

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารพวก เอน,เอล-ไดเอซิล-2-เมอแคปโตเอธิลกวานิดีน
และสารประกอบโลหะเชิงซ้อน



นายกิติวิทย์ ทิระเกล้า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
006785
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี


บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2523

I15167422

๗-๕

SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF N,S-DIACYL-2-MERCAPTOETHYLGUANIDINES
AND THEIR METALLIC COMPLEXES



Mr. Kitivit Perunsalee

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1980

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ของสารพวก เอน,เอล-โตเอซิล-2-เมอแคปโต-
เอธิลกวานิดีน และสารประกอบโลหะเชิงซ้อน

โดย นายกิติวิทย์ หิรัญสำลี

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.พิชัย โตวิริยัญญ์

ปีการศึกษา 2523

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุประดิษฐ์ บูณนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



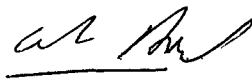
ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.พิรพรรณ พันธุมาริน)



กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ บุญอรรถ สายคำ)



กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.พิชัย โตวิริยัญญ์)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารพวก เอน, เอส-โตเอซิล-2-เมอแคปโตเอริล-กวาฟีดิน และสารประกอบโลหะเชิงซ้อน

ชื่อผู้ผลิต นายกิติกริชย์ ศิริกุลาสี

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.พิชัย โตวิริยัญญ์

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2523



บทคัดย่อ

2-เมอแคปโตเอริลกวาฟีดิน เตรียมได้จากปฏิกิริยาการจัดเรียงอะตอมใหม่ของ เอส- (2-อะมิโนเอริล)ไอโซโรโอยูโรเนียม โบรไมด์ ไฮโดรโบรไมด์ในน้ำ ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์แล้วจะให้ผลผลิตผลใหม่ที่ไม่ละลายน้ำ จากการศึกษา IR และ NMR สเปกตรัมพิสูจน์ให้เห็นได้ว่า ผลผลิตผลใหม่ที่เกิดขึ้นนี้คือ 2-กวาฟีดินเอริลไฮดรโอคาร์บอนเนต สรีทเรอเรียน ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับเอซิลคลอไรด์ จะให้อนุพันธ์ของสารพวก เอน, เอส-โตเอซิล-2-เมอแคปโตเอริลกวาฟีดิน และพบว่า การเติมโพริตินเพียงเล็กน้อย จะทำให้ได้ผลผลิตมากขึ้น

อนุพันธ์ของสารพวก เอน, เอส-โตเอซิล-2-เมอแคปโตเอริลกวาฟีดิน เมื่อทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมซัลเฟต เหล็กซัลเฟต ทองแดงซัลเฟตและสังกะสีซัลเฟต จะเกิดเป็นสารประกอบโลหะเชิงซ้อน ผลการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ แสดงให้เห็นว่า เมื่อสารอนุพันธ์ เอน, เอส-โตเอซิล-2-เมอแคปโตเอริลกวาฟีดิน รวมตัวกับแมกนีเซียมซัลเฟต เหล็กซัลเฟตหรือทองแดงซัลเฟต จะเกิดขึ้นในอัตราส่วนระหว่างโมเลกุลเป็น 3:1 และกับสังกะสีซัลเฟตเป็นอัตราส่วน 4:1 จากการศึกษา IP และ NMR สเปกตรัม พิสูจน์ให้เห็นว่า สารประกอบโลหะเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นแบบโซลเวทมากกว่าจะเป็นแบบคีเลต

Thesis Title SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF N,S-DIACYL-2-MERCAPTOETHYL
 GUANIDINES AND THEIR METALLIC COMPLEXES

Name Mr. KITIVIT HERUNSALEE

Thesis Advisor Associate Professor PHICHAI TOVIVICH

Department Chemistry

Academic Year 1980

ABSTRACT

2-Mercaptoethylguanidine was prepared in aqueous solution by rearrangement of S-(2-aminoethyl) isothiuronium bromide hydrobromide which gave an insoluble adduct with carbon disulphide. Both IR and NMR spectra showed the adduct to be 2-guanidinoethyltrithiocarbonate zwitterion. Reaction of this adduct and acyl chloride gave derivatives of N,S-diacyl-2-mercaptoethylguanidines. Addition of pyridine in catalytic amount improved the yield significantly.

