้นจากข้อมูลที่ตรวจวัดได้สะท้อนให้เห็นว่า $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ สามารถใช้ตรวจวัดโลหะไอออนชนิดดังกล่าวได้ แม้จะไม่มีภาวะเฉพาะเจาะจง (selectivity) จากปฏิกิริยาการระงับแต่สามารถตรวจวัดคุณลักษณะเฉพาะของการมี $\text{Fe}(\text{III})$ ได้จากการพิจารณา absorption spectrum ที่เปลี่ยนไปร่วมด้วย ซึ่งหากพล็อตความสัมพันธ์ของความเข้มแสงที่ลดลงกับความเข้มข้นของตัวระงับตาม Stern-Volmer equation ดังสมการที่ 3.3

$$\frac{I_0}{I} - 1 = K_{\text{SV}} \cdot [\text{Q}] \quad (3.1)$$

- เมื่อ I_0 คือ ความเข้มแสงจากการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อไม่มีตัวระงับ
- I คือ ความเข้มแสงจากการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อมีตัวระงับ
- K_{SV} คือ ค่าคงที่ Stern-Volmer (M^{-1})
- $[\text{Q}]$ คือ ความเข้มข้นของตัวระงับ (M)

ดังแสดงในรูปที่ 51 ที่แสดงให้เห็นกราฟเส้นตรงความชันต่ำ ในกรณีของ Cu^{2+} และ Hg^{2+} ซึ่งแปลความหมายได้ว่าเกิดปฏิกิริยาการระงับซึ่งเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่าง $\text{Ir}(\text{III})$ กับโลหะไอออนทั้งสองขึ้นด้วยค่าคงที่อัตราต่ำ ๆ ซึ่งแตกต่างจากกรณีของ $\text{Fe}(\text{III})$ ที่ให้ความสัมพันธ์เป็นเส้นโค้งเบนเข้าหาแกน y ซึ่งกราฟในลักษณะดังกล่าวเป็นการบ่งชี้กลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ 2 แบบ คือ การเกิด ground state complex formation หรือการสร้างสารประกอบเชิงซ้อนใหม่ที่สถานะพื้นระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{III})$ และ $\text{Fe}(\text{III})$ และการเกิดผลการกำบังภายใน (inner filter effect) ระบบที่ศึกษาสำหรับกลไกในกรณีแรกสามารถยืนยันได้จากการมีแถบการดูดกลืนใหม่เกิดขึ้นดังที่อธิบายก่อนหน้านี้ จากผลของรูปที่ 50 ส่วน inner filter effect (Leesakul, N. *et al.*, 2017) สามารถพิสูจน์ได้จากการพิจารณาการซ้อนทับกันของสเปกตรัมการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{III})$ กับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลตัวระงับซึ่งหมายความว่า เมื่อโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Ir}(\text{III})$ ถูกกระตุ้นไปยังสถานะกระตุ้นแล้วเกิดการเปล่งเพื่อลดระดับพลังงานของสถานะพื้นนั้น โมเลกุลของ $\text{Fe}(\text{III})$ ได้ดูดกลืนแสงที่เปล่งออกมาไว้บางส่วนทำให้ความเข้มแสงที่ตรวจวัดได้มีค่าน้อยกว่าปกติ ยิ่งความเข้มข้นของ $\text{Fe}(\text{III})$ เพิ่มขึ้นเท่าไร การดูดกลืนแสงก็จะเกิดขึ้นมาก ทำให้ค่า $\frac{I_0}{I}$ มีค่ามากกว่าที่ควรจะเป็นในแต่ละความเข้มข้นจึงส่งผลกระทบต่อลักษณะของ Stern-Volmer plot ที่เกิดขึ้นในช่วงความเข้มข้นสูง ซึ่งข้อมูลจะถูกลู่แกน y ขณะที่เมื่อพิจารณาในรูปแบบเดียวกันกับโลหะ Hg^{2+} และ Cu^{2+} จะเห็นได้ว่าการ

ซ้อนทับของสเปกตรัมการเปล่งแสงกับการดูดกลืนแสงน้อยในกรณีของ Cu^{2+} ในช่วง 300 – 350 นาโนเมตร และไม่เกิดการซ้อนทับเลยในกรณีของ Hg^{2+} ซึ่งการกำจัดผลจาก inner filter effect ในกรณีของ Fe(III) สามารถทำได้ 2 วิธี

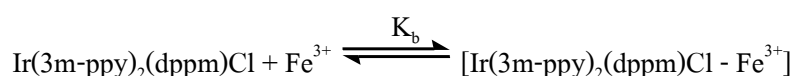
1. ใช้ emission filter ในการทดลองชนิด long pass 380 nm (filter ที่ปล่อยให้แสงที่เปล่งหลังความยาวคลื่น 380 nm ผ่านเข้าสู่ detector) เพื่อลดผลที่มาจาก re-absorption หรือ inner filter effect ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(III) พบว่า Stern-Volmer (SV) ให้ความเป็นเส้นตรง แต่อย่างไรก็ตาม re-absorption ของสารประกอบเชิงซ้อนยังคงเหลืออยู่บางส่วน แล้วศึกษาปฏิกิริยาการระงับเพื่อเปรียบเทียบผล

2. การคำนวณค่า I_0 ที่ถูกต้อง ($I_{0,\text{corr}}/I$) ดังสมการที่ 3.4 ซึ่งพิจารณาจาก average path length ของการดูดกลืนแสงของการกระตุ้น และการเปล่งแสง ให้เท่ากับ $\frac{1}{2}$ ของ cuvette length การเปล่งแสง ฟลูออเรสเซนซ์จะเกิดจาก central part of exciting beam ในกรณีที่ความเข้มข้นของตัวอย่างอยู่ในระดับต่ำ ($A < 0.05$) แสงที่ตกกระทบจะถูกลดทอนผ่าน cuvette cell (Leesakul, N. *et al.*, 2017)

$$I_{0,\text{corr}} = I_0 \cdot 10^{-\Delta A / 2} \quad (3.2)$$

โดยที่ Δ_{Abs} คือ การดูดกลืนแสงที่แตกต่างกันของ sample absorbance (A_s : luminophore Ir(III) complex + Fe^{3+} ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ) และ luminophore (A_L) absorbance บัญญัติ correction ถูกคูณกับ I_0 จากความเข้มของการเปล่งแสงลูมิเนสเซนซ์จะได้ $I_{0,\text{corr}}$ ที่ความเข้มข้นของแต่ละ quencher ค่าของ ($I_{0,\text{corr}}/I$) เป็นการพล็อตโดยการศึกษาความเข้มข้นของ Fe(III) หลังจากได้มีการแก้ไข inner filter effect การพล็อต Stern-Volmer (SV) กลายเป็นแบบเส้นตรงตามที่แสดงดังรูปที่ 52

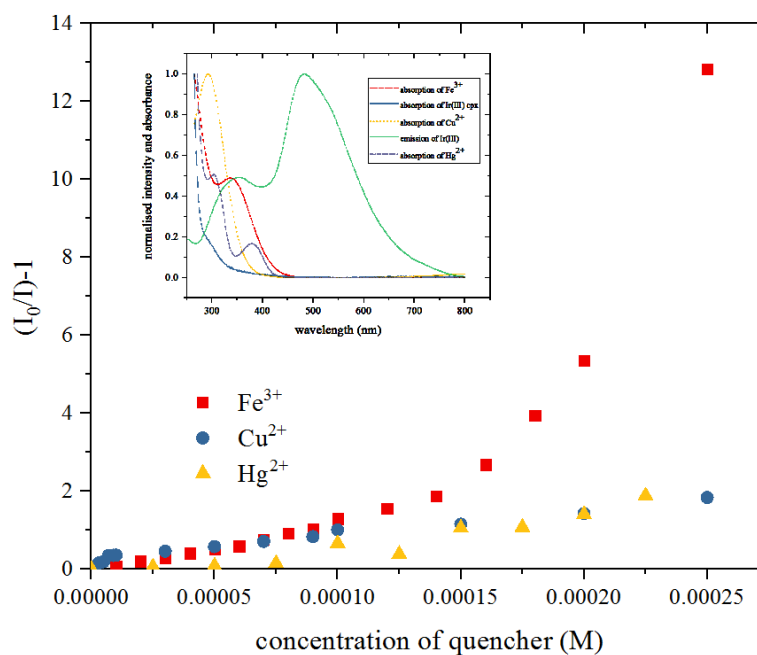
จากการตรวจวัด Fe(III) ที่วิเคราะห์ได้เมื่อนำข้อมูลจากค่าความเข้มแสงจากปฏิกิริยาการระงับมาใช้ในการคำนวณค่า binding constants (K_b) ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ กับ Fe(III) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการจับกัน หรือเกิดพันธะของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(III) กับ Fe(III) สามารถคำนวณได้จากการวิเคราะห์การพล็อต Benesi-Hildebrand ดังสมการที่ 3.5



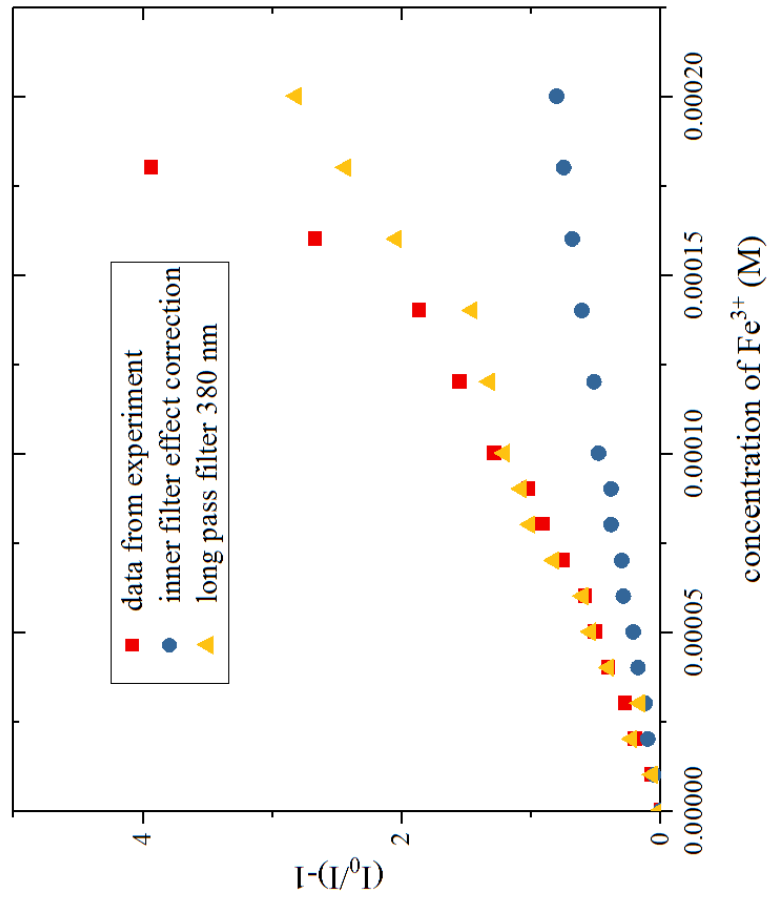
$$\frac{1}{I_0} = \frac{1}{I_0 - I'} + \frac{1}{K_b(I_0 - I')[Q]} \quad (3.3)$$

โดยค่า	K_b	คือ binding constant
	I_0	คือ initial fluorescence intensity ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(III) กับ absence ของ quencher
	I'	คือ fluorescence intensity ของโลหะ quencher ที่จับกับสารประกอบเชิงซ้อน Ir(III)
	I	คือ fluorescence intensity ของสารประกอบเชิงซ้อนในที่ที่มีความเข้มข้นของแต่ละ quencher $[Q]$ คือ ความเข้มข้นของโลหะ

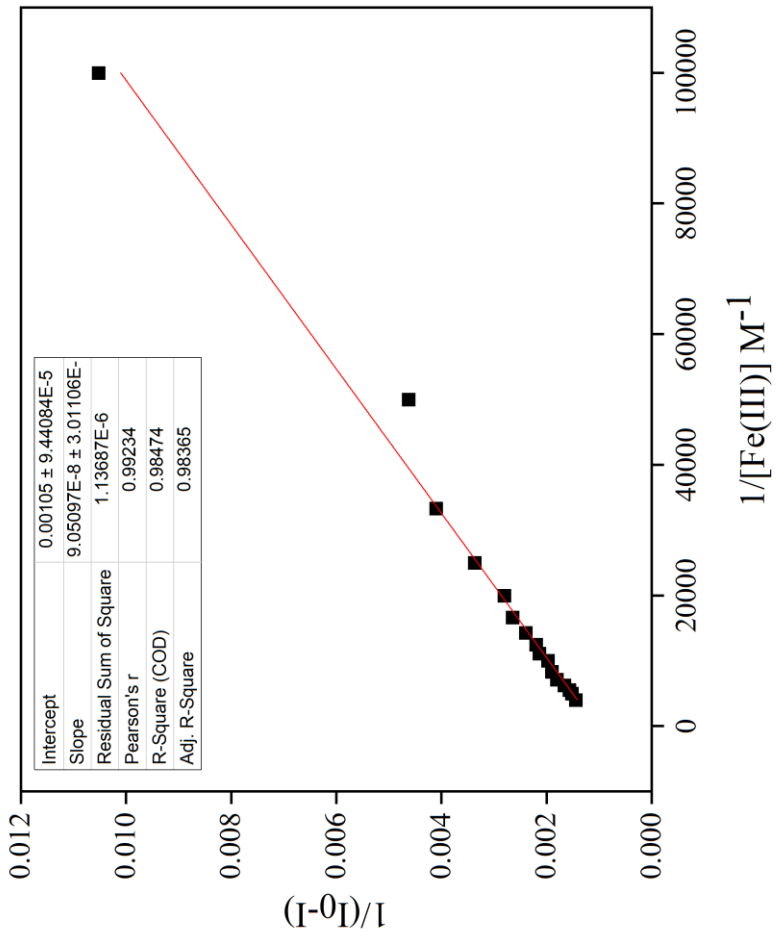
กราฟการพล็อต binding constants แสดงดังรูปที่ 53 บ่งบอกถึงการจับกันในอัตราส่วน 1:1 (ผลการพล็อตให้ความเป็นเส้นตรงสูง) ระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ กับ $\text{Fe}(\text{III})$ ค่า Binding constants เท่ากับ $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ซึ่งมีค่าสูง แสดงให้เห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ Ir(III) กับ $\text{Fe}(\text{III})$ จับหรือเกิดพันธะกันได้ดี



รูปที่ 51 พล็อต Stern-Volmer ของ quenching reaction ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ หลังเติมความเข้มข้นต่าง ๆ ของโลหะ Fe^{3+} , Hg^{2+} และ Cu^{2+}



รูปที่ 52 พล็อต Stern-Volmer ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl กับ Fe³⁺ ในสารละลาย DMSO ข้อมูลที่ได้จากการ
 ทำ correction IFE (circle plot) และข้อมูลจากการทดลอง (square plot) และข้อมูลจากการใช้ long pass filter (triangular plot)



รูปที่ 53 พล็อต Benesi-Hildebrand จากข้อมูล Luminescence titration ของ Fe³⁺

3.3 การศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนไอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ด้วยเทคนิคไซคลิก โวลแทมเมตรี

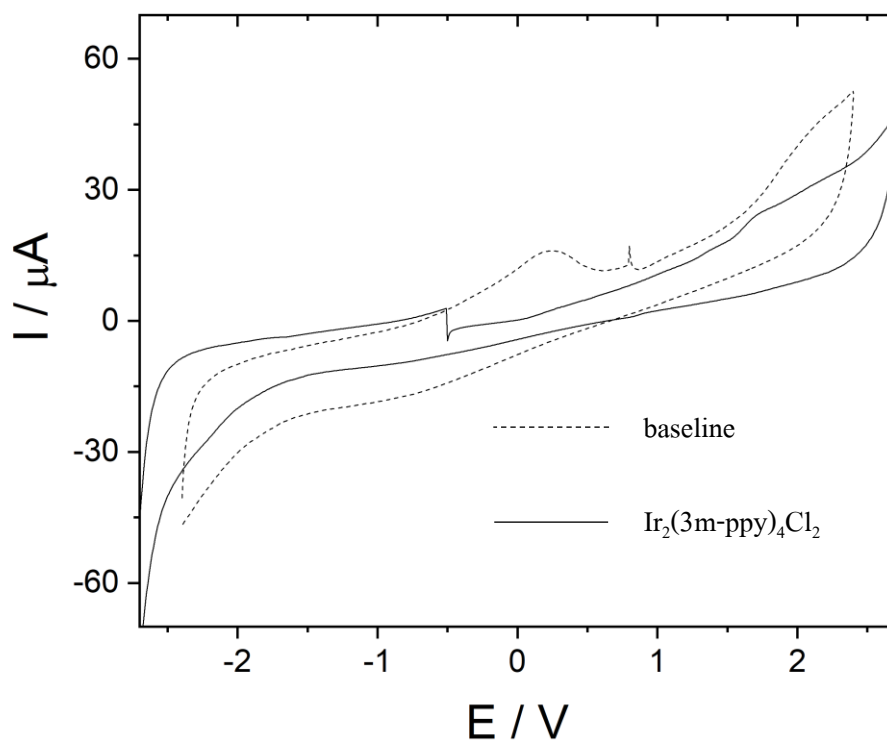
3.3.1 การศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของไอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$