Derivatives of N,S-diacyl-2-mercaptoethylguanidines reacted with magnesium sulphate, iron sulphate, copper sulphate and zinc sulphate to give metal complexes. Elementary analysis showed that N,S-diacyl-2-mercaptoethylguanidines formed a complex with magnesium sulphate, iron sulphate or copper sulphate in a molecular ratio of 3 : 1 and with zinc sulphate in the ratio of 4 : 1. Both IR and NMR spectra indicated that the structure of these complexes was in solvate rather than chelate form.



กิตติกรรมประกาศ

งานสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารพวก เอน,เอล-โตเอซิล-2-เมอแคปโตเอธิลควาณิติน และสารประกอบโลหะเชิงซ้อนในครั้งนี จะสำเร็จมิได้หากไม่มี รองศาสตราจารย์ ดร.พิชัย โตศิริชัย อาจารย์ที่ปรึกษาผู้ให้คำแนะนำแนวทางการศึกษา ตลอดจนแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จสมบูรณ์ ซึ่งข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.พิรวัสร์ พันธุมนาวัน และผู้ช่วยศาสตราจารย์ บุญอรุณ สายศร ดร.ไพเราะ ปันพานิชการ ที่ได้ตรวจแก้ไข รวมทั้งให้คำแนะนำต่าง ๆ ทำให้วิทยานิพนธ์สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณ มูลนิธิศาสตราจารย์ ดร.แถบ นีละนิธิ ศาสตราจารย์ ดร.วิลเลียม โอ-ฟอยด์(Professor William O. Foye, Massachusetts College of Pharmacy, Boston, Massachusetts) และคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้กรุณาให้ทุนสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายขอขอบพระคุณ ดร.วิลเลียม ดี โคร แห่งภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยแห่งชาติออสเตรเลีย ประเทศออสเตรเลีย (Dr. William D. Crow, Department of Chemistry, Australian National University, Australia) และศาสตราจารย์ โช ฮิโตะ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยโตโฮกุ ประเทศญี่ปุ่น (Professor Sho Ito, Department of Chemistry, Tohoku University, Japan) ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ และ NMR สเปกตรัม ของสารใหม่ี่สังเคราะห์ขึ้นมาได้

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1	พลังงานที่ใช้ในการทำลายพันธะ (bonding) ชนิดต่าง ๆ	3
2	IR สเปกตรัมของ 2-กวานีดีโนเอริลไตรโรโอดคาร์บอกเนต ส่วิทธเธเรียน	70
3	NMR สเปกตรัมของ 2-กวานีดีโนเอริลไตรโรโอดคาร์บอกเนต ส่วิทธเธเรียน	71
4	สารอนุพันธ์เอซิลคลอไรด์ (R-CO-Cl) ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล-2-เมอแคปโตเอริลกวานีดีน ไฮโดรคลอไรด์,	72
5	สารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล-2-เมอแคปโตเอริลกวานีดีน ไฮโดรคลอไรด์	73
6	เปรียบเทียบผลที่ได้คิดเป็นร้อยละของสารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล-2- เมอแคปโตเอริลกวานีดีน ไฮโดรคลอไรด์ บางตัวระหว่างปฏิกิริยาที่มี การเติมโพธิ์ตีนลงไปจำนวนเล็กน้อย กับปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมโพธิ์ตีน	74
7	IR สเปกตรัมของสารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล-2-เมอแคปโตเอริล กวานีดีนไฮโดรคลอไรด์	76
8	NMR สเปกตรัมของสารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล-2-เมอแคปโตเอริล กวานีดีน ไฮโดรคลอไรด์	77
9	สารประกอบโลหะเชิงซ้อนของสารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล-2- เมอแคปโตเอริลกวานีดีนกับโลหะซิลเฟต	80, 81
10	เปรียบเทียบ IR สเปกตรัมของสารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล- 2-เมอแคปโตเอริลกวานีดีน ไฮโดรคลอไรด์กับสารประกอบโลหะ เชิงซ้อนของมัน	83
11	เปรียบเทียบ NMR สเปกตรัมของสารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไดเอซิล-2- เมอแคปโตเอริลกวานีดีน ไฮโดรคลอไรด์กับสารประกอบโลหะเชิงซ้อน ของมัน	84