การศึกษาไฟฟ้าเคมีของไอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ (ACN) แสดงดังรูปที่ 54 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ sodium perchlorate (NaClO_4) เมื่อใช้ glassy carbon electrode เป็นขั้วทำงาน ในการทดลองนี้พบว่าพีคหลัก ๆ ที่เกิดขึ้นเป็นแบบปฏิกิริยาออกซิเดชันผันกลับไม่ได้ (irreversible oxidation) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.55 V ขณะที่ในกรณีของช่วงศักย์ไฟฟ้าลบเกิดปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (irreversible peak) ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -2.25 V โดยสัญญาณที่ +1.55 V เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ir^{3+} เป็น Ir^{4+} ซึ่งคล้ายคลึงคลึงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Garces, F. O. *et al.*, 1988) (1.10 V) และที่สัญญาณ -2.25 V เป็นของปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดจากส่วนของสารประกอบอินทรีย์ภายในโมเลกุลของลิแกนด์ นอกจากนี้เมื่อตรวจสอบความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนจากการวัดแบบต่อเนื่อง 30 ครั้ง (รูปที่ 55) ยังพบพีคขนาดเล็กที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.20 และ +0.90 V ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการสลายตัวของไอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน และรีดักชันแสดงดังตารางที่ 3.13

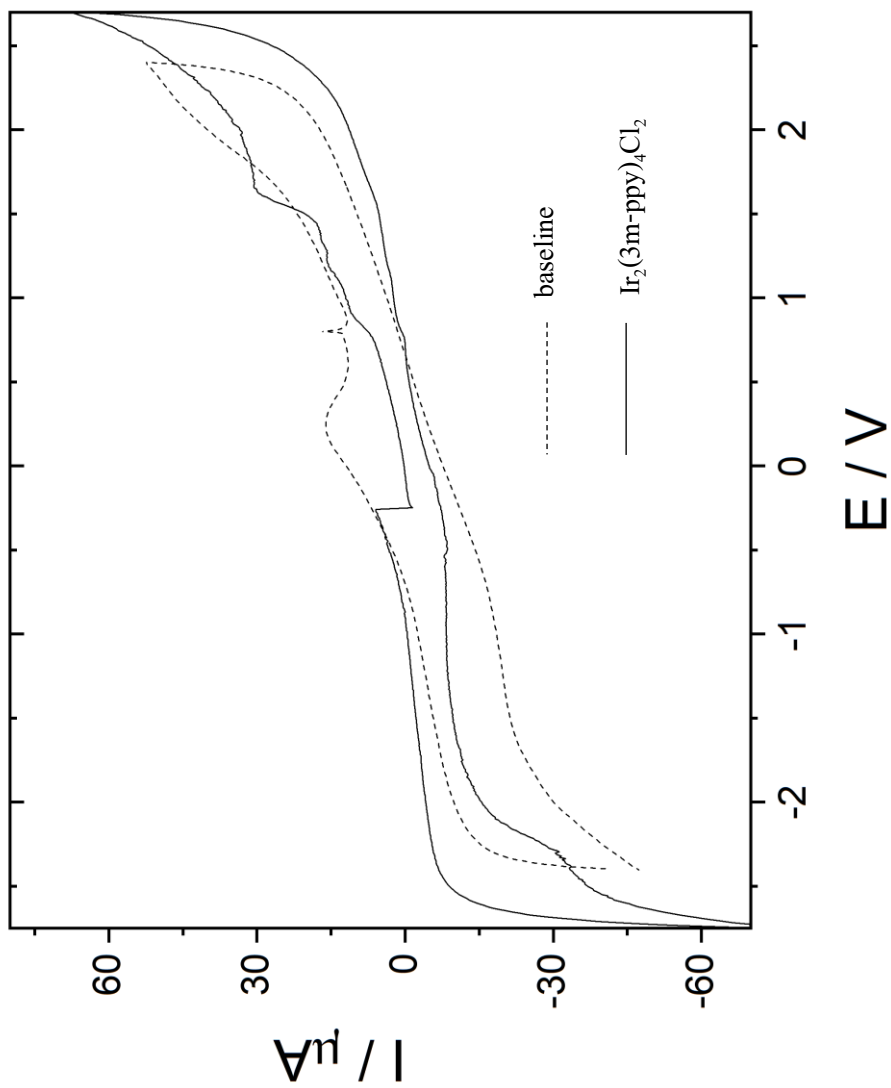
ตารางที่ 3.13 แสดงข้อมูลศักย์ไฟฟ้าของไอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ภายใต้แก๊สไนโตรเจน โดยศึกษาในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ (CH_3CN) และตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ โซเดียมเปอร์คลอเรต sodium perchlorate (NaClO_4) ที่ความเข้มข้น 0.1 M กับ โดยใช้ glassy carbon เป็นอิเล็กโทรด

ตัวทำละลาย	$E_{1/2}$ (V) (ΔE_p (V))	
	ออกซิเดชัน (oxidation)	รีดักชัน (reduction)
	I	I
อะซิโตนไนไตรล์ (ACN)	1.55	-2.25

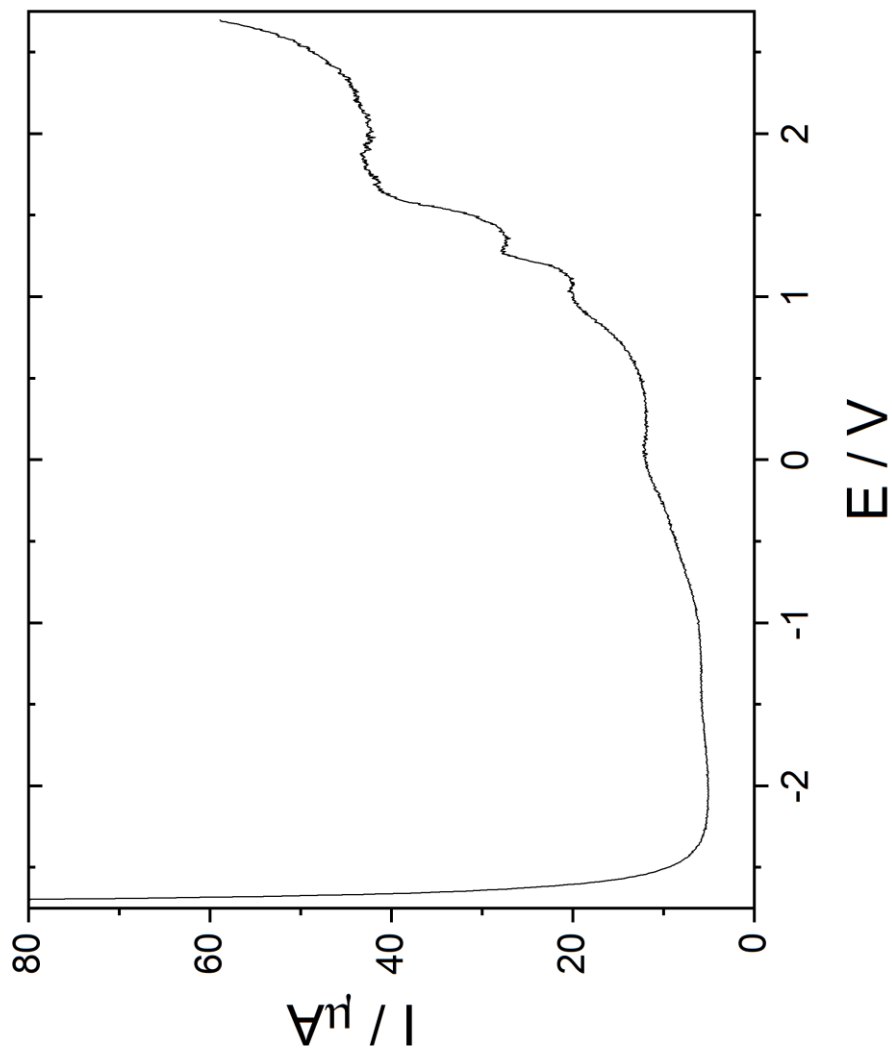
เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนออร์เดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ละลายได้ไม่สมบูรณ์ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ พิกที่เพิ่มขึ้นให้ค่ากระแสที่ไม่สูง จึงอาจทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการรายงานผลตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนั้น จึงใช้เทคนิค square wave voltammetry (SWV) เพื่อยืนยันตำแหน่งของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของสารประกอบเชิงซ้อนออร์เดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ โวลแทมโมแกรมจาก SWV แสดงได้ดังรูปที่ 56 และ รูปที่ 57



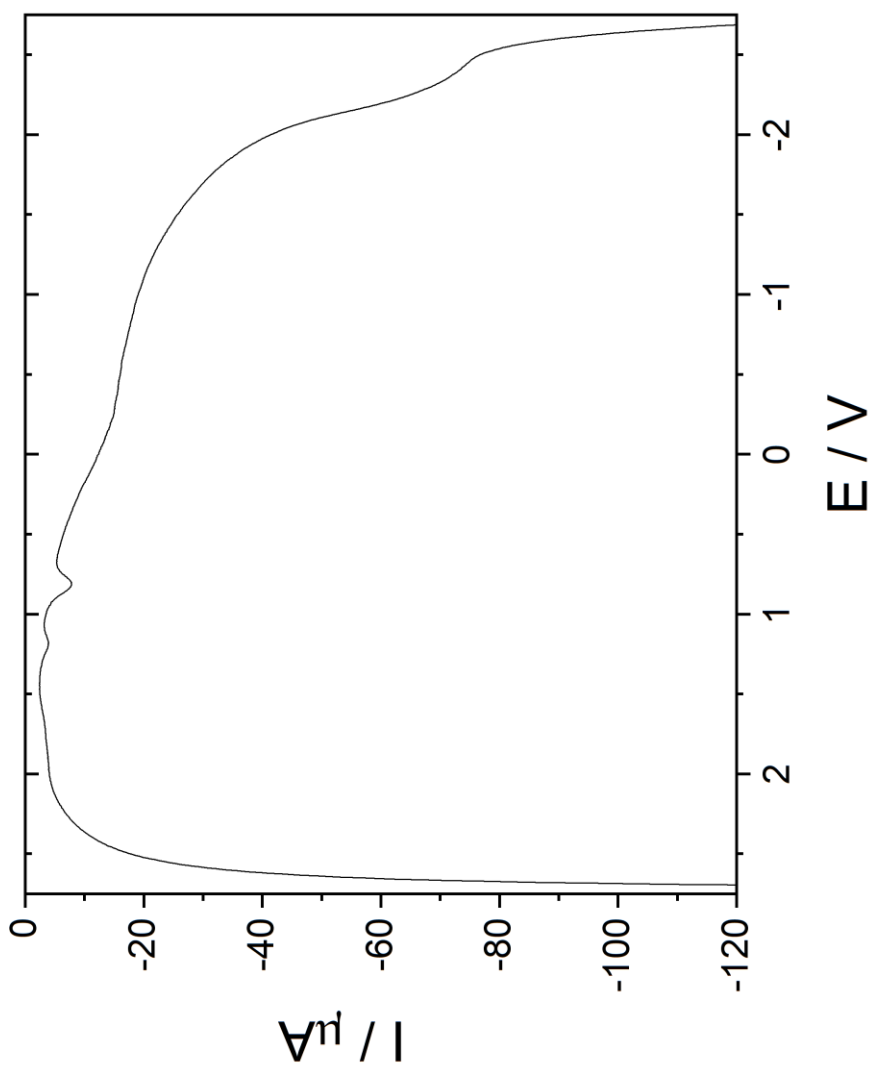
รูปที่ 54 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (ACN) เส้นประคือ baseline และ เส้นทึบคือ ออร์เดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ เมื่อสแกนครั้งเดียว



รูปที่ 55 | เซลล์โวลแทมโมแกรมโดยใช้ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO₄ ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (ACN) ของเอริเดียมไดเมอร์ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂ (ตรวจวัด 30 ครั้ง)



รูปที่ 56 พิกอออกซิเดชันไซคลิกโวลแทมโมแกรมโดยใช้เทคนิค square wave voltammetric (SWV) ที่ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO₄ ในตัวทำละลายอะซิโตไนล์ (ACN) ของไอริเดียมไดเมอร์ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂



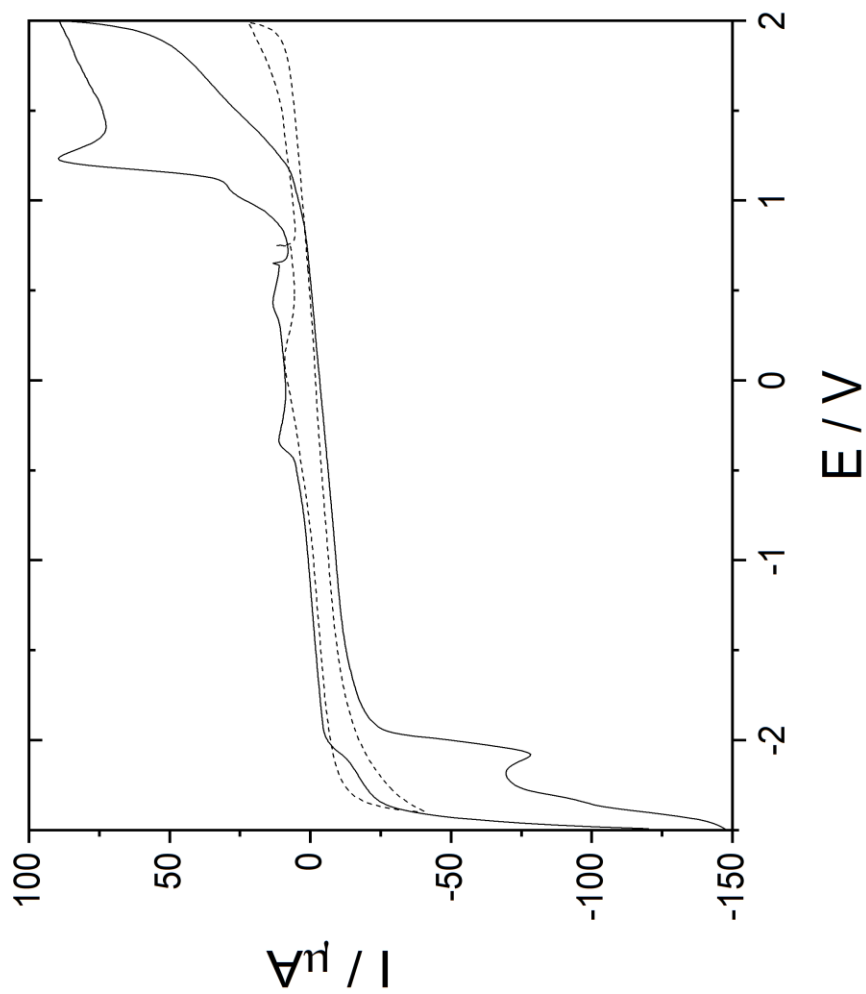
รูปที่ 57 พีคี่รีดักชัน เซลล์โวลแทมโมแกรมโมแกรมโดยใช้เทคนิค square wave voltammetric (SWV) กับ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO₄ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตร์ (ACN) ของเออร์เดียม ไดมอร์ Ir₂(3m-ppy)₄Cl₂

3.3.2 การศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$

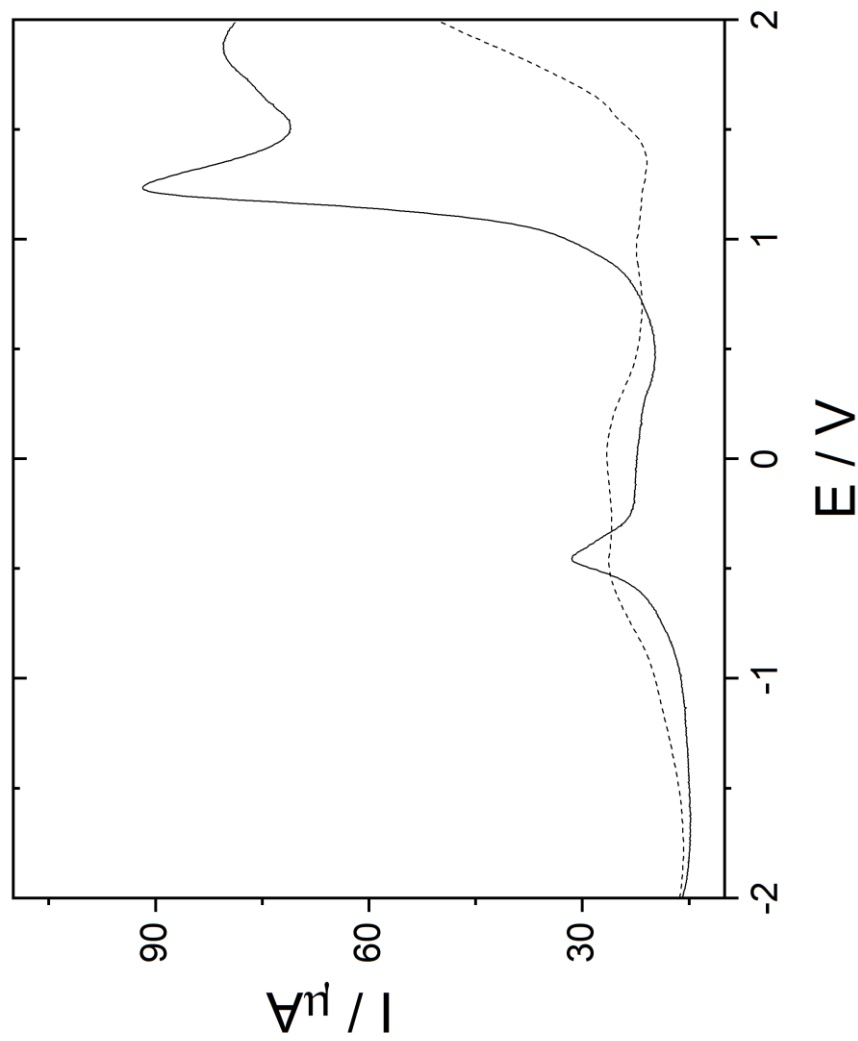
การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยศึกษาในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (CH_3CN) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ โซเดียมเปอร์คลอเรต sodium perchlorate (NaClO_4) ที่ความเข้มข้น 0.1 M โดยใช้อิเล็กโทรด boron doped diamond เป็นขั้วทำงาน แสดงดังรูปที่ 58 การตรวจสอบค่าศักย์ไฟฟ้าพบว่าเกิดออกซิเดชันที่ +1.26 V ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะเอริเดียมอะตอมกลางจาก Ir^{3+} กลายเป็น Ir^{4+} ซึ่งเทียบเคียงกับงานวิจัย (Morris, C. D. *et al.*, 2016) เมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{sq})]$ เมื่อ $\text{ppy} = 2\text{-phenyl pyridine}$ และ $o\text{-semiquinone}$ ให้ค่าศักย์ไฟฟ้า Ir(III)/Ir(IV) ที่ +1.02 V ซึ่งเกิดในตำแหน่งใกล้เคียงกันกับกรณีที่ใช้ glassy carbon electrode เป็นขั้วทำงาน ส่วนเมื่อสแกนในช่วงศักย์ไฟฟ้าลบพบการเกิดรีดักชันพีคที่ -2.1 V ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโมเลกุลของลิแกนด์

เมื่อใช้เทคนิค SWV เพื่อยืนยันตำแหน่งของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยพารามิเตอร์ที่ใช้ potential step เท่ากับ 0.004 V ที่ความถี่ 50 Hz และ amplitude เท่ากับ 0.049 V ผลการตรวจวัดแสดงดังรูปที่ 59 รูปที่ 60

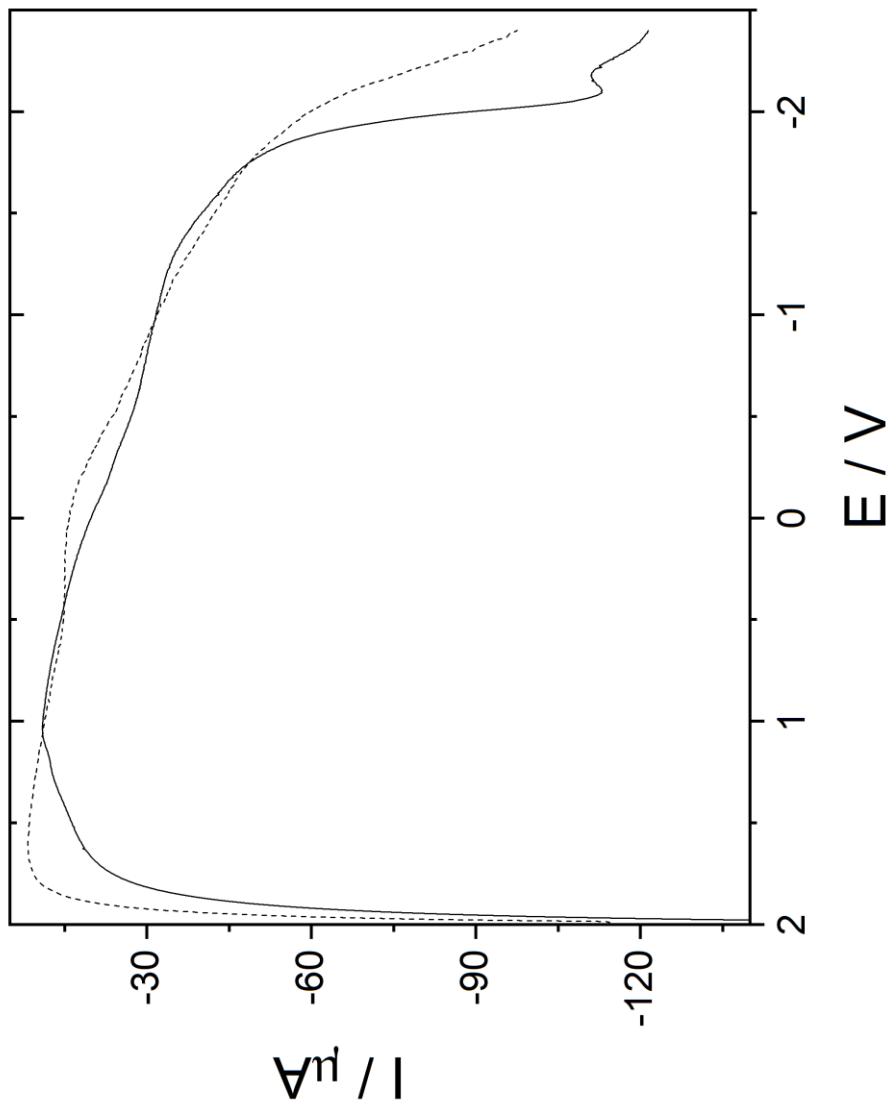
การศึกษาดนศาสตร์ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยใช้ boron doped diamond ใน 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (ACN) ที่ scan rates แตกต่างกันดังรูปที่ 61 พบว่าให้ความสัมพันธ์ที่ไม่เป็นเชิงเส้นของความเข้มของกระแสสูงสุด I_p (intensity of peak current) กับ scan rates พีคที่เกิดขึ้นอยู่ระหว่าง 1.223 and 1.401 V (พีค D) และสำหรับรีดักชันพีคแสดงดังรูปที่ 62 ส่วนรูปที่ 63 แต่ให้กราฟที่เป็นเส้นตรงเมื่อพล็อต I_p กับรากที่สองของ scan rates



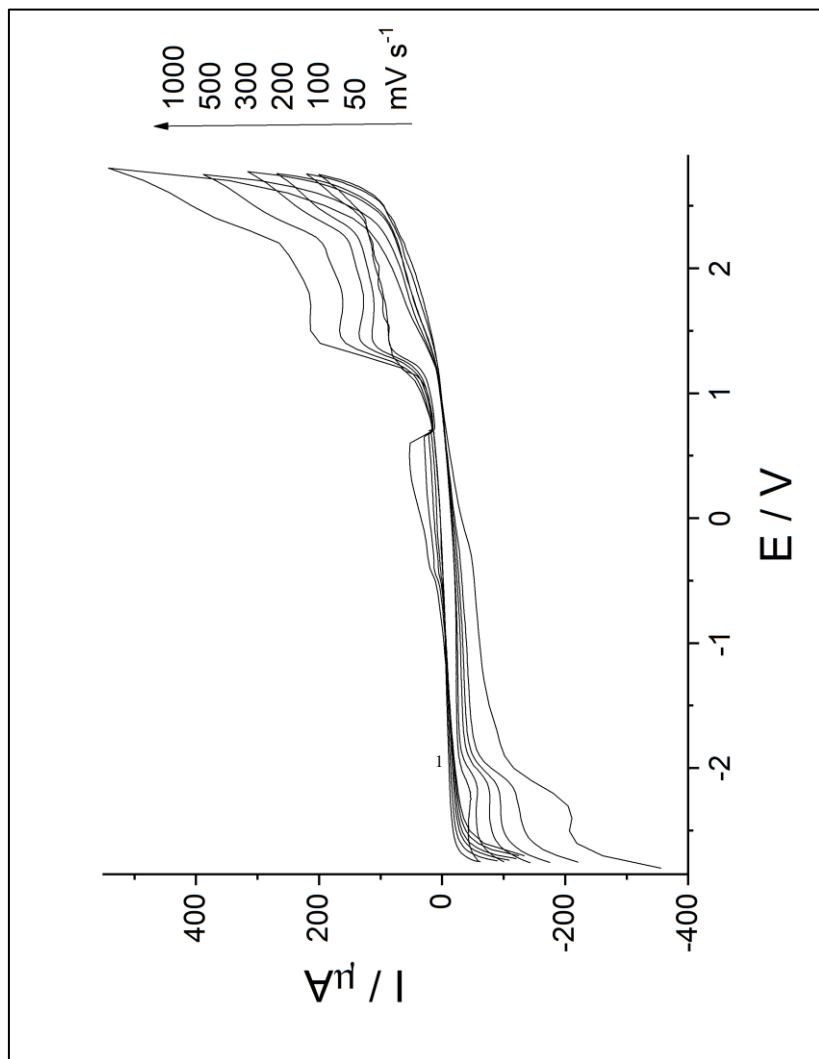
รูปที่ 58 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ โดยใช้อิเล็กโทรดเป็น boron doped diamond ใน 0.1 M NaClO_4 ใช้น้ำอิเล็กโทรไลต์ (ACN) และ เส้นที่ขากคือ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$



รูปที่ 59 แสดงโวลแทมโมแกรมด้วยเทคนิค SWV ในช่วงออกซิเดชันของ baseline (เส้นประ) และ Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl (เส้นทึบ) กับ boron doped diamond 0.1 M NaClO₄ ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ (ACN)

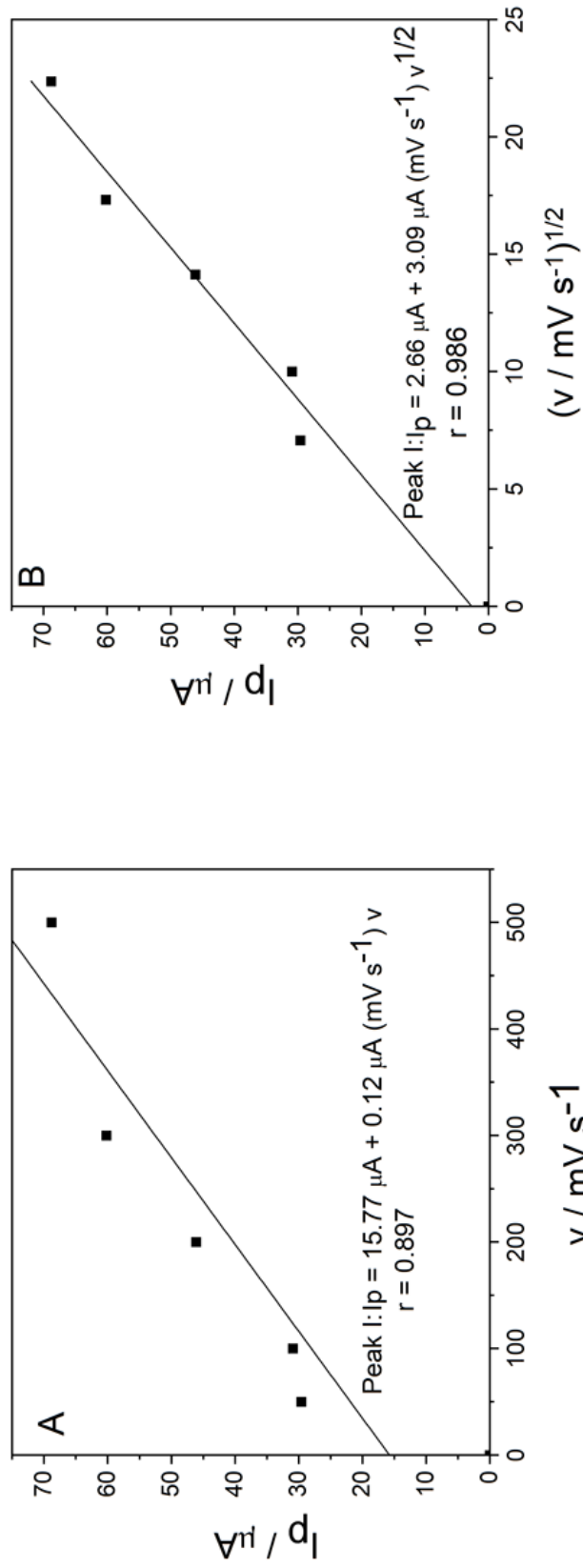


รูปที่ 60 แสดงโวลแทมโมแกรมด้วยเทคนิค SWV ในช่วงรีดักชันของ baseline (เส้นประ) และ $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ (เส้นทึบ) กับ boron doped diamond 0.1 M NaClO_4 ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ (ACN)

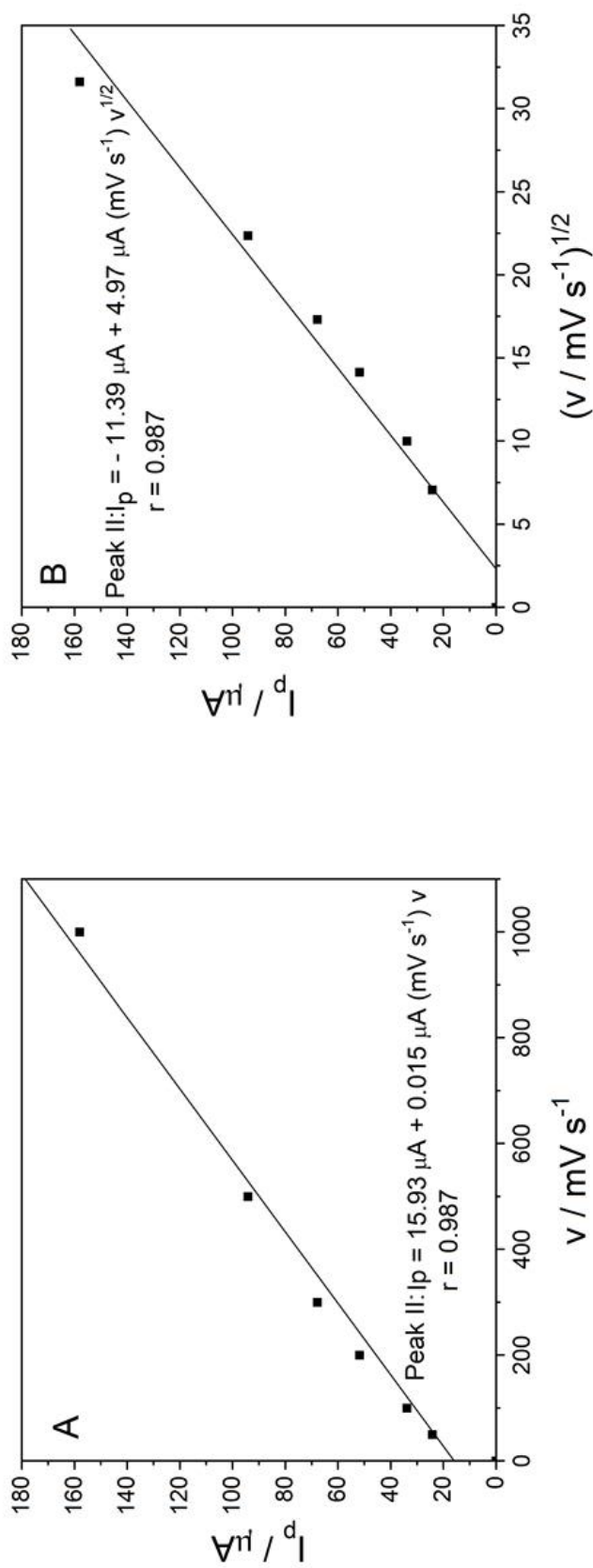


รูปที่ 61 แสดงโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl ที่ boron doped diamond 0.1 M NaClO₄

ในตัวอย่างละลาย อะซีโตไนไตรล์ (ACN) ที่ scan rate เท่ากับ 50, 100, 200, 300, 500 และ 1000 mV s⁻¹



รูปที่ 62 การพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันกระแสสูงสุด (intensity of peak current) เมื่อใช้ scan rate (A) และ รากที่สองของศักย์ไฟฟ้า scan rate (B) ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl



รูปที่ 63 การพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์กระแสสูงสุด (intensity of peak current) เมื่อใช้ scan rate (A) และ รากที่สองของศักย์ไฟฟ้า scan rate (B) ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl

3.4 การศึกษาฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านมในมนุษย์ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ (Irm-dppm)

การทดสอบความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านมโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ เป็นการวัดความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตหรือการฆ่าเซลล์มะเร็ง MCF-7, MDA-MB-231 และ HCC1937 ดังรูปที่ 64 แสดงให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์ของควมมีชีวิตรอดของเซลล์มะเร็งเต้านมทั้งสามชนิดลดลงเนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ เพิ่มขึ้นทำให้ร้อยละของเซลล์มะเร็งเต้านมทั้งสามชนิดที่รอดชีวิตลดลง (dose-independent manner) โดยเซลล์มีชีวิตลดลงอย่างมีนัยสำคัญที่ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนต่ำกว่า 10 ไมโครโมลลาร์และการลดลงของเซลล์ที่รอดชีวิตมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยที่ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนจาก 10 ถึง 100 ไมโครโมลลาร์ คุณสมบัติการยับยั้งการเจริญเติบโตในหลอดทดลองของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ถูกกำหนดค่า IC_{50} ดังแสดงในตารางที่ 3.14 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านมได้อย่างมีประสิทธิภาพที่ดี โดยค่า IC_{50} จะมีค่าต่ำที่สุดใน MDA-MB-231 HCC1937 และ MCF-7 ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ มีฤทธิ์ยับยั้งการเจริญของเซลล์ MDA-MB-231 ได้มีประสิทธิภาพมากกว่า HCC1937 หรือ MCF-7

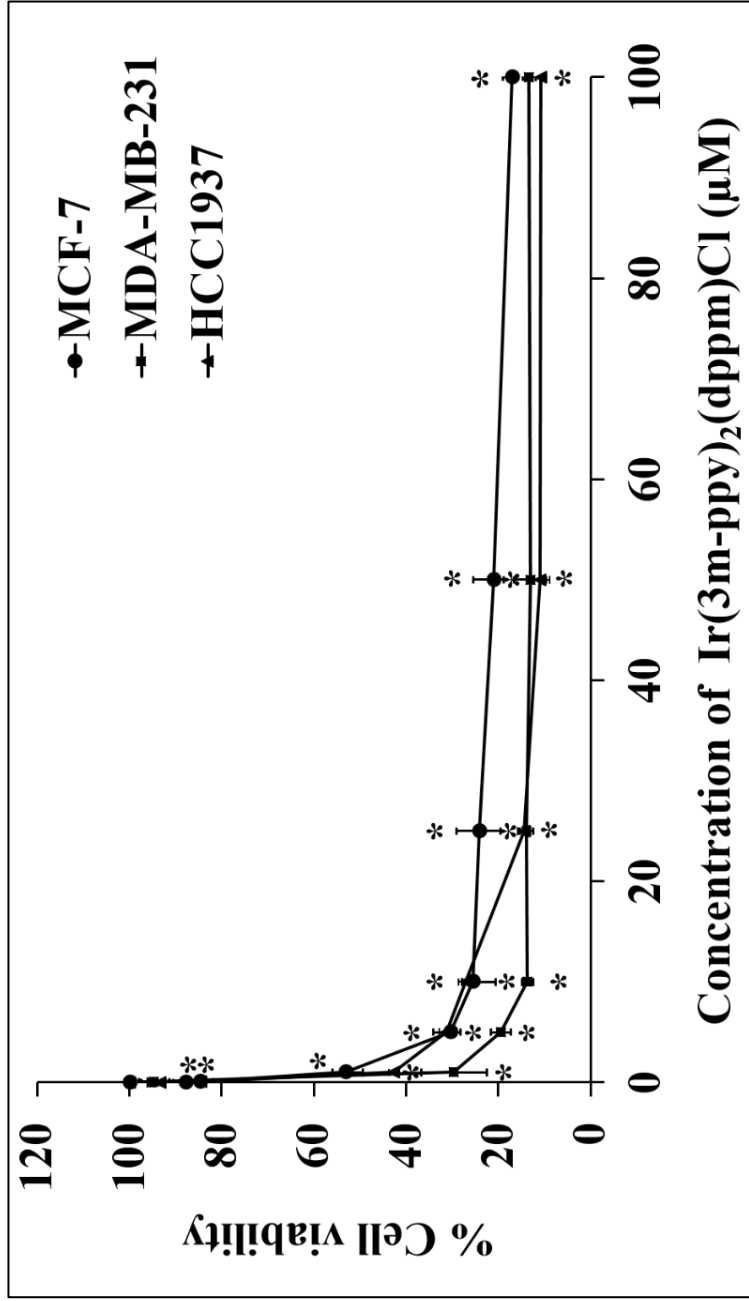
เมื่อเปรียบเทียบกับ cisplatin จะเห็นได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ มีฤทธิ์ความเป็นพิษต่อเซลล์มากกว่า 160, 32 และ 25 เท่า ในเซลล์ MDA-MB-231, MCF-7 และ HCC1937 ตามลำดับ ในการศึกษาครั้งนี้เราใช้เซลล์มะเร็งเต้านมชนิดทริปเปิลเน็คกาทีฟ (MDA-MB-231), เซลล์มะเร็งเต้านมที่มี *BRCA1* กลายพันธุ์ (HCC1937) และ เซลล์มะเร็งเต้านมที่มี *BRCA1* ปกติ (MCF-7) ซึ่งใช้เป็นแบบจำลองการเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านม และเป็นที่น่าสนใจอย่างมากที่ MDA-MB-231 เป็นเซลล์มะเร็งเต้านมที่มีผลลบของการขาดแสดงออกทางฟีโนไทป์ซึ่งถูกกำหนดโดยการขาดเอสโตรเจนรีเซพเตอร์ (ER), โปรเจสโตโรนรีเซพเตอร์ (PR) และฮีตเม็นอพิทาเดอไรนาโทพอร์เตอร์ 2 (HER2) ซึ่งมีความไวมากกว่าเซลล์ที่มี *BRCA1* ปกติ (MCF-7) และเซลล์ที่มี *BRCA1* มีข้อบกพร่อง (HCC1937) (การกลายพันธุ์ 5382insC) อย่างมีนัยสำคัญ (Neve, R. M. *et al.*, 2006) (Kathiravan, A. *et al.*, 2009) (Tassone, P. *et al.*, 2009) แม้ว่าตัวรับฮอร์โมนที่มีบทบาทสำคัญในการเพิ่มจำนวนเซลล์และการมีชีวิตรอดของเซลล์มะเร็งเต้านม แต่ควมมีชีวิตรอดของเซลล์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญในเซลล์ MDA-MB-231 ชนิดทริปเปิลเน็คกาทีฟอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มจำนวนเซลล์มะเร็งเต้านมทางเลือกรอื่น โดยผ่านการกำหนดแสดงออกของ epidermal growth

factor (EGF) ที่ถูกชักนำด้วย nuclear factor KB (NF-KB) ที่สามารถถูกกระตุ้นการทำงานของเซลล์มะเร็งเต้านมที่ขาดเอสโตรเจนรีเซพเตอร์ (Nhukeaw, T. *et al.*, 2014) เป็นที่น่าสังเกตว่าเซลล์ HCC1937 ที่มีการกลายพันธุ์ BRCA1 และขาดเอสโตรเจนรีเซพเตอร์ มีความไวต่อสารประกอบเชิงซ้อนมากกว่าซิสพลาตินถึง 25 เท่า นี่บ่งบอกว่าการเพิ่มความไวของอิริเดียมในเซลล์มะเร็งเต้านมที่มีข้อบกพร่อง BRCA1 อาจเกี่ยวข้องกับ BRCA1 ที่ผิดปกติซึ่งไม่สามารถซ่อมแซมความเสียหายของดีเอ็นเอที่เกิดจากการทดสอบด้วยอิริเดียมและท้ายที่สุดก็นำไปสู่การเสียชีวิตของเซลล์มะเร็งเต้านม (Biswas, D. K. *et al.*, 2000) (Ratanaphan, A. *et al.*, 2012) อย่างไรก็ตามกลไกระดับโมเลกุลที่แม่นยำของอิริเดียม (III) คอมเพล็กซ์ยังไม่ได้รับความสนใจและนำไปศึกษาอย่างแพร่หลายสำหรับการตรวจสอบต่อไป ผลการศึกษาในครั้งนี้เป็นหลักฐานแรกของการทดสอบคุณสมบัติฤทธิ์ต้านมะเร็งของ Ir (3m-ppy)₂(dppm)Cl กับเซลล์มะเร็งเต้านมที่ดื้อต่อยาซิสพลาติน เซลล์มะเร็งเต้านมชนิดทริปเปิลเนกาทีฟที่มี BRCA1 ปกติ และเซลล์มะเร็งเต้านมที่ BRCA1 บกพร่อง ข้อมูลดังกล่าวสามารถเป็นแนวทางทางเลือกในการค้นหาสารประกอบเชิงซ้อนอิริเดียม (III) ที่มีฤทธิ์ต้านมะเร็งอย่างมีประสิทธิภาพเพื่อใช้ในการรักษามะเร็งเต้านม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการรักษาเซลล์ที่ดื้อต่อยาซิสพลาตินและความยากลำบากในการค้นหาวิธีการรักษามะเร็งเต้านมชนิดทริปเปิลเนกาทีฟทั้ง BRCA1 ปกติและบกพร่อง

ตารางที่ 3.14 แสดงค่า IC₅₀ ของสารประกอบเชิงซ้อน Ir(3m-ppy)₂(dppm)Cl และ cisplatin บนเซลล์มะเร็งเต้านมของมนุษย์ cancer MCF-7, MDA-MB-231 และ HCC1937 cells ที่อุณหภูมิ 37 °C ใน 5% CO₂ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

Metal complexes	IC ₅₀ (μM)		
	MCF-7	MDA-MB-231	HCC1937
Cisplatin ^a	42.0 ± 2.0 ^{***}	128.2 ± 7 ^{**,*}	23.0 ± 1.1 ^{***}
Ir(3m-ppy) ₂ (dppm)Cl	1.3 ± 0.1 ^{***}	0.8 ± 0.1 ^{***}	0.9 ± 0.1 ^{***}

^aNhukeaw T, Temboot P, Hansongnern K, Ratanaphan A. Cellular responses of BRCA1-defective and triple-negative breast cancer cells and in vitro BRCA1 interactions induced by metallo-intercalator ruthenium(II) complexes containing chloro-substituted phenylazopyridine. *BMC Cancer*. 2014;14:73. Statistical significance difference are indicated by * p<0.01, compared the IC₅₀ values of the same complex on cell lines, and ** p<0.001, compared the IC₅₀ values of the complexes on cell line.



รูปที่ 64 การยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งเต้านมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ กับ เซลล์ MCF-7, MDA-MB-231 และ HCC1937 cells โดยใช้ MTT assay ในการทดสอบ เซลล์ที่ได้รับสารประกอบมีความเข้มข้นต่าง ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ที่ 37°C ใน $5\% \text{CO}_2$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แต่ละผลิตภัณฑ์ให้หาค่าเปอร์เซ็นต์ของ cell viability ค่าเฉลี่ย (mean values) \pm ความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (standard error) ที่ได้จากทดลอง 4 ครั้ง

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนตั้งต้น $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_4\text{Cl}_2$ และสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุพบว่าโครงสร้างได้เป็นไปตามที่คาดหวังไว้ โดยมีรูปร่างเป็นออกตะฮีดรอลบิดเบี้ยว เมื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงพบว่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในช่วงประมาณ 280-450 นาโนเมตร การศึกษาการเปล่งแสง และควอนตัมยิลด์ พบว่าการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ที่ความยาวคลื่นสูงสุดเท่ากับ (λ_{max}) 500 นาโนเมตร เมื่อกระตุ้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 340 นาโนเมตร และควอนตัมยิลด์ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 1.3 % ส่วนควอนตัมยิลด์ในสารละลายมีค่าเท่ากับ 0.001 โดยใช้ coumarin 6 ในตัวทำละลายเอทานอลเป็นสารละลายมาตรฐานอ้างอิง ศึกษาการระงับการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อนพบว่า สามารถใช้ตรวจวัดโลหะหนัก Hg^{2+} Fe^{3+} และ Cu^{2+} ได้ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลโฟลค์ (DMSO) จากปฏิกิริยาการระงับความเข้มในการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ ลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโลหะ และเมื่อเปรียบเทียบกันระหว่าง Hg^{2+} Fe^{3+} และ Cu^{2+} ที่ความเข้มข้นเดียวกัน (1.0×10^{-5} M) พบว่า Fe^{3+} เกิดการระงับการเปล่งแสงของสารได้ดีที่สุด ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี พบว่า มีพีคของ Ir(III)/Ir(IV) เกิดขึ้นที่ +1.26 V ศึกษาฤทธิ์การยับยั้งการเจริญเติบโตของมะเร็งเต้านมในมนุษย์ ได้แก่เซลล์ cancer MCF-7, MDA-MB-231, และ HCC1937cell ให้ค่า IC_{50} ในช่วง 0.8 – 1.3 μM ซึ่งให้ประสิทธิภาพการยับยั้งที่ดีกว่ายามาตรฐาน cisplatin ที่ให้ค่า IC_{50} เท่ากับ 23.0 – 128.2 μM ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$ มีแนวโน้มที่จะใช้ประโยชน์ในการตรวจวัดโลหะหนัก และการเป็นสารต้านการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งได้

บรรณานุกรม

- รักเกียรติ จิตคดี., การพัฒนาโลหะอิริเดียมกึ่งอินทรีย์เพื่อใช้เป็นไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์.
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี. 2554.
- Biswas, D. K.; Cruz, A. P.; Gansberger, E.; Pardee, A. B., Epidermal growth factor-induced nuclear factor B activation: A major pathway of cell-cycle progression in estrogen-receptor negative breast cancer cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2000**, 97(15), 8542-8547.
- Bruker (2003). SMART & SAINT Software Reference Manual, Version 6.45. Bruker Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison
- Ciobotaru, I. C.; Polosan, S.; Ciobotaru, C. C., Dual emitter IrQ(ppy)(2) for OLED applications: Synthesis and spectroscopic analysis. *Journal of Luminescence* **2014**, 145, 259-262
- Garces, F. O.; King, K. A.; Watts, R. J., Synthesis, structure, electrochemistry, and photophysics of methyl-substituted phenylpyridine ortho-metalated iridium(III) complexes. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27 (20), 3464-3471.
- Farrugia, L. J., WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography* **2012**, 45, 849-854.
- Fery-Forgues, S.; Lavabre, D., Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. *Journal of Chemical Education* **1999**, 76 (9), 1260.
- He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Wang, R. J.; Wei, P.; Wang, L. D.; Qiu, Y., Blue-emitting cationic iridium complexes with 2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine as the ancillary ligand for efficient light-emitting electrochemical cells. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18 (14), 2123-2131.
- Ho, M. L.; Hwang, F. M.; Chen, P. N.; Hu, Y. H.; Cheng, Y. M.; Chen, K. S.; Lee, G. H.; Chi, Y.; Chou, P. T., Design and synthesis of iridium(III) azacrown complex: application as a highly sensitive metal cation phosphorescence sensor. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2006**, 4 (1), 98-103.
- Horn, H. G.; Sommer, K., ¹H-, ³¹P-NMR- and IR-spectra of some ditertiary phosphines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1971**, 27 (7), 1049-1054.

- Igawa, K.; Yoshinari, N.; Okumura, M.; Ohtsu, H.; Kawano, M.; Konno, T., Crystalline-Amorphous-Crystalline Transformation in a Highly Brilliant Luminescent System with Trigonal-Planar Gold(I) Centers. *Scientific Reports* **2016**,*6*, 8.
- Jung, S. O.; Kang, Y.; Kim, H. S.; Kim, Y. H.; Yang, K. Y.; Kwon, S. K., Structure and DFT calculation of fac-tris(3-methyl-2-phenylpyridine)Ir(III) complex. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2003**, *24* (10), 1521-1524.
- Kang, G. J.; Ren, X. F.; Bai, S. Y., Theoretical investigation on the electronic structure and phosphorescent properties of a series of blue iridium (III) complexes with the 2-phenylpyridine ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *785*, 44-51.
- Kathiravan, A.; Chandramohan, M.; Renganathan, R.; Sekar, S., Cyanobacterial chlorophyll as a sensitizer for colloidal TiO₂. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**,*71* (5), 1783-1787.
- Ko, C. N.; Yang, C.; Lin, S.; Li, S. N.; Dong, Z. Z.; Liu, J. B.; Lee, S. M. Y.; Leung, C. H.; Ma, D. L., A long-lived phosphorescence iridium(III) complex as a switch on-off-on probe for live zebrafish monitoring of endogenous sulfide generation. *Biosensors & Bioelectronics* **2017**, *94*, 575-583.
- Leesakul, N.; Masen, D.; Grampp, G., Fluorescence Quenching Reaction of Chlorophyll a by Tris(acetylacetonate) Iron(III) in Various Solvents. *Sains Malaysiana* **2017**, *46* (9), 1369-1377.
- Lu, F. N.; Yamamura, M.; Nabeshima, T., Luminescent biscyclometalated iridium(III) complex for selective and switchable Cu²⁺ ion binding in aqueous media. *Tetrahedron Letters* **2013**, *54* (8), 779-782.
- Lu, L. H.; Wang, W. H.; Yang, C.; Kang, T. S.; Leung, C. H.; Ma, D. L., Iridium(III) complexes with 1,10-phenanthroline-based NN ligands as highly selective luminescent G-quadruplex probes and application for switch-on ribonuclease H detection. *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, *4* (42), 6791-6796.
- Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A., Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **2008**,*41*, 466-470.

- Mei, Q. B.; Hua, Q. F.; Tong, B. H.; Shi, Y. J.; Chen, C.; Huang, W., A reversible and highly selective phosphorescent sensor for Hg²⁺ based on iridium (III) complex. *Tetrahedron* **2015**, *71* (49), 9366-9370.
- Morris, C. D.; Spulber, M.; Neuburger, M.; Palivan, C. G.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E., Redox cycling of iridium(III) complexes gives versatile materials for photonics applications. *Polyhedron* **2016**, *106*, 51-57.
- Neve, R. M.; Chin, K.; Fridlyand, J.; Yeh, J.; Baehner, F. L.; Fevr, T.; Clark, L.; Bayani, N.; Coppe, J. P.; Tong, F.; Speed, T.; Spellman, P. T.; DeVries, S.; Lapuk, A.; Wang, N. J.; Kuo, W. L.; Stilwell, J. L.; Pinkel, D.; Albertson, D. G.; Waldman, F. M.; McCormick, F.; Dickson, R. B.; Johnson, M. D.; Lippman, M.; Ethier, S.; Gazdar, A.; Gray, J. W., A collection of breast cancer cell lines for the study of functionally distinct cancer subtypes. *Cancer Cell* **2006**, *10* (6), 515-527.
- Nhukeaw, T.; Temboot, P.; Hansongnern, K.; Ratanaphan, A., Cellular responses of BRCA1-defective and triple-negative breast cancer cells and in vitro BRCA1 interactions induced by metallo-intercalator ruthenium(II) complexes containing chloro-substituted phenylazopyridine. *BMC Cancer* **2014**, *14*, 73.
- Pucher, N.; Rosspeintner, A.; Satzinger, V.; Schmidt, V.; Gescheidt, G.; Stampfl, J.; Liska, R., Structure–Activity Relationship in D- π -A- π -D-Based Photoinitiators for the Two-Photon-Induced Photopolymerization Process. *Macromolecules* **2009**, *42* (17), 6519-6528.
- Ratanaphan, A., A DNA repair BRCA1 estrogen receptor and targeted therapy in breast cancer. *International Journal of Molecular Sciences* **2012**, *13* (11), 14898-14916.
- Reynolds, G. A.; Drexhage, K. H., New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp-pumped dye lasers. *Optics Communications* **1975**, *13* (3), 222-225.
- Rosspeintner, A.; Angulo, G.; Weiglhofer, M.; Landgraf, S.; Grampp, G., Photophysical properties of 2,6-dicyano-N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2006**, *183* (1-2), 225-235.
- Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3-8.
- Sheldrick, G. M., SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica a-Foundation and Advances* **2015**, *71*, 3-8.

- Spek, A. L., Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D-Biological Crystallography* **2009**, *65*, 148-155.
- Sun, P.; Wang, K. X.; Zhao, B.; Yang, T. T.; Xu, H. X.; Miao, Y. Q.; Wang, H.; Xu, B. S., Blue-emitting Ir(III) complexes using fluorinated bipyridyl as main ligand and 1,2,4-triazol as ancillary ligand: syntheses, photophysical properties and performances in devices. *Tetrahedron* **2016**, *72* (50), 8335-8341.
- Tang, M.; Zhu, S. Q.; Liu, R.; Wang, J.; Zhang, Z.; Zhu, H. J., Synthesis, characterization and optical properties of novel Ir(III) complexes bearing N-heterocycle substituents. *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, *880*, 363-367.
- Tassone, P.; Di Martino, M. T.; Ventura, M.; Pietragalla, A.; Cucinotto, I.; Calimeri, T.; Bulotta, A.; Neri, P.; Caraglia, M.; Tagliaferri, P., Loss of BRCA1 function increases the antitumor activity of cisplatin against human breast cancer xenografts in vivo. *Cancer Biology & Therapy* **2009**, *8* (7), 648-653.
- Thamilarasan, V.; Karunakaran, P.; Kavitha, N.; Selvaraju, C.; Sengottuvelan, N., Red emitting cyclometallated iridium(III) complexes: Synthesis, characterization and evaluation of biological activities. *Polyhedron* **2016**, *118*, 12-24.
- Umamahesh, B.; Karthikeyan, N. S.; Sathiyarayanan, K. I.; Malicka, J. M.; Cocchi, M., Tetrazole iridium(III) complexes as a class of phosphorescent emitters for high-efficiency OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4* (42), 10053-10060.
- Xu, M.; Zhou, R.; Che, G.; Wang, G.; Wang, Z.; Xiao, Q., Synthesis and characterization of blue phosphorescent cyclometalated Ir(III) complexes containing 2-(imidazol-2-yl)pyridine as ancillary ligand. *Journal of Luminescence* **2011**, *131* (5), 909-914.
- Yan, F.; Mei, Q. B.; Wang, L. H.; Tong, B. H.; Xu, Z. J.; Weng, J. N.; Wang, L. X.; Huang, W., A highly selective and ratiometric sensor for Hg²⁺ based on a phosphorescent iridium (III) complex. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *22*, 178-181.
- Yi, C.; Yang, C. J.; Liu, J.; Xu, M.; Wang, J. H.; Cao, Q. Y.; Gao, X. C., Red to near-infrared electrophosphorescence from an iridium complex coordinated with 2-phenylpyridine and 8-hydroxyquinoline. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360* (11), 3493-3498.

- Zhang, F. L.; Li, W. L.; Wei, D. H.; Li, C. Y.; Pan, C.; Dong, X. B.; Li, Z. Y.; Li, S. Z.; Wei, B.; Zhang, F. Q.; Cao, G. X.; Zhai, B., Synthesis, characterization, photo- and electro-luminescent properties of blue cationic iridium complexes with nonconjugated bis(pyrazole-1-yl)methane as the ancillary ligand. *Dyes and Pigments* **2016**, *134*, 19-26.
- Zhao, Q.; Cao, T. Y.; Li, F. Y.; Li, X. H.; Jing, H.; Yi, T.; Huang, C. H., A highly selective and multisignaling optical-electrochemical sensor for Hg²⁺ based on a phosphorescent iridium(III) complex. *Organometallics* **2007**, *26* (8), 2077-2081.
- Zhang, C.; Lai, S. H.; Yang, H. H.; Xing, D. G.; Zeng, C. C.; Tang, B.; Wan, D.; Liu, Y. J., Photoinduced ROS regulation of apoptosis and mechanism studies of iridium(III) complex against SGC-7901 cells. *Rsc Advances* **2017**, *7* (29), 17752-17762.
- Zhang, W. Y.; Yi, Q. Y.; Wang, Y. J.; Du, F.; He, M.; Tang, B.; Wan, D.; Liu, Y. J.; Huang, H. L., Photoinduced anticancer activity studies of iridium(III) complexes targeting mitochondria and tubules. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2018**, *151*, 568-58.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตาราง ก-1 Torsion angles [°]

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	6.0(9)
Ir(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-166.6(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.2(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-3.9(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.2(10)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	5.1(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-175.3(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-8.6(8)
Ir(1)-C(1)-C(6)-C(5)	165.0(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	171.8(5)
Ir(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-14.6(6)
C(12)-N(1)-C(7)-C(8)	-0.5(9)
Ir(1)-N(1)-C(7)-C(8)	171.8(5)
C(12)-N(1)-C(7)-C(6)	-175.4(5)
Ir(1)-N(1)-C(7)-C(6)	-3.1(6)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	-168.0(6)
C(1)-C(6)-C(7)-N(1)	11.5(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	17.7(10)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-162.8(6)
N(1)-C(7)-C(8)-C(10)	1.7(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(10)	175.7(7)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-174.8(9)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.8(12)
C(7)-C(8)-C(10)-C(11)	-1.5(12)
C(9)-C(8)-C(10)-C(11)	175.2(9)
C(8)-C(10)-C(11)-C(12)	0.1(12)

ตาราง ก-1 Torsion angles [$^{\circ}$] (ต่อ)

C(7)-N(1)-C(12)-C(11)	-0.9(9)
Ir(1)-N(1)-C(12)-C(11)	-172.8(5)
C(10)-C(11)-C(12)-N(1)	1.1(11)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.9(9)
Ir(1)-C(13)-C(14)-C(15)	179.7(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-2.1(10)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.6(11)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.0(11)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-1.2(9)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-179.1(6)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.7(8)
Ir(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-178.3(4)
C(14)-C(13)-C(18)-C(19)	178.8(5)
Ir(1)-C(13)-C(18)-C(19)	-0.2(6)
C(23)-N(2)-C(19)-C(20)	7.5(8)
Ir(1)-N(2)-C(19)-C(20)	-166.6(4)
C(23)-N(2)-C(19)-C(18)	-175.1(5)
Ir(1)-N(2)-C(19)-C(18)	10.9(5)
C(17)-C(18)-C(19)-N(2)	171.0(5)
C(13)-C(18)-C(19)-N(2)	-7.0(6)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-11.9(9)
C(13)-C(18)-C(19)-C(20)	170.1(5)
N(2)-C(19)-C(20)-C(21)	-2.5(8)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.4(5)
N(2)-C(19)-C(20)-C(24)	175.4(6)
C(18)-C(19)-C(20)-C(24)	-1.6(9)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-3.2(9)
C(24)-C(20)-C(21)-C(22)	178.8(6)

ตาราง ก-1 Torsion angles [$^{\circ}$] (ต่อ)

C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	4.1(9)
C(19)-N(2)-C(23)-C(22)	-6.8(8)
Ir(1)-N(2)-C(23)-C(22)	166.9(4)
C(21)-C(22)-C(23)-N(2)	0.9(9)
C(37)-P(1)-C(25)-C(30)	-17.1(6)
C(31)-P(1)-C(25)-C(30)	-124.0(5)
Ir(1)-P(1)-C(25)-C(30)	101.3(5)
C(37)-P(1)-C(25)-C(26)	172.1(5)
C(31)-P(1)-C(25)-C(26)	65.2(5)
Ir(1)-P(1)-C(25)-C(26)	-69.4(5)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.3(10)
P(1)-C(25)-C(26)-C(27)	169.9(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.7(11)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.5(11)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	1.0(11)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	1.8(9)
P(1)-C(25)-C(30)-C(29)	-168.8(5)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	-1.6(10)
C(25)-P(1)-C(31)-C(32)	-162.6(5)
C(37)-P(1)-C(31)-C(32)	87.4(5)
Ir(1)-P(1)-C(31)-C(32)	-34.2(6)
C(25)-P(1)-C(31)-C(36)	21.0(6)
C(37)-P(1)-C(31)-C(36)	-89.0(5)
Ir(1)-P(1)-C(31)-C(36)	149.4(4)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.4(10)
P(1)-C(31)-C(32)-C(33)	-176.1(6)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.9(15)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.4(18)

ตาราง ก-1 Torsion angles [$^{\circ}$] (ต่อ)

C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.4(16)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-0.4(10)
P(1)-C(31)-C(36)-C(35)	176.0(6)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.9(13)
C(25)-P(1)-C(37)-P(2)	-73.8(4)
C(31)-P(1)-C(37)-P(2)	35.4(4)
Ir(1)-P(1)-C(37)-P(2)	166.0(2)
C(38)-P(2)-C(37)-P(1)	-87.4(4)
C(44)-P(2)-C(37)-P(1)	169.0(3)
C(44)-P(2)-C(38)-C(39)	71.6(7)
C(37)-P(2)-C(38)-C(39)	-26.3(7)
C(44)-P(2)-C(38)-C(43)	-106.4(6)
C(37)-P(2)-C(38)-C(43)	155.7(6)
C(43)-C(38)-C(39)-C(40)	0.2(13)
P(2)-C(38)-C(39)-C(40)	-177.8(7)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	0.2(15)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-0.7(16)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	0.9(17)
C(41)-C(42)-C(43)-C(38)	-0.4(17)
C(39)-C(38)-C(43)-C(42)	-0.1(14)
P(2)-C(38)-C(43)-C(42)	178.1(8)
C(38)-P(2)-C(44)-C(49)	177.7(6)
C(37)-P(2)-C(44)-C(49)	-77.7(6)
C(38)-P(2)-C(44)-C(45)	-6.9(7)
C(37)-P(2)-C(44)-C(45)	97.7(6)
C(49)-C(44)-C(45)-C(46)	0.3(12)
P(2)-C(44)-C(45)-C(46)	-175.0(6)
C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	1.9(12)

ตาราง ก-1 Torsion angles [$^{\circ}$] (ต่อ)

C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	-2.7(14)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	1.2(16)
C(47)-C(48)-C(49)-C(44)	1.1(16)
C(45)-C(44)-C(49)-C(48)	-1.8(13)
P(2)-C(44)-C(49)-C(48)	174.0(8)

ตาราง ก-2 ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å)

อะตอม	ความยาวพันธะ (Å)
Ir(1)-C(13)	2.007(5)
Ir(1)-C(1)	2.035(6)
Ir(1)-N(2)	2.061(5)
Ir(1)-N(1)	2.061(5)
Ir(1)-P(1)	2.4249(16)
Ir(1)-Cl(1)	2.5007(16)
N(1)-C(12)	1.351(8)
N(1)-C(7)	1.358(8)
N(2)-C(23)	1.340(7)
N(2)-C(19)	1.376(7)
P(1)-C(25)	1.822(6)
P(1)-C(37)	1.834(6)
P(1)-C(31)	1.834(6)
P(2)-C(38)	1.836(7)
P(2)-C(44)	1.849(7)
P(2)-C(37)	1.859(5)
C(1)-C(2)	1.393(9)
C(1)-C(6)	1.402(8)

ตาราง ก-2 ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	ความยาวพันธะ (Å)
C(2)-C(3)	1.388(9)
C(2)-H(2)	0.93
C(3)-C(4)	1.374(12)
C(3)-H(3)	0.93
C(4)-C(5)	1.377(11)
C(4)-H(4)	0.93
C(5)-C(6)	1.395(9)
C(5)-H(5)	0.93
C(6)-C(7)	1.470(9)
C(7)-C(8)	1.399(9)
C(8)-C(10)	1.392(11)
C(8)-C(9)	1.501(10)
C(9)-H(9A)	0.96
C(9)-H(9B)	0.96
C(9)-H(9C)	0.96
C(10)-C(11)	1.362(11)
C(10)-H(10)	0.93
C(11)-C(12)	1.352(9)
C(11)-H(11)	0.93
C(12)-H(12)	0.93
C(13)-C(14)	1.380(8)
C(13)-C(18)	1.421(8)
C(14)-C(15)	1.382(9)
C(14)-H(14)	0.93
C(15)-C(16)	1.375(11)
C(15)-H(15)	0.93
C(16)-C(17)	1.390(9)

ตาราง ก-2 ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	ความยาวพันธะ (Å)
C(16)-H(16)	0.93
C(17)-C(18)	1.401(8)
C(17)-H(17)	0.93
C(18)-C(19)	1.466(8)
C(19)-C(20)	1.407(8)
C(20)-C(21)	1.376(10)
C(20)-C(24)	1.510(10)
C(21)-C(22)	1.368(10)
C(21)-H(21)	0.93
C(22)-C(23)	1.384(8)
C(22)-H(22)	0.93
C(23)-H(23)	0.93
C(24)-H(24A)	0.96
C(24)-H(24B)	0.96
C(24)-H(24C)	0.96
C(25)-C(30)	1.381(8)
C(25)-C(26)	1.397(9)
C(26)-C(27)	1.386(10)
C(26)-H(26)	0.93
C(27)-C(28)	1.378(11)
C(27)-H(27)	0.93
C(28)-C(29)	1.359(11)
C(28)-H(28)	0.93
C(29)-C(30)	1.391(10)
C(29)-H(29)	0.93
C(30)-H(30)	0.93
C(31)-C(32)	1.366(10)

ตาราง ก-2 ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	ความยาวพันธะ (Å)
C(31)-C(36)	1.386(10)
C(32)-C(33)	1.401(11)
C(32)-H(32)	0.93
C(33)-C(34)	1.357(13)
C(33)-H(33)	0.93
C(34)-C(35)	1.360(14)
C(34)-H(34)	0.93
C(35)-C(36)	1.389(10)
C(35)-H(35)	0.93
C(36)-H(36)	0.93
C(37)-H(37A)	0.97
C(37)-H(37B)	0.97
C(38)-C(39)	1.371(9)
C(38)-C(43)	1.394(9)
C(39)-C(40)	1.364(10)
C(39)-H(39)	0.93
C(40)-C(41)	1.353(12)
C(40)-H(40)	0.93
C(41)-C(42)	1.375(13)
C(41)-H(41)	0.93
C(42)-C(43)	1.391(12)
C(42)-H(42)	0.93
C(43)-H(43)	0.93
C(44)-C(49)	1.372(10)
C(44)-C(45)	1.375(10)
C(45)-C(46)	1.388(11)
C(45)-H(45)	0.93

ตาราง ก-2 ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	ความยาวพันธะ (Å)
C(46)-C(47)	1.390(13)
C(46)-H(46)	0.93
C(47)-C(48)	1.355(13)
C(47)-H(47)	0.93
C(48)-C(49)	1.365(13)
C(48)-H(48)	0.93
C(49)-H(49)	0.93

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å)

อะตอม	มุมพันธะ (Å)
C(13)-Ir(1)-C(1)	91.2(2)
C(13)-Ir(1)-N(2)	80.0(2)
C(1)-Ir(1)-N(2)	95.5(2)
C(13)-Ir(1)-N(1)	93.0(3)
C(1)-Ir(1)-N(1)	79.2(2)
N(2)-Ir(1)-N(1)	171.24(19)
C(13)-Ir(1)-P(1)	95.53(15)
C(1)-Ir(1)-P(1)	173.15(17)
N(2)-Ir(1)-P(1)	84.39(13)
N(1)-Ir(1)-P(1)	101.69(15)
C(13)-Ir(1)-Cl(1)	175.17(17)
C(1)-Ir(1)-Cl(1)	85.87(17)
N(2)-Ir(1)-Cl(1)	96.44(14)
N(1)-Ir(1)-Cl(1)	90.20(14)
P(1)-Ir(1)-Cl(1)	87.33(5)
C(12)-N(1)-C(7)	120.6(5)

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	มุมพันธะ (Å)
C(12)-N(1)-Ir(1)	122.3(4)
C(7)-N(1)-Ir(1)	116.6(4)
C(23)-N(2)-C(19)	120.8(5)
C(23)-N(2)-Ir(1)	122.6(4)
C(19)-N(2)-Ir(1)	116.3(4)
C(25)-P(1)-C(37)	105.8(2)
C(25)-P(1)-C(31)	104.8(3)
C(37)-P(1)-C(31)	101.6(2)
C(25)-P(1)-Ir(1)	111.62(18)
C(37)-P(1)-Ir(1)	109.01(17)
C(31)-P(1)-Ir(1)	122.5(2)
C(38)-P(2)-C(44)	102.1(3)
C(38)-P(2)-C(37)	103.2(3)
C(44)-P(2)-C(37)	94.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118.3(6)
C(2)-C(1)-Ir(1)	127.0(5)
C(6)-C(1)-Ir(1)	114.3(5)
C(3)-C(2)-C(1)	121.0(6)
C(3)-C(2)-H(2)	119.5
C(1)-C(2)-H(2)	119.5
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(7)
C(4)-C(3)-H(3)	120
C(2)-C(3)-H(3)	120
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(6)
C(3)-C(4)-H(4)	120
C(5)-C(4)-H(4)	120
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(7)

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	มุมพันธะ (Å)
C(4)-C(5)-H(5)	119.6
C(6)-C(5)-H(5)	119.6
C(5)-C(6)-C(1)	119.4(6)
C(5)-C(6)-C(7)	125.8(6)
C(1)-C(6)-C(7)	114.9(5)
N(1)-C(7)-C(8)	118.2(6)
N(1)-C(7)-C(6)	113.4(5)
C(8)-C(7)-C(6)	128.2(6)
C(10)-C(8)-C(7)	119.6(6)
C(10)-C(8)-C(9)	116.9(7)
C(7)-C(8)-C(9)	123.4(7)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(8)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(11)-C(10)-C(8)	120.5(6)
C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(8)-C(10)-H(10)	119.7
C(12)-C(11)-C(10)	118.2(7)
C(12)-C(11)-H(11)	120.9
C(10)-C(11)-H(11)	120.9
N(1)-C(12)-C(11)	122.9(7)
N(1)-C(12)-H(12)	118.6
C(11)-C(12)-H(12)	118.6
C(14)-C(13)-C(18)	118.1(5)

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	มุมพันธะ (Å)
C(14)-C(13)-Ir(1)	127.4(4)
C(18)-C(13)-Ir(1)	114.4(4)
C(13)-C(14)-C(15)	122.4(6)
C(13)-C(14)-H(14)	118.8
C(15)-C(14)-H(14)	118.8
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(7)
C(16)-C(15)-H(15)	120.2
C(14)-C(15)-H(15)	120.2
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(6)
C(15)-C(16)-H(16)	120
C(17)-C(16)-H(16)	120
C(16)-C(17)-C(18)	120.6(6)
C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(18)-C(17)-H(17)	119.7
C(17)-C(18)-C(13)	119.1(5)
C(17)-C(18)-C(19)	124.7(5)
C(13)-C(18)-C(19)	116.1(5)
N(2)-C(19)-C(20)	118.5(6)
N(2)-C(19)-C(18)	112.1(4)
C(20)-C(19)-C(18)	129.3(5)
C(21)-C(20)-C(19)	119.2(6)
C(21)-C(20)-C(24)	117.2(6)
C(19)-C(20)-C(24)	123.6(6)
C(22)-C(21)-C(20)	121.2(6)
C(22)-C(21)-H(21)	119.4
C(20)-C(21)-H(21)	119.4
C(21)-C(22)-C(23)	118.4(6)

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	มุมพันธะ (Å)
C(21)-C(22)-H(22)	120.8
C(23)-C(22)-H(22)	120.8
N(2)-C(23)-C(22)	121.5(6)
N(2)-C(23)-H(23)	119.3
C(22)-C(23)-H(23)	119.3
C(20)-C(24)-H(24A)	109.5
C(20)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(20)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(30)-C(25)-C(26)	118.9(6)
C(30)-C(25)-P(1)	124.0(4)
C(26)-C(25)-P(1)	116.5(5)
C(27)-C(26)-C(25)	120.4(7)
C(27)-C(26)-H(26)	119.8
C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(28)-C(27)-C(26)	119.7(7)
C(28)-C(27)-H(27)	120.2
C(26)-C(27)-H(27)	120.2
C(29)-C(28)-C(27)	120.2(6)
C(29)-C(28)-H(28)	119.9
C(27)-C(28)-H(28)	119.9
C(28)-C(29)-C(30)	120.9(7)
C(28)-C(29)-H(29)	119.5
C(30)-C(29)-H(29)	119.5
C(25)-C(30)-C(29)	119.8(6)

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

อะตอม	มุมพันธะ (Å)
C(25)-C(30)-H(30)	120.1
C(29)-C(30)-H(30)	120.1
C(32)-C(31)-C(36)	119.4(6)
C(32)-C(31)-P(1)	119.5(5)
C(36)-C(31)-P(1)	121.1(5)
C(31)-C(32)-C(33)	120.5(8)
C(31)-C(32)-H(32)	119.8
C(33)-C(32)-H(32)	119.8
C(34)-C(33)-C(32)	119.5(9)
C(34)-C(33)-H(33)	120.2
C(32)-C(33)-H(33)	120.2
C(33)-C(34)-C(35)	120.6(8)
C(33)-C(34)-H(34)	119.7
C(35)-C(34)-H(34)	119.7
C(34)-C(35)-C(36)	120.6(8)
C(34)-C(35)-H(35)	119.7
C(36)-C(35)-H(35)	119.7
C(31)-C(36)-C(35)	119.4(8)
C(31)-C(36)-H(36)	120.3
C(35)-C(36)-H(36)	120.3
P(1)-C(37)-P(2)	120.7(3)
P(1)-C(37)-H(37A)	107.1
P(2)-C(37)-H(37A)	107.1
P(1)-C(37)-H(37B)	107.1
P(2)-C(37)-H(37B)	107.1
H(37A)-C(37)-H(37B)	106.8
C(39)-C(38)-C(43)	118.3(6)

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยองศา (°) (ต่อ)

อะตอม	มุมพันธะ (°)
C(39)-C(38)-P(2)	126.1(5)
C(43)-C(38)-P(2)	115.6(6)
C(40)-C(39)-C(38)	121.3(7)
C(40)-C(39)-H(39)	119.4
C(38)-C(39)-H(39)	119.4
C(41)-C(40)-C(39)	121.2(8)
C(41)-C(40)-H(40)	119.4
C(39)-C(40)-H(40)	119.4
C(40)-C(41)-C(42)	119.2(8)
C(40)-C(41)-H(41)	120.4
C(42)-C(41)-H(41)	120.4
C(41)-C(42)-C(43)	120.6(8)
C(41)-C(42)-H(42)	119.7
C(43)-C(42)-H(42)	119.7
C(42)-C(43)-C(38)	119.5(8)
C(42)-C(43)-H(43)	120.2
C(38)-C(43)-H(43)	120.2
C(49)-C(44)-C(45)	118.2(7)
C(49)-C(44)-P(2)	115.8(6)
C(45)-C(44)-P(2)	125.8(5)
C(44)-C(45)-C(46)	121.6(8)
C(44)-C(45)-H(45)	119.2
C(46)-C(45)-H(45)	119.2
C(45)-C(46)-C(47)	117.9(8)
C(45)-C(46)-H(46)	121
C(47)-C(46)-H(46)	121
C(48)-C(47)-C(46)	120.6(8)

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยองศา (Å) (ต่อ)

อะตอม	มุมพันธะ (Å)
C(48)-C(47)-H(47)	119.7
C(46)-C(47)-H(47)	119.7
C(47)-C(48)-C(49)	120.2(8)
C(47)-C(48)-H(48)	119.9
C(49)-C(48)-H(48)	119.9
C(48)-C(49)-C(44)	121.3(9)
C(48)-C(49)-H(49)	119.3
C(44)-C(49)-H(49)	119.3

ตาราง ก-4 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{dppm})\text{Cl}$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir(1)	37(1)	31(1)	31(1)	-2(1)	15(1)	-2(1)
Cl(1)	44(1)	52(1)	42(1)	9(1)	15(1)	6(1)
N(1)	49(3)	36(3)	40(3)	-4(2)	19(2)	-7(2)
N(2)	45(3)	36(3)	34(3)	-5(2)	23(2)	-4(2)
P(1)	42(1)	39(1)	32(1)	-3(1)	19(1)	-2(1)
P(2)	41(1)	57(1)	42(1)	4(1)	20(1)	-3(1)
C(1)	47(3)	43(3)	40(3)	7(3)	24(3)	2(3)
C(2)	53(3)	51(3)	55(4)	-1(3)	33(3)	3(3)
C(3)	67(4)	64(4)	72(5)	21(4)	48(4)	21(3)
C(4)	50(4)	66(4)	85(5)	29(4)	41(4)	11(3)
C(5)	44(4)	62(4)	64(5)	18(4)	19(3)	0(3)
C(6)	44(3)	48(3)	44(3)	13(2)	17(3)	-3(2)
C(7)	51(3)	47(3)	39(3)	6(2)	16(2)	-8(2)
C(8)	83(5)	66(4)	59(4)	-10(3)	33(4)	-34(4)

ตาราง ก-4 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ircpx2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$
(ต่อ)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(9)	147(10)	121(9)	169(11)	-61(8)	105(9)	-97(8)
C(10)	106(6)	50(4)	64(5)	-23(4)	35(4)	-31(4)
C(11)	93(5)	52(4)	57(4)	-15(3)	37(4)	-13(4)
C(12)	62(4)	43(3)	48(3)	-8(3)	24(3)	-1(3)
C(13)	38(3)	36(3)	37(3)	3(2)	22(3)	3(2)
C(14)	56(4)	42(3)	53(4)	1(3)	28(3)	-7(3)
C(15)	74(5)	52(4)	65(4)	17(3)	34(4)	3(3)
C(16)	62(4)	68(4)	50(4)	23(3)	18(3)	8(3)
C(17)	53(3)	62(4)	34(3)	1(3)	13(3)	-4(3)
C(18)	40(3)	46(3)	34(3)	-1(2)	19(2)	-5(2)
C(19)	40(3)	55(3)	32(3)	-9(2)	21(2)	-11(2)
C(20)	57(4)	56(4)	42(3)	-12(3)	27(3)	-11(3)
C(21)	70(4)	55(4)	59(4)	-24(3)	36(4)	-24(3)
C(22)	82(5)	39(3)	62(4)	-14(3)	44(4)	-8(3)
C(23)	62(3)	39(3)	47(3)	-6(2)	33(3)	-3(3)
C(24)	63(4)	79(5)	60(4)	-16(4)	12(3)	-17(4)
C(25)	43(3)	51(3)	38(3)	1(2)	25(3)	0(2)
C(26)	57(4)	52(4)	51(4)	0(3)	25(3)	6(3)
C(27)	65(4)	65(4)	68(4)	14(4)	29(4)	23(4)
C(28)	46(4)	95(6)	61(4)	17(4)	20(3)	17(4)
C(29)	44(4)	97(6)	63(5)	1(4)	20(3)	-12(4)
C(30)	50(3)	58(4)	48(3)	2(3)	22(3)	-5(3)
C(31)	70(4)	41(3)	38(3)	-1(2)	30(3)	3(2)
C(32)	72(5)	76(5)	38(3)	-13(3)	20(3)	-10(3)
C(33)	98(7)	85(6)	42(4)	-11(4)	21(4)	-10(5)

ตาราง ๓-4 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ircpx2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$
(ต่อ)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(34)	156(11)	89(7)	50(5)	-15(5)	59(6)	-3(6)
C(35)	124(7)	83(6)	70(5)	-4(4)	71(5)	11(5)
C(36)	75(4)	62(4)	54(4)	-3(3)	42(4)	3(3)
C(37)	45(3)	47(3)	35(3)	1(2)	21(2)	1(2)
C(38)	53(4)	50(4)	40(3)	1(3)	26(3)	-3(3)
C(39)	46(4)	84(5)	46(4)	2(3)	23(3)	-8(3)
C(40)	55(4)	83(6)	58(5)	0(4)	17(4)	-2(4)
C(41)	73(6)	96(7)	41(4)	2(4)	16(4)	-4(5)
C(42)	102(8)	146(10)	43(4)	-2(5)	40(5)	-12(7)
C(43)	59(4)	102(6)	53(4)	1(4)	36(4)	1(4)
C(44)	52(3)	53(4)	47(3)	7(3)	20(3)	-15(3)
C(45)	52(4)	61(4)	70(5)	-1(3)	16(3)	-10(3)
C(46)	65(5)	57(5)	127(8)	-6(5)	43(5)	-8(3)
C(47)	111(7)	63(5)	108(7)	-24(5)	60(6)	-30(5)
C(48)	137(9)	71(6)	62(5)	-9(5)	16(5)	-28(6)
C(49)	89(6)	65(5)	59(5)	9(4)	6(4)	-13(4)

ตาราง ก-5 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5570	8170	506	61
H(3)	6836	8230	413	74
H(4)	7966	8754	1886	77
H(5)	7783	9278	3312	72
H(9A)	7499	10460	4287	201
H(9B)	7400	10038	3259	201
H(9C)	8020	9936	4770	201
H(10)	6664	10444	5260	93
H(11)	5453	10148	5293	82
H(12)	4816	9392	4239	63
H(14)	4507	9743	1585	61
H(15)	3466	10170	-266	77
H(16)	2481	9700	-2093	78
H(17)	2497	8800	-2026	65
H(21)	2804	6998	-1040	72
H(22)	4119	6760	764	69
H(23)	5054	7404	2123	56
H(24A)	1793	7576	-2383	114
H(24B)	2250	8010	-2756	114
H(24C)	1834	8149	-1897	114
H(26)	3154	9354	2526	66
H(27)	1847	9677	829	82
H(28)	772	9109	-594	85
H(29)	1007	8233	-362	86
H(30)	2300	7898	1341	64
H(32)	5478	8565	5797	78
H(33)	5740	8787	7885	98

ตาราง ก-5 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
(ต่อ)

	x	y	z	U(eq)
H(34)	4592	8977	8177	114
H(35)	3189	8912	6459	98
H(36)	2911	8692	4372	71
H(37A)	4522	7543	3822	51
H(37B)	3612	7534	2531	51
H(39)	5383	7330	5785	71
H(40)	6438	7272	7951	85
H(41)	6084	7259	9560	92
H(42)	4638	7325	8987	115
H(43)	3547	7381	6788	82
H(45)	4468	6402	5299	82
H(46)	4389	5594	4363	103
H(47)	3298	5454	2180	110
H(48)	2269	6077	1058	127
H(49)	2326	6856	2032	103

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโคเมอร์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเอริเดียมกับลิแกนด์ 2-phenyl pyridine
และการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของเอริเดียมกับลิแกนด์อะเซทิลไทโอยูเรีย

กิริติ ภูสุวรรณไชยพันธ์¹ ชฎาภรณ์ เชื้อบ้านเกาะ¹ Sanja Sekuljica² Valeria Guzsany² Neda Mimica-Dukic²
เสาวนิต ทรายทอง¹ และนราธิภรณ์ หลีสกุล^{1*}

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อนที่เป็น โคเมอร์ของ $Ir_2(3m-ppy)_4Cl_2$ เมื่อ 3m-ppy คือ 3-methyl-2-phenylpyridine ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2Cl(CNNH_2)$ เมื่อ $CNNH_2$ เป็นลิแกนด์ ที่เกิดจากการแตกออก และจัดเรียงตัวใหม่ของโมเลกุล acetylthiourea ผ่านอะตอมของไนโตรเจน ยืนยันโครงสร้างของสารโคเมอร์ด้วยเทคนิคทาง สเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C, H และ N โดยโมเลกุลของ $Ir(3m-ppy)_2Cl(CNNH_2)$ ได้มีการศึกษาโครงสร้างจากเทคนิค single crystal x-ray diffraction เป็นหลัก พบว่าสารที่สังเคราะห์มีโครงสร้างเป็นออกตะฮีดรอลบิตเตียว ที่มีระบบผลึกเป็น Triclinic หมู่ปริภูมิเป็น Pn นอกจากนี้ จากการศึกษาสมบัติเชิงแสงพบว่าสารทั้งสองมีความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงในช่วง 390 ถึง 450 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการทรานซิชันแบบ metal to ligand charge transfer (MLCT) ของ Ir(III) ซึ่งเป็นการ ทรานซิชันแบบยินยอม (allowed transition) สารทั้งสองเปล่งแสงได้ที่มีความยาวคลื่น 556 และ 505 นาโนเมตร เมื่อกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 370 และ 360 นาโนเมตร ตามลำดับ และผลจากการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีของโคเมอร์ $Ir_2(3m-ppy)_4Cl_2$ ใน 0.1 โมลาร์ ของสารละลาย อีเล็กโทรไลต์ $NaClO_4$ ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์ พบว่าเกิดออกซิเดชันที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible oxidation) ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.55 โวลต์ ในขณะที่ศักย์ไฟฟ้าลบเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ผันกลับไม่ได้ที่ -2.25 โวลต์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชันภายในโมเลกุลของลิแกนด์ ศึกษาความสามารถของสารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2Cl(CNNH_2)$ ในการตรวจวัดโลหะไอออน พบว่าสามารถตรวจวัดโลหะ Co(III), Fe(III), Ni(II) และ Cu(II) โดยเกิดแถบการดูดกลืนแสงใหม่ที่มีความยาวคลื่น 430 นาโนเมตร

คำสำคัญ : สมบัติทางเคมีไฟฟ้า สารประกอบเชิงซ้อนของเอริเดียม

¹ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, หาดใหญ่, สงขลา 90110, ประเทศไทย

²University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia

*Corresponding author:

Electrochemical properties of the dimer of the iridium complex with 2-phenylpyridine ligand and investigation the structure of the iridium complex with acetylthiourea ligand

Keerati Kullawanichaiyanan¹ Chadaphon Chueabanko¹ Sanja Sekuljica² Valeria Guzsvany² Neda Mimica-Dukic² Saowanit Saithong¹ and Nararak Leesakul^{1*}

Abstract

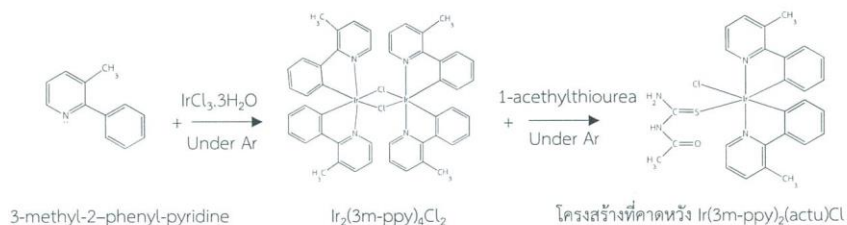
Dimer of the iridium(III) complex of $Ir_2(3m-ppy)_4Cl_2$ when 3m-ppy= 3-methyl-2-phenylpyridine was used as a precursor to synthesize the $Ir(3m-ppy)_2Cl(CNNH_2)$ complex when $CNNH_2$ is a ligand generated by fragmentation and rearranging of the acetylthiourea molecule through the nitrogen atom of CN. The structures of iridium(III) dimer was confirmed by spectroscopic techniques, elemental analysis of C, H and N elements. The $Ir(3m-ppy)_2Cl(CNNH_2)$ complex was studied its structure from the single crystal x-ray diffraction technique. It was found that the synthesized substance was a distorted octahedral geometry with a Triclinic crystal system and space group *P*. In addition, from the study of photo physical properties, both complexes exhibited the absorption wavelength during the range of 390 to 450 nm, which is caused by the allowed transition of metal to ligand charge transfer (MLCT). The $Ir_2(3m-ppy)_4Cl_2$ and $Ir(3m-ppy)_2Cl(CNNH_2)$ complexes emitted luminescence at the wavelength of 556 and 505 nm when excited at 370 and 360 nm, respectively. The investigation of electrochemical properties were carried out by cyclic voltammetric (CV) and square wave voltammetry (SWV) techniques in 0.1 M sodium perchlorate in acetonitrile. An irreversible oxidation peak was observed at +1.55 V, while an irreversible peak can be detected at -2.25 V in the negative potential range. The studied complex can detect various type of transition metal ions like Co(III), Fe(III), Ni(II) and Cu(II) The new band at 430 nm was observed.

Keywords: Electrochemical properties and iridium complexes

บทนำ

โลหะเอริเดียม (Ir) เป็นโลหะทรานซิชันในคาบที่ 5 ของตารางธาตุ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ Ir(III) ที่มีลิแกนด์ 2-phenyl pyridine (ppy) เป็นองค์ประกอบหลักในรูปแบบของสารประกอบเชิงซ้อนแบบบิส (bis complex) $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}_2$ เมื่อ L เป็นลิแกนด์ช่วย (ancillary ligand) ชนิดต่าง ๆ ได้รับความสนใจนำมาศึกษาอย่างแพร่หลายในงานที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อนในกลุ่มนี้ สืบเนื่องจากการที่ Ir(III) มีความเสถียรสูง สามารถเกิดอันตรกิริยาการคู่ควบของสปินกับออร์บิทัล (spin-orbit coupling) ได้ดี โดย ลิแกนด์ ppy เป็นลิแกนด์ที่มีโฟลอิเล็กตรอนที่สามารถเกิดพันธะกับ Ir(III) โดยใช้ ในโตรเจนของวงฟิรดิน และคาร์บอนอะตอมของวงฟิซิล ส่งผลให้สารประกอบเชิงซ้อนของ Ir(III) มีช่วงชีวิตของการเปล่งแสงที่ยาวนาน และมีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงสูง[1] จึงส่งผลให้สารประกอบเชิงซ้อนของ Ir(III) มักถูกนำมาศึกษาและพัฒนาเป็นองค์ประกอบสำคัญในหลอด LED ที่ให้ความเข้มของการส่องสว่างสูง และมีสีส้มต่าง ๆ ตามชนิดของลิแกนด์ช่วย[2] รวมถึงการพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดโลหะหนัก โลหะทรานซิชัน และโลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์ เอิร์ธ บางชนิด ด้วยวิธีการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณการเปล่งแสง[3-4] ดังเช่น ผลงานวิจัยของ Yu, T. Z. และคณะ[5] ได้ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของ Ir(III) ในการหาปริมาณของ Cu^{2+} ผ่านปฏิกิริยาการระงับสัญญาณการเปล่งแสงลูมิเนสเซนส์ (luminescence quenching) ทั้งในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ และในเซลล์ของสิ่งมีชีวิต สามารถศึกษาในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงของพีเอช ในช่วงกว้าง และให้ความไววิเคราะห์สูง นอกจากนี้ ยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์เพื่อตรวจหาไอออนของปรอท (Hg^{2+})[6] ซึ่งเป็นโลหะที่มีความเป็นพิษได้อีกด้วย ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่ของสารประกอบเชิงซ้อนของ Ir(III) ที่มีลิแกนด์ ppy เป็นองค์ประกอบหลัก ร่วมกับการมีลิแกนด์ช่วยอื่นๆ ในโครงสร้างมักจะอยู่ในรูปของโครงสร้างทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral) เป็นส่วนใหญ่[7] โดยเมื่อค้นคว้าแนวทางการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนในกลุ่มดังกล่าว พบว่าการสังเคราะห์มักกระทำผ่านสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นไดเมอร์ของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_2\text{Cl}_2$ ผ่านการใช้คลอรีนอะตอมเป็นสะพานเชื่อมแทบทั้งสิ้น ซึ่งพบงานวิจัยส่วนใหญ่เน้นการสังเคราะห์จากหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ดีอิเล็กตรอนบนวงแหวนฟิรดิน เนื่องจากให้คุณสมบัติการเปล่งแสงที่ดี แต่หมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนยังมีการศึกษาน้อย อย่างไรก็ตามคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งสามารถบ่งชี้ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนได้ จากการพิจารณาศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันนั้นยังมีการศึกษาไม่มากนัก ซึ่งโดยปกติทั่วไปมักใช้เทคนิค cyclic voltammetry ในการศึกษา และในการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลง

ในงานวิจัยชิ้นนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของเอริเดียม(III) ชนิดใหม่ ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{C}_6\text{NH}_2)\text{Cl}$ เมื่อ 3m-ppy เป็นลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl pyridine ซึ่งมีหมู่เมทิลเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนแทนที่ อยู่บนตำแหน่งที่ 3 ของลิแกนด์ ppy และ ลิแกนด์ C_6NH_2 เป็นลิแกนด์ที่แตกออกจากลิแกนด์ช่วย acetylthiourea (actu) ผ่านสารตั้งต้นของไดเมอร์เชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_2\text{Cl}_2$ แสดงดังรูปที่ 1 การสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างของสารตั้งต้นใช้การประยุกต์จากวิธีการของ Kahl, J. L. และคณะ[8] ศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี อิเล็กโทรสเปร์โย-แมสสเปกโทรสโกปี และเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ รวมถึงศึกษาสมบัติเชิงแสง สมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) และเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (SWV) ซึ่งยังไม่มีการศึกษาด้วยเทคนิคนี้กับสารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_2\text{Cl}_2$ มาก่อน โดย SWV เป็นเทคนิคที่มีความไววิเคราะห์สูง จึงใช้ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3\text{m-ppy})_2\text{Cl}_2$ ในปริมาณต่ำได้ และสามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{m-ppy})_2(\text{C}_6\text{NH}_2)\text{Cl}$ สังเคราะห์โดยการประยุกต์จากเทคนิคของ Binzet, G. และคณะ[9] ศึกษาโครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (single crystal x-ray diffraction) การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ และเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี รวมถึงศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวร่วมด้วย เพื่อศึกษาแนวโน้มเบื้องต้นในการตรวจวัดโลหะไอออนด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง ซึ่งทดสอบผ่านการใช้โลหะทรานซิชัน โลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์ เอิร์ธ และโลหะหนัก ชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 1 ปฏิกริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3m\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ และ สารประกอบเชิงซ้อนที่คาดหวังเมื่อทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ actu

วิธีการดำเนินการ

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3m\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ และ $\text{Ir}(3m\text{-ppy})_2(\text{C}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}$

ละลายลิแกนด์ 3-methyl-2-phenylpyridine (0.08 กรัม 0.5 มิลลิโมล) และ $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.70 กรัม 2.0 มิลลิโมล) โดยใช้ตัวทำละลาย 60 มิลลิลิตรของ 2-ethoxyethanol และน้ำในอัตราส่วน 5:1 ตามลำดับ ผสมลงในขวดก้นกลม คนตลอดเวลา หลังจากนั้น รีฟลักซ์สารผสมที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน นำมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้อุณหภูมิลดลง นำมาเทใส่บีกเกอร์แล้วเติมน้ำ 20 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง กรองตะกอนแล้วล้างตะกอนด้วย diethyl ether ซ้ำ 3 ครั้ง จะได้ตะกอนสีส้มเหลือง นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 56.16 หลังจากนั้น ละลายสารประกอบเชิงซ้อนเอริเดียมไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3m\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ (0.56 กรัม 0.5 มิลลิโมล) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) โดยใช้ปริมาตร 70 มิลลิลิตรลงในขวดก้นกลม เติมนิแกนด์ 1-acetylthiourea (0.14 กรัม 1.25 มิลลิโมล) สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเหลือง โดยคนตลอดเวลา หลังจากนั้น รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน นำมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้อุณหภูมิลดลง นำมาเทใส่บีกเกอร์ แล้วนำไปกรอง ระบายตัวทำละลาย หลังจากได้ตะกอนสีเหลือง นำไปล้างด้วย Diethyl ether ซ้ำ 3 ครั้ง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 88.86 ตกผลึกด้วยสารละลายผสมระหว่าง ไดคลอโรมีเทน อะซีโตนไตรล์ และไดเอทิลอีเธอร์ ในอัตราส่วน 1 : 1 : 2 การศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C, H และ N ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3m\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ และ $\text{Ir}(3m\text{-ppy})_2(\text{C}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}$

สืบเนื่องจากข้อจำกัดด้านการละลายของสาร $\text{Ir}_2(3m\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ ซึ่งละลายได้ดีเฉพาะในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนเท่านั้น จึงไม่สามารถศึกษาโครงสร้างจากเทคนิค NMR ได้ การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้จึงศึกษาผ่านเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy) อิเล็กโตรสเปอริ ออโอบไนเซชันแมสสเปกโทรสโกปี (Electrospray ionization mass spectroscopy, ESI-MS) และ การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Elemental analysis) ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3m\text{-ppy})_2(\text{C}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}$ เป็นโครงสร้างที่เกิดขึ้นจริง ซึ่งแตกต่างจากโครงสร้างที่คาดหวัง โดยยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (single crystal x-ray diffraction) และ เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)

การศึกษสมบัติเชิงแสงและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(3m\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ และ $\text{Ir}(3m\text{-ppy})_2(\text{C}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}$

ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงของสาร $\text{Ir}_2(3m\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} M ด้วยเทคนิค UV-Vis Absorption spectroscopy (UV-Vis spectrophotometer model UV-1800,) และ Luminescence spectroscopy (Luminescence spectrometer LS55, Perkin Elmer) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน ส่วนสมบัติทาง

เคมีไฟฟ้าศึกษาด้วยเทคนิค cyclic voltammetry (CV) และ เทคนิค square wave voltammetry (SWV) ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN) ผ่านโปรแกรม-AUTOLAB PGSTAT12 ควบคุมการทำงานด้วย ซอฟต์แวร์ GPES 4.9 (Ecochemie, The Netherlands) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ใช้ แกลสซี คาร์บอน (glassy carbon) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ใช้ แพลตตินัม (platinum wire) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ใช้ แผ่นแพลตตินัม platinum (Amel) สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็น NaClO_4 เข้มข้น 0.1 M ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ (ACN) ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{-ppy})_2(\text{C}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}$ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} M นั้น ศึกษาสมบัติเชิงแสง ในตัวทำละลายไดคลอโร-โรมีเทน (CH_2Cl_2) และศึกษาความสามารถในการตรวจวัดโลหะไอออนโดยใช้ Co(III) , Ni(II) , Cu(II) , Fe(III) , Mn(II) , Pb(II) , Hg(II) , Ca(II) และ K(I)

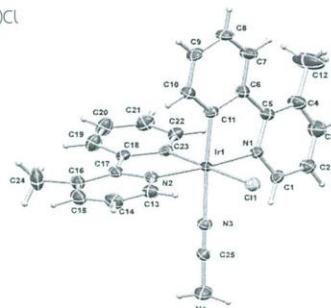
ผลวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

การยืนยันโครงสร้างของสาร $\text{Ir}_2(3\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy พบว่า ความถี่สำคัญที่บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชันของสารเกิดขึ้นในย่าน $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ได้แก่การสั่นของพันธะ O-C-H ที่ 3056 cm^{-1} $\delta\text{C=C}$ ที่ 2369 cm^{-1} $\nu\text{C=C}$ ที่ 1426 cm^{-1} $\nu\text{C=N}$ ที่ 1263 cm^{-1} และ $\delta\text{C-H}$ ที่ 789 cm^{-1} บนวงฟิสิกัล และ วงฟิสิกัล ส่วน $\nu\text{Ir-N}$ ปรากฏเลขคลื่นที่ความถี่ 724 cm^{-1} Ciobotaru, I. C. และคณะ[10] ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่บ่งชี้การเกิดพันธะของลิแกนด์ 3-methyl-2-phenyl-pyridine กับ Ir(III) ส่วนผลการทดลองจากเทคนิค ESI-MS พบว่า แมสสเปกตรัม แสดงข้อมูลของโมเลกุลสารไอออนที่มี เปอร์เซ็นต์ความอุดมสมบูรณ์ที่ค่า m/z เท่ากับ 529.1 (100 %, M), 527.1 (80 %, M-2H⁺) และ 530.1 (30%) ซึ่งมวลโมเลกุลที่ความอุดมสมบูรณ์สูงสุดนั้นเกิดจากการแตกของเออร์เดียมไดเมอร์เป็นมอนอเมอร์ในรูป $[\text{M}+\text{H}^+-\text{Cl}]$ เมื่อ M คือมวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนของ Iridium(III) ในรูปโมเลกุลเดี่ยว (ครึ่งหนึ่งของไดเมอร์) ซึ่ง 2M คือมวลโมเลกุลของไดเมอร์ที่มีค่าเท่ากับ 1127.4 กรัมต่อโมล ประกอบกับการวิเคราะห์ข้อมูลของปริมาณธาตุ C, H และ N ในสารประกอบเชิงซ้อนของไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ พบว่ามีปริมาณธาตุของ C, H และ N ที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี เท่ากับ 51.08, 3.54 และ 4.96 ตามลำดับ และ ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือพบว่า % ธาตุของ คาร์บอน ไฮโดรเจนและ ไนโตรเจน เท่ากับ 50.55 ± 0.06 , 3.55 ± 0.01 และ 4.82 ± 0.02 ตามลำดับ ซึ่งมีความสอดคล้องกัน จึงสามารถยืนยันการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ ไดเมอร์ $\text{Ir}_2(3\text{-ppy})_4\text{Cl}_2$ ได้ ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{-ppy})_2(\text{C}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}$ ปรากฏแถบการสั่นของพันธะสำคัญที่เลขคลื่น ดังนี้ การสั่นของพันธะ O-C-H ที่ 3049 cm^{-1} $\delta\text{C=C}$ ที่ 1535 cm^{-1} $\nu\text{C-N}$ ที่ 1053 cm^{-1} $\nu\text{C=N}$ ที่ 1589 cm^{-1} $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ที่ 2369 cm^{-1} $\delta\text{N-H}$ ที่ 3353 cm^{-1} และ $\delta\text{C-H}$ ที่ 791 cm^{-1} บนวงฟิสิกัล และ วงฟิสิกัล ส่วน $\nu\text{Ir-N}$ ปรากฏเลขคลื่นที่ความถี่ 735 cm^{-1} ทั้งนี้สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(3\text{-ppy})_2(\text{C}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}$ เป็นผลึกเดี่ยวในสารละลายผสมระหว่าง ไดคลอโรโรมีเทน อะซีโตไนไตรล์ และไดเอทิลอีเธอร์ ในอัตราส่วน 1 : 1 : 2 โดยมีโครงสร้างเป็นออกตะฮีดรอลบิตแย้ว ที่มีระบบผลึกเป็น ไตรคลินิก (Triclinic) และหมู่ปริภูมิเป็น $P\bar{1}$ โครงสร้างที่ได้พบว่าลิแกนด์ actu ($\text{C}(\text{NH}_2)_2$) ที่เป็นลิแกนด์ช่วยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดการแตกออกของหมู่ไฮโอ และเกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่เป็นสารประกอบอะมิโนไฮยาโนด์ ($\text{C}\equiv\text{NNH}_2$) โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2 ข้อมูลผลึกที่จำเป็นแสดงดังตารางที่ 1 และข้อมูลความยาวพันธะและมุมพันธะรอบโคออร์ดิเนต แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยามีความซับซ้อน ลักษณะคล้ายคลึงกับที่ Sahu, S. และคณะ[11] ได้มีการตีพิมพ์ในปี ค.ศ. 2010 กลุ่มผู้วิจัยอยู่ในระหว่างการศึกษายืนยันกลไกที่เป็นไปได้ของการเกิดสารประกอบอะมิโนไฮยาโนด์ของลิแกนด์ actu

ตารางที่ 1 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{CNNH}_2)\text{Cl}$

Compound	$\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{CNNH}_2)\text{Cl}$
Formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClIrN}_4$
Formula weight	606.11
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a,b,c/Å	8.8918(4) 9.1419(5) 15.1389(7)
$\alpha,\beta,\gamma^\circ$	78.5670(10) 79.4600(10)
Density (calculated)	1.737 Mg/m ³
Z	2
Temperature	296(2) K
Reflections collected	12618
Parameters	289
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0336, wR2=0.0715
R indices (all data)	R1=0.0388, wR2=0.0732
Goodness-of-fit on F ²	1.097

พันธะ	ความยาวพันธะ Å
Ir(1)-C(11)	1.991(6)
Ir(1)-C(23)	2.004(6)
Ir(1)-N(1)	2.032(5)
Ir(1)-N(2)	2.062(5)
Ir(1)-N(3)	2.140(5)
Ir(1)-Cl(1)	2.5073(15)



รูปที่ 2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน

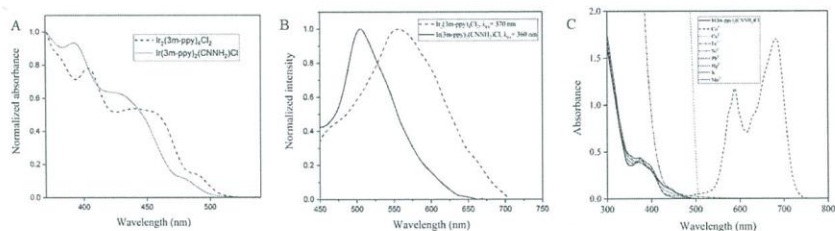


ตารางที่ 2 ข้อมูลความยาวพันธะและมุมพันธะรอบโคออร์ดิเนตของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{CNNH}_2)\text{Cl}$

พันธะ	มุมพันธะ (°)
C(11)-Ir(1)-C(23)	87.2(2)
C(11)-Ir(1)-N(1)	80.2(2)
C(23)-Ir(1)-N(1)	94.0(2)
C(11)-Ir(1)-N(2)	97.8(2)
C(23)-Ir(1)-N(2)	79.5(2)
N(1)-Ir(1)-N(2)	173.32(18)
C(11)-Ir(1)-N(3)	176.0(2)
C(23)-Ir(1)-N(3)	92.8(2)
N(1)-Ir(1)-N(3)	95.87(19)
N(2)-Ir(1)-N(3)	86.14(18)
C(11)-Ir(1)-Cl(1)	91.16(17)
C(23)-Ir(1)-Cl(1)	175.34(17)
N(1)-Ir(1)-Cl(1)	90.01(14)
N(2)-Ir(1)-Cl(1)	96.40(14)
N(3)-Ir(1)-Cl(1)	89.11(13)

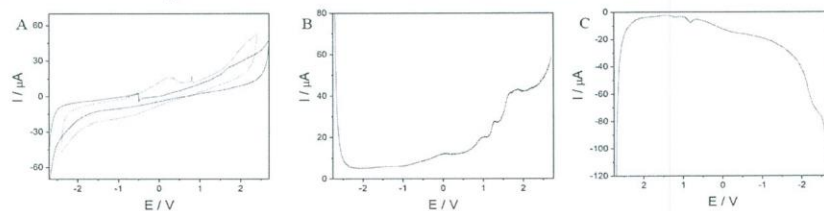
จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน นั้น พบว่ามุมพันธะรอบแกนโคออร์ดิเนตในระนาบเอควาโทเรียล (equatorial plane) พันธะเกิดขึ้นระหว่าง 80-98 ° ขณะที่บนระนาบแอกเซียล (axial place) มีมุมพันธะระหว่าง 173-175 ° ความยาวพันธะเฉลี่ยของ Ir-N(ppy)= 2.047 Å, Ir-C= 1.997 Å และ Ir-N(CN)= 2.140 Å

สารประกอบเชิงซ้อน $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง 300-500 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 3A พบว่าการดูดกลืนแสงสีม่วงน้ำเงินในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นสูงสุดที่ 440 นาโนเมตร ด้วยค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับ $3.72 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ เป็นการทรานซิชันแบบ metal to ligand charge transfer (MLCT) ของ Ir(III) ซึ่งเป็นการ ทรานซิชันแบบยินยอม (allowed transition) ส่วนความยาวคลื่นที่อยู่ในช่วง 370-490 นาโนเมตร ให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในช่วง $4.31 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ เกิดจากการทรานซิชันแบบ $\pi-\pi^*$ ที่เกิดขึ้นในลิแกนด์ เช่นเดียวกันกับการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2(CNNH_2)Cl$ ซึ่งดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุดที่ 390 นาโนเมตร ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับ $2.18 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ สารประกอบเชิงซ้อน $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ และ $Ir(3m-ppy)_2(CNNH_2)Cl$ เปล่งแสงด้วยความเข้มต่ำที่ความยาวคลื่นสูงสุด 556 นาโนเมตร และ 505 นาโนเมตร ตามลำดับ (ดังรูปที่ 3B) โดยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของไอโอมอร์ $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ ตั้งต้นดูดกลืนแสงได้ที่พลังงานต่ำกว่าของสารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2(CNNH_2)Cl$ สืบเนื่องจากการมีโคโมฟอร์ในการดูดกลืนแสงต่อโมเลกุลมากกว่าจึงส่งผลต่อการเกิดการเปล่งแสงในช่วงพลังงานต่ำกว่าเช่นกัน ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อน $Ir(3m-ppy)_2(CNNH_2)Cl$ สามารถตรวจวัดโลหะทรานซิชันได้ ได้แก่ Co(III), Cu(II), Fe(III) และ Ni(II) โดยเกิดแถบการดูดกลืนแสงใหม่ที่ความยาวคลื่น 430 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 3C



รูปที่ 3 สเปกตรัม (A) การดูดกลืนแสง (B) การเปล่งแสง ของ $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ (เส้นประ) และ $Ir(3m-ppy)_2(CNNH_2)Cl$ (เส้นทึบ) ที่ความเข้มข้น $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (C) การดูดกลืนแสงเมื่อมีโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ในตัวทำละลายอะซีโตนไนโตรล์

การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ ด้วยเทคนิค CV และเทคนิค SWV ในตัวทำละลายอะซีโตนไนโตรล์ แสดงดังรูปที่ 4A และ 4B, 4C ตามลำดับ โดย เทคนิค square wave voltammetric (SWV) เป็นการยืนยันตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของเออร์เดียมไอโอมอร์ $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ ในตัวทำละลายอะซีโตนไนโตรล์ (ACN) พบว่า เกิดสัญญาณในช่วงศักย์ไฟฟ้าบวกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible oxidation peak) ของ Ir^{3+} เป็น Ir^{4+} ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.55 V ขณะที่ศักย์ไฟฟ้าลบเกิดพีคแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible peak) ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -2.25 V ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดจากส่วนของสารประกอบอินทรีย์ของลิแกนด์นั่นเอง



รูปที่ 4 โพลีกราฟโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ ด้วยเทคนิค CV (A) เส้นประ baseline ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ เส้นทึบ สารประกอบเชิงซ้อน $Ir_2(3m-ppy)_2Cl_2$ และ เทคนิค SWV (B) ออกซิเดชัน (C) รีดักชัน โดยใช้ glassy carbon electrode 0.1 M NaClO₄ ในตัวทำละลายอะซีโตนไนโตรล์ (ACN) เมื่อเวลาผ่านไป 2.5 นาที

สรุปผลการวิจัย

สารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Ir}(\text{3m-ppy})_2(\text{CNNH}_2)\text{Cl}$ สังเคราะห์ผ่านไดเมอร์ของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ โดยเมื่อศึกษาโครงสร้างของสารทั้งสองพบว่า มีโครงสร้างเป็นออกตะฮีดรอลบิตเบี้ยว สามารถเปล่งแสงสีเขียวเหลือง ความเข้มต่ำที่ความยาวคลื่นในช่วง 500-560 นาโนเมตร และสารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Ir}_2(\text{3m-ppy})_4\text{Cl}_2$ มีความเสถียรโดย $\text{Ir}(\text{III})$ ถูกออกซิไดซ์เป็น $\text{Ir}(\text{IV})$ ด้วยศักย์ไฟฟ้า 1.55 โวลต์ ในตัวทำละลายอะซีโตนไครลโดยมี 0.1 M NaClO_4 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และในส่วนของลิแกนด์เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ความต่างศักย์ -2.25 โวลต์ สารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้มีแนวโน้มในการตรวจวัดโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ma, D. L., Lin, S., Wang, W. H., Yang, C., & Leung, C. H. (2017). "Luminescent chemosensors by using cyclometalated iridium(III) complexes and their applications", *Chem Sci.* 8(2), 878-889.
- [2] Tian, N., Aulin, Y. V., Lenkeit, D., Pelz, S., Mikhnenko, O. V., Blom, P. W. M., Holder, E. (2010). "Cyclometalated red iridium(III) complexes containing carbazolyl-acetylacetonate ligands: efficiency enhancement in polymer LED devices", *Dalton Trans.* 39(37), 8613-8615.
- [3] Xiao, N., Dong, J. X., Liu, S. G., Li, N., Fan, Y. Z., Ju, Y. J., Luo, H. Q. (2018). "Multifunctional fluorescent sensors for independent detection of multiple metal ions based on Ag nanoclusters", *Sensor Actuator B Chem.* 264, 184-192.
- [4] Mei, Q. Y., Shu, J., Zhou, S. X., Zhou, H. D., Tong, B. H., & Wang, S. (2018). "Di-orthometalated triphenyl phosphite iridium complex as a 'turn-on' phosphorescent chemodosimeter probe for silver ions", *Inorg Chem Comm.* 98, 62-67.
- [5] Yu, T. Z., Wang, Y. J., Zhu, Z. Y., Li, Y. M., Zhao, Y. L., Liu, X. X., & Zhang, H. (2019). "Two new phosphorescent Ir(III) complexes as efficient selective sensors for the Cu^{2+} ion", *Dyes Pigments.* 161, 252-260.
- [6] Mei, Q. B., Shi, Y. J., Chen, C., Hua, Q. F., & Tong, B. H. (2016). "A highly selective turn-on sensor for Hg^{2+} based on a phosphorescent iridium (III) complex", *Inorg Chem Comm.* 73, 147-151.
- [7] Alam, P., Kaur, G., Climent, C., Pasha, S., Casanova, D., Alemany, P., Laskar, I. R. (2014). "New 'aggregation induced emission (AIE)' active cyclometalated iridium(III) based phosphorescent sensors: high sensitivity for mercury(II) ions", *Dalton Trans.* 43(43), 16431-16440.
- [8] Kahl, J. L., Hanck, K. W., & DeArmond, K. (1979). "Electrochemistry of iridium-bis (phenanthroline) complexes", *Phys Chem.* 83(20), 2606-2611.
- [9] Binzet, G., Arslan, H., Florke, U., Kulcu, N., & Duran, N. (2006). "Synthesis, characterization and antimicrobial activities of transition metal complexes of N,N-dialkyl-N'-(2-chlorobenzoyl)thiourea derivatives", *J Coord Chem.* 59(12), 1395-1406.
- [10] Ciobotaru, I. C., Polosan, S., & Ciobotaru, C. C. (2014). "Dual emitter IrQ(ppy)(2) for OLED applications: Synthesis and spectroscopic analysis", *J Lumin.* 145, 259-262.
- [11] Sahu, S., Sahoo, P. R., Patel, S., & Mishra, B. K. (2011). "Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review", *Sulfur Chemistry.* 32(2), 171-197.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายกิริติ	กุลวานิชไชยนันท์
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5910220011	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีเพื่ออุตสาหกรรม)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2559

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับระหว่างการศึกษา)

1. ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์
2. ทุนโครงการแลกเปลี่ยนประจำปี 2561 ณ Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, ประเทศเซอร์เบีย
3. ทุนโครงการ Sakura program และการเดินทางไปนำเสนอผลงานที่ Graduate School of Science Department of Chemistry, Osaka University, ประเทศญี่ปุ่น

รางวัลที่ได้รับ

1. ได้รับรางวัลผลงานวิจัยระดับดีมาก ภาคบรรยาย สาขาวิทยาศาสตร์เคมีและเภสัช ในการประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยทักษิณ ครั้งที่ 29 ประจำปี 2562 ณ โรงแรมสยามออเรียนทัล อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา ณ วันที่ 10 พฤษภาคม 2562

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

กิริติ กุลวานิชไชยนันท์, ชฎาภรณ์ เชื้อบ้านเกาะ., Sanja Sekuljica., Valeria Guzsvany., Neda Mimica-Dukic, เสาวนิต ทราชทอง., นรารักษ์ หลีสกุล., สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของไดเมอร์ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเออร์เดียมกับลิแกนด์ 2-phenyl pyridine และการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของเออร์เดียมกับลิแกนด์อะเซทิลไทโอยูเรีย.2019, 112-119.