รายการรูปประกอบ

รูปที่		หน้า
1	กลไกของปฏิกิริยาแรดดิคอล	5
2	ปฏิกิริยาระหว่างกลูโคสกับไฮดรอกซีแรดดิคอล	6
3	ปฏิกิริยาระหว่างไกลซีนกับไฮดรอกซีแรดดิคอล	7
4	ปฏิกิริยาระหว่างนิโคตินาไมด์ อะดีนีน ไตนิวกลีโอไทด์ กับไฮดรอกซีแรดดิคอล	8
5	ปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซีแรดดิคอลกับกรดคีอ็อกซีรีโบนิวคลีอิก	9
6	การเกิดไดซัลไฟด์ในโมเลกุลของโปรตีน	10
7	การเปลี่ยนแปลงของสารเคมีพวกไดซัลไฟด์เมื่อถูกรังสีเอ็กซ์โดยตรง	11
8	การเปลี่ยนแปลงของสารเคมีพวกไดซัลไฟด์เมื่อถูกรังสีเอ็กซ์ทางอ้อม	11
9	กลไกการป้องกัน DNA ให้พ้นจากการถูกทำลายด้วยรังสีเอ็กซ์โดยใช้ซิสทีมีน	12
10	กลไกการคัดเรียงอะตอมใหม่ของสาร เอส-(2-อะมิโนเอริล) ไอโซโรโอยูโรเนียม โบรไมด์ ไฮโดรโบรไมด์ ไปเป็น 2-เมอแคปโตเอริล กวานิดีน	21
11	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 2-กวานิดีนเอริลไตรโอคาร์บอนเนต สวิทเธอเรียน จาก เอส-(2-อะมิโนเอริล)ไอโซโรโอยูโรเนียม โบรไมด์ ไฮโดรโบรไมด์	24
12	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 2-กวานิดีนเอริลไตรโอคาร์บอนเนต สวิทเธอเรียน จาก เอส-(2-อะมิโนเอริล) ไอโซโรโอยูโรเนียม โบรไมด์ ไฮโดรโบรไมด์	69
13	กลไกของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ เอน, เอส-ไตเอซิล-2-เมอแคป- โตเอริลกวานิดีน ไฮโดรคลอไรด์ โดยมีฟอสฟีนอยู่ด้วยเป็นจำนวนเล็กน้อย	75
14	แสดงโครงสร้างของสารประกอบโลหะเชิงซ้อนระหว่างสารอนุพันธ์ เอน, เอส- ไตเอซิล-2-เมอแคปโตเอริลกวานิดีนกับโลหะซัลเฟตแบบสี่เหลี่ยม	82
15	แสดงโครงสร้างของสารประกอบโลหะเชิงซ้อนระหว่างสารอนุพันธ์ เอน, เอส- ไตเอซิล-2-เมอแคปโตเอริลกวานิดีนกับโลหะซัลเฟตแบบโซลเวท	82

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	๙
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	๑๑
กิตติกรรมประกาศ	๑๒
รายการตารางประกอบ	๒
รายการรูปประกอบ	๒
บทที่		
1 บทนำ	1
2 การทดลอง และผลที่ได้	26
3 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	69
๑ เอกสารอ้างอิง	87
ประวัติ	91

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย