สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชันกับไกลซิลไทโรซีน

ห้องสมุดคณะวิทยาศาสตร์ สจล.

นางสาวฉวีวรรณ โพธิ์ทอง

นางสาวปวีณา พาณิชยพิเชฐ

ปพ.
ฉ179ก
2535

เลขหมู่............................
เลขทะเบียน........................
วัน,เดือน,ปี.......................

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2535

6125119563

...สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Study on Stability Constant of Complex between Transition Metal and Glycyltyrosine

Miss Chaweewan Pothong

Miss Paweena Panichayapichet

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1992

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ระหว่างโลหะทรานสิชันกับไกลซิลไทโรซีน
นักศึกษา	นางสาวฉวีวรรณ โพธิ์ทอง
	นางสาวปวีณา พาณิชย์พิเชษฐ์
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์
	ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต

______________________ **หัวหน้าภาควิชาเคมี**

(ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรักษ์)

คณะกรรมการตรวจสอบโครงงานพิเศษ

______________________ **ประธานกรรมการ**

(ผศ.นงนุช เภตรานุวัฒน์)

______________________ **กรรมการ**

(ผศ.สิริภัค สระตันติ์)

______________________ **กรรมการ**

(ผศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชันกับไกลซิลไทโรซีน
นักศึกษา	นางสาวฉวีวรรณ โพธิ์ทอง
	นางสาวปวีณา พาณิชยพิเชฐ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์
	ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2535

<u>บทคัดย่อ</u>

โครงงานพิเศษนี้เป็นการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชันกับไกลซิลไทโรซีน โดยใช้เทคนิคโพเทนชิออเมตริกไทเทรชันทำการไทเทรตในช่วง pH ประมาณ 2-12.5 ที่อุณหภูมิ 37°ซ ความแรงไอออน 0.5 โมลาร์ KNO_3 แล้วนำผลที่ได้ไปคำนวณค่าคงตัวเสถียรภาพโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ Superquad พบว่าโลหะทรานสิชันได้แก่ Fe(II), Ni(II), Zn(II) และ Cd(II) สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีส์ต่าง ๆ ได้แก่ $[MLH]^+$ และ $[MLOH]^-$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (log β) ดังนี้

Fe(II) มีค่าเท่ากับ -2.39

Ni(II) มีค่าเท่ากับ -2.12

Zn(II) มีค่าเท่ากับ -3.92

Cd(II) มีค่าเท่ากับ -2.17

สปีชีส์การรับและสูญเสียโปรตอนของไกลซิลไทโรซีนได้แก่ $[LH_3]^+$, $[LH]^-$, $[L]^{3-}$ มีค่าคงตัวเสถียรภาพเท่ากับ 3.63, -7.32 และ -17.26 ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าสามารถพบเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีอัตราส่วนจำนวนโมเลกุลของโลหะต่อไกลซิลไทโรซีนเป็น 1:1 เท่านั้น และพบว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โอกาสของการเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย โดยที่ pH ประมาณ 3.5-7.0 จะพบสปีชี $[MLH]^{+}$ ส่วนที่ pH ประมาณ 7.0 ขึ้นไปจะพบสปีชี [MLH(OH)]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title Study on stability constant between Metal and Glycyltyrosine

Name Miss Chaweewan pothong

Miss Paweena Panichayapichet

Special Project Advisor Dr.Sakda Trisak

Dr.Prayong Doungdee

Department Chemistry

Academic Year 1992

Abstract

Potentiometric titration is used to determine the stability constant of complexs between transition metal and glycyltyrosine at ionic strength (µ) 0.5 M KNO_3 37 °C . The experiments are performed in the pH range from 1.5 to 12. Stability constants are calculated by using the computer program "SUPERQUAD".

The complex species formed between transition metal; Fe(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and glycyltyrosine are $[MLH]^+$ and [MLH(OH)]. The stability constants for these species are : Fe(II) : -2.39 and -10.04

Ni(II) : -2.12 and -8.30

Zn(II) : -3.92 and -12.39

Cd(II) : -2.17 and -10.04

Protonation and deprotonation of glycyltyrosine form species of type $[LH_2]^+$, $[LH]^-$, $[L]^{2-}$ which have the stability constants 3.63, -7.32 and -17.26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

respectively.

Under the experimental condition , complex species are formed at many metal ligand ratios and formation of these species depends on the pH range of the experiment. At pH range of the experiment. At pH range above 4 , $[MLH]^{+}$ is found and [MLH(OH)] occurs above pH 5.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์ และดร.ประยงค์ ดวงดี เป็นอย่างสูงที่กรุณาให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัยนี้มาโดยตลอด ขอขอบพระคุณอาจารย์นงนุช เภตรานุวัฒน์ และอาจารย์สิริภัค สระตันติ ซึ่งเป็นคณะกรรมการตรวจสอบโครงงานพิเศษฉบับนี้ให้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเพื่อนนักศึกษาทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดมา

ฉวีวรรณ โพธิ์ทอง

ปวีณา พาณิชยพิเชฐ

มีนาคม 2536

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

เรื่อง **หน้า**

บทคัดย่อภาษาไทย (ก)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (ค)
กิติกรรมประกาศ (จ)
สารบัญ (ซ)
สารบัญตาราง (ฌ)
สารบัญรูป (ญ)
บทที่ 1 บทนำ 1
- ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับกรดอะมิโนและความสำคัญเชิงชีวภาพ 3
- บทบาทของโลหะในระบบโลหะ-โปรตีน 4
- การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน 5
- ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดคีเลชัน 6
- ผลของการเกิดคีเลชันในเชิงกายภาพ 7
- ประโยชน์ของการเกิดคีเลชัน 7
บทที่ 2 ทฤษฎี 9
- ค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน 9
- ผลของความแรงไอออนต่อค่าคงตัวการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน 11
- วิธีที่ใช้ในการศึกษา 13
- วิธีโพเทนชิออเมตริกไทเทรชัน 18
- โพเทนชิออเมตริกไทเทรชันสำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน 24
- หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD 25
- หลักการของโปรแกรม ELE.FOR 27
บทที่ 3 การทดลอง 28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 28
- อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 28
- การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง 28
- วิธีการทดลอง 30

บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์ 35

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย 57

ภาคผนวก

- ภาคผนวก ก DATA INPUT สำหรับโปรแกรม ELE.FOR และโปรแกรม SUPERQUAD 59
- ภาคผนวก ข ตัวอย่าง DATA INPUT ของโปรแกรม ELE.FOR 65
- ภาคผนวก ค ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE.FOR 72
- ภาคผนวก ง ตัวอย่าง DATA INPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD 89
- ภาคผนวก จ ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD 93

เอกสารอ้างอิง 106

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ 4-1	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์	36
ตารางที่ 4-2	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับเหล็ก(II) โดยมีอัตราส่วนระหว่างเหล็กต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3	38
ตารางที่ 4-3	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับเหล็ก(II) โดยมีอัตราส่วนระหว่างเหล็กต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:3.7	39
ตารางที่ 4-4	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับนิกเกิล(II) โดยมีอัตราส่วนระหว่างนิกเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2.6	42
ตารางที่ 4-5	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับนิกเกิล(II) โดยมีอัตราส่วนระหว่างนิกเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1: 1.3	43
ตารางที่ 4-6	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับสังกะสี(II) โดยมีอัตราส่วนระหว่างสังกะสีต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:5	47
ตารางที่ 4-7	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับกับแคดเมียม(II) โดยมีอัตราส่วนระหว่างแคดเมียมต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2	49
ตารางที่ 4-8	แสดงค่าคงตัวเสถียรภาพ Protonation และ Deprotonation ของไกลซิลไทโรซีน	52
ตารางที่ 4-9	แสดงค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปีซีส์ต่าง ๆ ระหว่างโลหะทรานสิชันกับไกลซิลไทโรซีน	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ 2-1 คอนดักโทเมตริกไทเทรชันของ GMP และ IMP กับ Ag(I) 14
รูปที่ 2-2 อินฟราเรดสเปกตราของ Guanosine 15
รูปที่ 2-3 แสดงการเลื่อนของสเปกตรัม NMR เนื่องจากผลของไอออนโลหะที่เป็นไดอะแมกเนติก 16
รูปที่ 2-4 แสดงการขยายความกว้างของสเปกตรัม NMR เนื่องจากผลของไอออนโลหะที่เป็นพาราแมกเนติก 17
รูปที่ 2-5 ผลของลิแกนด์ที่มีต่อสเปกตรัม ESR ของไอออนโลหะ 18
รูปที่ 2-6 Combination electrode 20
รูปที่ 3-1 แสดงการจัดชุดเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 32
รูปที่ 4-1 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ต่าง ๆ เนื่องมาจาก protonation และ deprotonation 35
รูปที่ 4-2 แสดงเคอร์ฟการไทเทรต เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเหล็ก(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3 37
รูปที่ 4-3 แสดงเคอร์ฟการไทเทรต เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเหล็ก(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:3.7 40
รูปที่ 4-4 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ต่าง ๆ เมื่ออัตราส่วนของเหล็ก(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3 40
รูปที่ 4-5 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ต่าง ๆ เมื่ออัตราส่วนของเหล็ก(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:3.7 41
รูปที่ 4-6 แสดงเคอร์ฟการไทเทรต เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิล(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2.6 44
รูปที่ 4-7 แสดงเคอร์ฟการไทเทรต เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิล(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:1.3 44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4-8	แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ต่าง ๆ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิล(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2.6	45
รูปที่ 4-9	แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ต่าง ๆ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิล(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:1.3	45
รูปที่ 4-10	แสดงเคอร์ฟการไทเทรต เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของสังกะสี(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:5	46
รูปที่ 4-11	แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ต่าง ๆ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของสังกะสี(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:5	48
รูปที่ 4-12	แสดงเคอร์ฟการไทเทรต เมื่ออัตรส่วนโดยโมลของแคดเมียม(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2	50
รูปที่ 4-13	แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ต่าง ๆ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของแคดเมียม(II) ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะกับกรดอะมิโน ได้มีผู้ทำการศึกษาไว้เป็นจำนวนมาก[5],[7],[10],[12] จากการศึกษาพบว่า โลหะมีผลในทางชีวภาพต่อสิ่งมีชีวิต เช่น เป็นตัวการที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง เมื่อโลหะเข้าไปจับกับเซลล์ของสิ่งมีชีวิต จะทำให้การทำงานของระบบเอนไซม์ผิดปกติ[15] ได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านทำการศึกษาโดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ในการหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์, ค่าคงตัวเสถียรภาพ (stability constant) , โครงสร้าง, ชนิดและความเข้มข้นของสปีชีส์ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น เทคนิคที่ใช้ในการทดลองมีหลายชนิด เช่น เทคนิคพีเอชไททริเมตริก[16], แคลอริเมตริก[17], โปรตอนสปินเรโซแนนซ์[5], อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์[10],[22], สเปคโตรโฟโตเมตรี[5],[16], โพเทนชิออเมตริกไทเทรชัน[5],[12]

โครงงานพิเศษนี้ได้ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชันทั้งที่มีประโยชน์และที่เป็นพิษต่อร่างกาย[5], ได้แก่ Fe, Ni, Zn, Cd กับลิแกนด์ที่เป็นไดเปปไทด์ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาไกลซิลไทโรซีนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการควบแน่นกรดอะมิโนสองชนิด คือ ไกลซีนและไทโรซีน จึงสามารถใช้เป็นแบบจำลองแทนโปรตีนซึ่งมีโครงสร้างซับซ้อนในร่างกาย โดยใช้เทคนิคโพเทนชิออเมตริกไทเทรชัน ในการหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีส์ต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 37 °ซ ซึ่งเป็นอุณหภูมิของร่างกายมนุษย์ ความแรงไอออน 0.5 โมลาร์ KNO_3 ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตจะถูกป้อนเข้าโปรแกรม superquad ซึ่งเป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่ได้รับการพัฒนาเพื่อใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-ลิแกนด์โดยเฉพาะ โปรแกรมนี้สามารถใช้คำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดด้วย โดยโปรแกรมเปิดทางเลือกให้สามารถกำหนดตัวแปร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เหล่านี้เป็นตัวแปรไม่ทราบค่า และใช้โปรแกรมคำนวณค่าได้[13] ค่าคงตัวเสถียรภาพที่ได้สามารถบ่งบอกถึงความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโปรตีน ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเนื้อเยื่อในร่างกายและโลหะที่เข้าสู่ร่างกาย ถ้าค่าคงตัวเสถียรภาพที่ได้มีค่าน้อยแสดงว่าโลหะจะจับกับโปรตีนได้ไม่ดี และถูกแทนที่ได้ด้วยโลหะชนิดอื่นซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพสูงกว่า จึงใช้เป็นหลักการในการผลิตยาและกำจัดโลหะเป็นพิษที่สะสมอยู่ในร่างกาย[10] นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากโครงงานพิเศษนี้อาจจะเป็นประโยชน์ ในการศึกษาบทบาทของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชันกับไกลซิลไทโรซีนในระบบชีวภาพต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับกรดอะมิโนและความสำคัญเชิงชีวภาพ

ในระบบสิ่งมีชีวิตจะมีโปรตีนชนิดต่าง ๆ เป็นจำนวนมาก โปรตีนเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่หรือแมโครโมเลกุลที่มีความสำคัญมากทางชีวภาพ ทำหน้าที่เป็นเนื้อเยื่อ และเอนไซม์ซึ่งมีหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและยังมีหน้าที่สำคัญ ๆ นอกเหนือไปจากนี้อีก โปรตีนประกอบด้วยโมเลกุลของกรดแอลฟา-อะมิโน(α-amino acid) ต่อกันอยู่ด้วยพันธะเปปไทด์ (Peptide bond, -CO-NH-) เป็นสายยาว NH_2-CHR-CO-NH-CHR-CO----COOH ปลายด้านหนึ่งซึ่งมีหมู่ $-NH_2$ จะเรียกว่า N-terminal ส่วนปลายอีกด้านหนึ่งเป็นหมู่ -COOH เรียกว่า C-terminal

รูปทั่วไปของกรดอะมิโน

$$R-CH(NH_2)-COOH$$

ตัวอย่างของกรดอะมิโนที่มีอยู่ในธรรมชาติ

หมู่ R	กรดอะมิโน	(ชื่อย่อ)
H-	glycine	(Gly)
CH_3-	alanine	(Ala)
$(CH_3)_2CH$-	valine	(Var)
$(CH_3)_2CHCH_2$	leucine	(Leu)
$\phi-CH_2$	phenylalanine	(Phe)
$HO-CH_2$	serine	(Ser)
$HO-\phi-CH_2$	tyrosine	(Tyr)
$HOOCCH_2$	aspartic acid	(Asp)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากหมู่ $-NH_2$ มีความเป็นเบส และ -COOH มีความเป็นกรดจึงเกิดปฏิกิริยากรด-เบสในโมเลกุลของกรดอะมิโนเดียวกัน ดังนี้

NH_2-CHR-COOH NH_3^+-CHR-COO^-

(Zwitter ion)

บทบาทของโลหะในระบบโลหะ-โปรตีน

ไอออนโลหะอาจทำอันตรกิริยากับโปรตีน เพื่อทำให้สภาพโครงสร้างต่างๆ ของโปรตีนคงอยู่ได้ หรือเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นและเอนไซม์บางตัวอาจมีไอออนโลหะเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ไอออนโลหะอาจจะมีตำแหน่งที่อยู่อย่างแน่นอนโปรตีน ซึ่งเราเรียกโปรตีนที่จับกับโลหะว่าเมทัลโลโปรตีน (metalloprotein) โดยไอออนโลหะอาจจะโคออร์ดิเนตอยู่บนตำแหน่งเฉพาะ (Specific site) ของโปรตีน หรืออาจจับกันอยู่ด้วยแรงไฟฟ้าสถิตย์ การจับของไอออนโลหะและโปรตีนจับกันจะเป็นไปอย่างแน่นหนา จนถือได้ว่าไอออนโลหะเป็นส่วนหนึ่งในโครงสร้างของโปรตีน จนไม่สามารถดึงไอออนโลหะออกได้ด้วยปฏิกิริยาเคมีแบบธรรมดา ตามปกติเมทัลโลโปรตีนจะไม่สามารถทำหน้าที่ได้ เมื่อไอออนโลหะที่มีอยู่เดิมถูกแทนที่ด้วยไอออนโลหะตัวอื่น

อัตราส่วนระหว่างโลหะต่อโปรตีนมีแนวโน้มจะเข้าหาค่าคงที่ทั้งนี้เนื่องมาจากเมทัลโลโปรตีนชนิดหนึ่ง ๆ จะมีโครงสร้างจำเพาะ ยิ่งเมทัลโลโปรตีนมีความบริสุทธิ์มากขึ้น อัตราส่วนดังกล่าวจะยิ่งเป็นค่าปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric ratio) ของโลหะต่อโมเลกุลโปรตีน

ไอออนโลหะมีอิทธิพลต่อการจัดอิเล็คตรอน และโครงสร้างของโปรตีน ซึ่งจะมีผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของโปรตีนด้วย ส่วนโปรตีนจะมีโครงสร้างภายในที่ไม่ยอมให้ไอออนโลหะเกาะจับอย่างมีสมมาตรได้ตามปกติทำให้ไอออนโลหะมีสเทอริโอเคมีที่ผิดปกติไป และมีผลกระทบต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของโลหะด้วยเช่นกัน

ไอออนโลหะทำหน้าที่ต่างๆ ดังต่อไปนี้

- ในการเป็นตัวเริ่มต้น (trigger) และควบคุมกลไก
- เกี่ยวกับโครงสร้างรวมทั้งปฏิกิริยาเท็มเพลท
- ทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (lewis acid)
- เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์

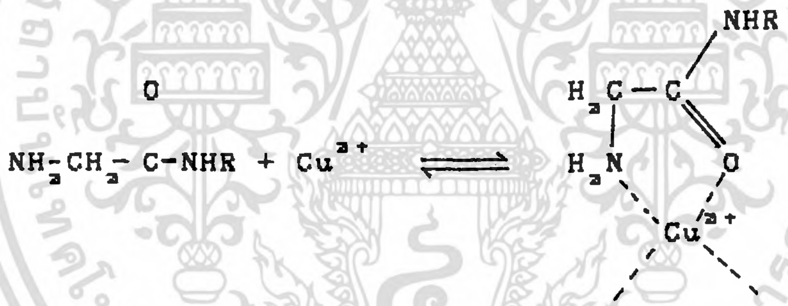
โลหะทรานซิชันที่มีความสำคัญในกระบวนการทางชีวภาพ ได้แก่ โลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ เหล็ก ทองแดง โคบอลต์ ส่วนโลหะอื่น ๆ ก็มีความสำคัญ เช่นกัน แต่บทบาทและหน้าที่อาจแตกต่างกันไป การศึกษาเมททัลโล-โปรตีนที่มีไอออนทรานสิชันโลหะเหล่านี้อยู่ สามารถทำได้ง่ายขึ้นก็เนื่องจากสมบัติเฉพาะตัวของโลหะทรานซิชันนั่นเอง

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) บางครั้งเรียกว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound) ทั้งนี้เป็นเพราะว่าสารประกอบชนิดนี้ เป็นสารประกอบที่เกิดจากพันธะโคเวเลนต์(covalent bond) โดยมีอะตอมของโลหะ หรือแคตไอออนที่เรียกว่าอะตอมกลาง (central atom) รับคู่อิเลกตรอน (lone pair electron) จากแอนไอออนหรือโมเลกุลที่เป็นกลางที่เรียกว่าลิแกนด์ (ligand) จำนวนพันธะที่เกิดขึ้นในสารประกอบเรียกว่า "โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์" (coordination number) ถ้าโลหะที่เป็นอะตอมกลางสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ โดยรับคู่ของอิเล็กตรอนเพียง 2 คู่จากลิแกนด์จะเรียกโลหะนั้นว่ามี 2 โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ถ้าสามารถรับอิเล็กตรอนได้ 4 คู่ก็เรียกโลหะนั้นว่ามี 4 คออร์ดิเนชันนัมเบอร์ โมเลกุลหรือไอออนที่ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์จะต้องมีคู่ของอิเล็กตรอนอิสระ เช่น $:NH_3$ หรือ เป็นอะตอมที่มีประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นลบ เช่น Cl^- ลิแกนด์บางตัวอาจมีอิเล็กตรอนคู่ได้มากกว่า 1 คู่ ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น จึงสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก ประจุลบ หรือเป็นกลาง เช่น $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(H_2NCH_2COO)_2]$, $[CuCl_4]^{2-}$ ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอน 1 คู่จะเรียกว่า ยูนิเดนเทตลิแกนด์ (unidentate ligand) ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอน 2 คู่ จะเรียกว่า ไบเดนเทตลิแกนด์ (bidentate ligands) ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอน 3 คู่ จะเรียกว่า ไตรเดนเทตลิแกนด์ (tridentate ligands) ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 คู่ จะเรียกโดยทั่วๆไปว่า โพลีเดนเทตลิแกนด์ (polydentate ligands) ลิแกนด์ชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะ แล้วให้สารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นวง เรียกสารประกอบเชิงซ้อนนั้นว่า คีเลตคอมเพลกซ์ (chelate complex) เช่น



ลิแกนด์ที่สามารถเกิดคีเลตคอมเพลกซ์ได้คือ สารประกอบทางอินทรีย์มีชื่อเรียกว่า คีเลติงเอเจนต์ (chelating agent)

<u>ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดคีเลชัน</u>

การเกิดคีเลชันนั้น สารประกอบเชิงซ้อนต้องเกิดเป็นวง (ring formation) โมเลกุลของลิแกนด์ต้องมีอะตอมที่ให้อิเล็คตรอนอย่างน้อย 2 อะตอม อะตอมเหล่านี้มักเป็นออกซิเจน, กำมะถัน หรือไนโตรเจน ทำให้เกิดวงเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclic ring) ซึ่งโลหะมีพันธะโคเวเลนต์อย่างน้อย 1 พันธะ ค่าโคเวเลนซี (covalency) มักเป็นเครื่องจำกัดที่ทำให้มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพียงโลหะจำพวกอัลคาไลน์เอิร์ธ, ทรานซิชัน และแรเอิร์ธเท่านั้นที่เกิดคีเลชันได้ วงที่มีความเสถียรที่สุดประกอบด้วยอะตอม 5 และ 7 อะตอม ในกรณีที่ไอออนโลหะมีค่าเวเลนซีมากกว่า 1 (multivalency) อาจเกิดวงได้มากกว่า 1 วง วงคีเลตแบบไม่อิ่มตัวจะเสถียรเพราะเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) ค่าพีเอช (pH) ของตัวกลางต้องมีค่าสูงพอที่โลหะสามารถแข่งขันกับโปรตอน ในการจับกับอะตอมของลิแกนด์แต่ที่ค่าพีเอชสูง อาจทำให้โปรตอนของลิแกนด์หลุดออกได้ ทำให้เกิดโลหะไฮดรอกไซด์ ที่ไม่ละลายน้ำซึ่งลดความเข้มข้นของไอออนโลหะที่จะเกิดคีเลชัน

<u>ผลของการเกิดคีเลชันในเชิงกายภาพ</u>

การเกิดคีเลชันจะช่วยรักษาความเข้มข้นของไอออนโลหะ โดยเฉพาะเมื่อความเข้มข้นของไอออนโลหะมีค่าต่ำ ๆ การเกิดคีเลชันมักเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชันของโลหะ และทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างทางเคมีใหม่ ซึ่งมีผลต่อการเร่งหรือหน่วงความว่องไวต่อปฏิกิริยาของเอนไซม์ ไอออนโลหะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงลิแกนด์ 2 ตัว หรือมากกว่าเข้าด้วยกันได้ ทำให้เกิดโมเลกุลขนาดใหญ่ และสามารถใช้การเกิดคีเลชันในการเพิ่มหรือลดอิเล็คตรอนของเอนไซม์ได้

<u>ประโยชน์ของการเกิดคีเลชันในเชิงชีวภาพ</u>

การศึกษาปฏิกิริยาการเกิดคีเลชันในระบบของสิ่งมีชีวิต ช่วยให้ข้อมูลทางกายภาพ ซึ่งทำให้คาดคะเนผลในการควบคุมในเชิงชีวภาพ และนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยาและเอนไซม์ได้[13] เช่น ใช้ในการผลิตสารต่อต้านการเกิดมะเร็ง[21] โดยอาศัยหลักการเกิดคีเลชัน เนื่องจากโลหะจะผ่านเข้าไปในเซลล์ได้ โดยการเกิดคีเลชันกับลิแกนด์ (metal-bindingagent) ดังนั้นสารต่อต้านการเกิดมะเร็ง จึงเป็นลิแกนด์ที่ช่วยพาโลหะที่กระตุ้นการทำงานของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอนไซม์ผ่านเข้าไปในเซลล์ ได้มากกว่าโลหะผิดปกติที่เปลี่ยนแปลงความว่องไวของเอนไซม์อันจะก่อให้เกิดโรคมะเร็ง แต่สารต่อต้านการเกิดมะเร็งมักไม่เฉพาะเจาะจง สามารถจับกับโลหะได้หลายชนิดและอาจทำให้โลหะผิดปกติผ่านเข้าไปในเซลล์ได้ จึงอาจกลายเป็นสารก่อมะเร็งได้ การกำจัดนิกเกิล (Nickel) ออกจากอัลบูมิน (Albumin) ทำได้โดยใช้คีเลทิงเอเจนต์ที่มีประสิทธิภาพสูง[12] โดยคีเลทิงเอเจนต์จะทำหน้าที่เป็นตัวพา (transport vehicle) นิกเกิลหลุดจากอัลบูมินในเซลล์ของปอด, ไตและอวัยวะอื่น ๆ ยกเว้นตับ สำหรับคีเลทิงเอเจนต์ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด ได้แก่ พวกที่มีไนโตรเจนมากกว่า 2 อะตอมขึ้นไป เช่น Na-EDTA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี

<u>ค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน</u>(Complex formation constant)

สารประกอบเชิงซ้อนทุกตัว มีโลหะที่สามารถรับคู่ของอิเล็กตรอนได้มากกว่า 1 คู่ ดังนั้นถ้าเป็นลิแกนด์ชนิดโมโนเดนเทตลิแกนด์ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดเป็นขั้น(step wise) โดยปกติถ้ามีไอออนของโลหะละลายอยู่ในน้ำ โลหะเหล่านั้นจะถูกไฮเดรตด้วยโมเลกุลของน้ำ ค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนพิจารณาจากปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ที่แรงกว่ากับน้ำ ดังแสดงในสมการที่ 2-1 และ 2-2 เมื่อ M คือไอออนของโลหะที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เท่ากับ n และ L คือลิแกนด์ที่แรงกว่าน้ำ

$$M(H_2O)_n + L \rightleftharpoons H_2O + M(H_2O)_{n-1}L \quad ....(2-1)$$

$$M(H_2O)_{n-1} + L \rightleftharpoons H_2O + M(H_2O)_{n-2}L_2 \quad ....(2-2)$$

ปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งเกิด ML_n เพื่อเป็นการสะดวกในการเขียนสมการ จึงไม่จำเป็นต้องเขียนโลหะในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดกับโมเลกุลของน้ำ โลหะที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอาจมีประจุเป็น +1 หรือ +2 หรือมากกว่าก็ได้ และลิแกนด์อาจจะเป็นกลางหรือเป็นลบก็ได้ ดังนั้นในการเขียนสมการของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จึงไม่เขียนจำนวนประจุลงไป สามารถเขียนขั้นของการเกิดปฏิกิริยา และค่าคงตัวแทนปฏิกิริยาทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad ; \quad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad ; \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]}$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \quad , \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

เรียกค่าคงตัวแบบนี้ว่า **ค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น** (Stepwise formation constant, K)

ค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สามารถแสดงถึงความอยู่ตัว(stable) ของสารประกอบที่เกิดขึ้น ถ้ามีค่ามากแสดงว่าสารประกอบนั้นมีความอยู่ตัวสูง (high stability)

อีกวิธีหนึ่งคือการหาค่าคงตัวทั้งหมดของแต่ละขั้น ที่เกิดปฏิกิริยาโดยใช้สัญญลักษณ์ว่า β ดังนี้

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad ; \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \quad ; \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \quad ; \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

เรียกค่าคงตัวแบบนี้ว่า **ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม** (overall formation constant, β)

ค่าคงตัวของการเกิดทั้ง 2 แบบ มีความสัมพันธ์กันดังนี้คือ

$$\beta_n = K_1K_2K_3 \ldots K_n$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<u>ผลของความแรงไอออนต่อค่าคงตัวการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน</u>

เพื่อความถูกต้องของค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ ค่าความเข้มข้นที่ใช้ควรเป็นค่าแอคทิวิตี (activity) แทนค่าความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลาย เนื่องจากในปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จะมีสมดุลของปฏิกิริยาเกิดขึ้น ตัวอย่างเช่น

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad .....(2-3)$$

ซึ่งค่าคงตัวของการเกิดของ C และ D สามารถแสดงในรูปของอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสารผลิตผลต่อสารตั้งต้น คือ

$$K = \frac{a_c a_d}{a_a a_b} \qquad .....(2-4)$$

K คือค่าคงที่ที่เรียกว่าค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ ต้องใช้ความเข้มข้นส่วนที่มีความไว (active concentration หรือ activity) ของสารผลิตผลหารด้วยของสารตั้งต้น K เป็นค่าคงที่เฉพาะอุณหภูมิที่คงที่ค่าหนึ่ง ๆ ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าคงที่นี้ก็จะเปลี่ยนไป เราสามารถเปลี่ยนค่าแอคตทิวิตีให้เป็นความเข้มข้นโมลาร์ ได้ดังนี้

$$K = \frac{f_C[C]*f_D[D]}{f_A[A]*f_B[B]} = \frac{f_C f_D*[C][D]}{f_A f_B*[A][B]} \qquad .....(2-5)$$

เมื่อ f_i คือ ค่าสัมประสิทธิ์แอคทิวิตีของสาร

ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ซึ่งปกติจะใช้ในการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์แอคทิวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ทำให้ $f_A f_B/f_D f_C$ มีค่าประมาณ 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นเราจึงสามารถใช้ค่าความเข้มข้นของสารละลายแทนค่าแอคทิวิตีได้เลย และค่าคงตัวสมดุลจะแสดงได้ ในเทอมของความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารตั้งต้นและสารผลิตผล ดังนี้

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \qquad .....(2-6)$$

เดบายและฮัคเกิล(Debye and Huckle) ได้แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์แอคทิวิตีนั้นมีความสัมพันธ์กับประจุของไอออนทั้งหมดในสารละลาย ซึ่งจำนวนประจุของไอออนทั้งหมดในสารละลาย สามารถรายงานในเทอมความแรงของไอออน (ionic strength, μ) ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น โดยที่

$$\mu = 1/2*\Sigma(C_i Z_i^2) \qquad .....(2-7)$$

เมื่อ C_i คือความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออนที่มีประจุเป็น Z_i

ถ้าในสารละลายมีสารประกอบหลาย ๆ ชนิดปนกัน สามารถคำนวณหาค่าความแรงไอออนได้ โดยเอาความเข้มข้นของแต่ละไอออนคูณกับกำลังสองของประจุ แล้วนำมาบวกกันทุก ๆ ตัว

แต่ในกรณีที่สารละลายที่ใช้ในการทดลองมีความเข้มข้นเจือจางเพียงพอ เราสามารถใช้ค่าความเข้มข้นของสารละลายแทนค่าแอคทิวิตีได้เลย และค่าคงตัวที่ได้จะเป็น ค่าคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamics formation constant)

เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่วัดได้นั้นขึ้นอยู่กับแอคทิวิตีของไอออน ดังนั้นเพื่อไม่ให้การทดลองผิดพลาดเนื่องจากการเทียบความเข้มข้นสารละลายที่ใช้ควรมีค่าความแรงไอออนเท่ากัน ซึ่งทำได้โดยการทำให้สารละลายทุกตัวมีส่วนประกอบของอิเล็กโตรไลต์คล้ายคลึงกันมากที่สุด คือเติมอิเล็กโตรไลต์เฉื่อยให้มากเกินพอและเท่ากันลงในสารละลายทุกตัวที่ต้องทำการทดลองวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ซึ่งทำให้ความแรงไอออนมีค่าคงที่และค่าคงตัวที่วัดเมื่อความแรงไอออนิกคงที่ จะเป็นค่าคงตัวของปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric formation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

constant)

วิธีที่ใช้ในการศึกษา

มีวิธีการต่าง ๆ มากมายที่ถูกประยุกต์มาใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ แต่ละวิธีการจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนแตกต่างกันไป

วิธีการที่ใช้ในการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ได้แก่

1. Conductometric Titration

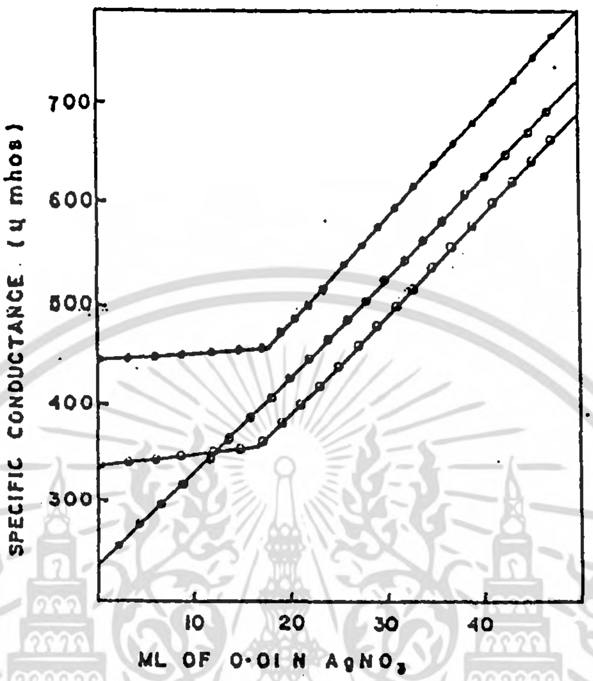
หลังจากที่ให้เวลาช่วงหนึ่งแก่ระบบ ปริมาณของกระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะขึ้นอยู่กับความต้านทานที่สารละลายมีต่อการไหลของอิเล็กตรอน ค่าคอนดักทิวิตีจะถูกกำหนดเป็นค่าส่วนกลับของความต้านทาน นั่นคือค่าคอนดักทิวิตีของสารละลายหาได้จากการวัดความต้านทานนั่นเอง เมื่อไอออนโลหะและโมเลกุลของลิแกนด์อยู่รวมกันในสารละลาย ค่าคอนดักทิวิตีของสารละลายนั้นจะแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับว่าสารทั้งสองชนิดอยู่แยกกันอย่างอิสระ หรือเกิดการรวมตัวกันเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-ลิแกนด์

สำหรับวิธีการคอนดักโทเมตริกไทเทรชันนั้น สารละลายของลิแกนด์ที่รู้ค่าความเข้มข้นแน่นอน จะถูกไทเทรตด้วยสารละลายของไอออนโลหะที่รู้ความเข้มข้นเช่นกัน เมื่อทำการพล็อตกราฟระหว่างค่าคอนดักทิวิตีกับปริมาณของไอออนโลหะที่เติมลงไป จะสังเกตเห็นจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงบนเส้นกราฟ ซึ่งจุดนี้เองเป็นจุดที่จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสัดส่วนของการทำปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น

ตัวอย่างของการไทเทรตแบบคอนดักโทเมตริกไทเทรชันระหว่าง GMP และ IMP กับ Ag(I) ถูกแสดงไว้ในภาพที่ 2-1 จากจุดเปลี่ยนของเส้นกราฟสามารถจะตีความหมายได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนั้น เกิดจาก Ag(I) 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมล รวมตัวกับ GMP หรือ IMP 1 โมล

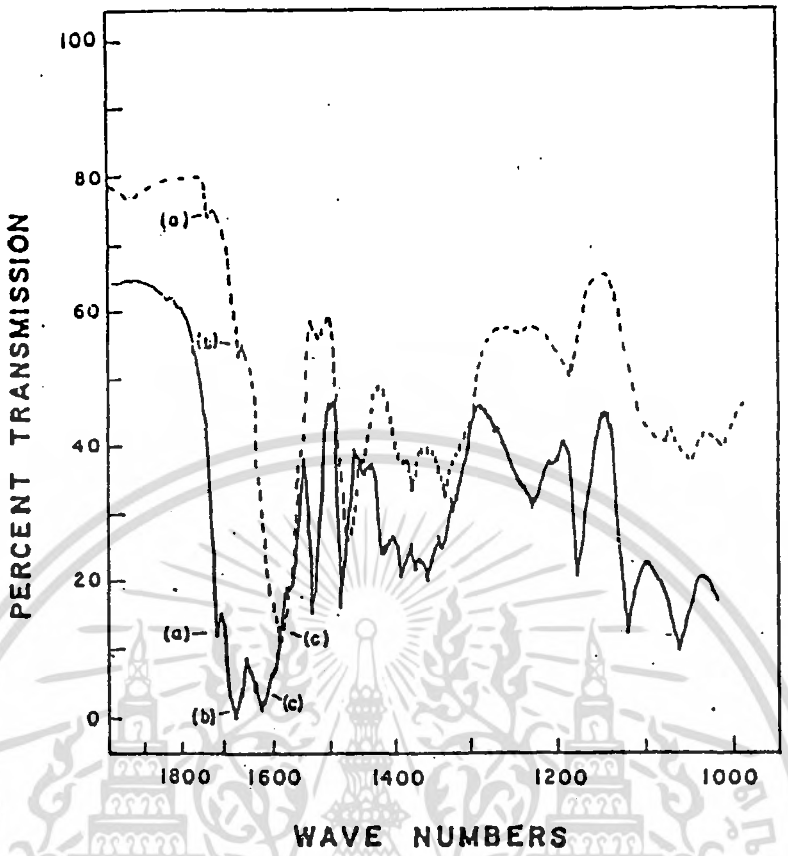


รูปที่ 2-1 คอนดักโทเมตริกไทเทรชันของ GMP และ IMP กับ Ag(I) แต่ละตัวอย่างประกอบด้วย GMP 145 ไมโครโมล และ IMP 160 ไมโครโมล ในน้ำ 50 มิลลิลิตรที่ pH 7 ไทเทรตด้วย $AgNO_3$ เข้มข้น 0.01 นอร์มัล ครั้งละ 1 มิลลิลิตร แต่ในภาพเป็นการพล็อตค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (Specific Conductivity) ทุกๆ 2 มิลลิลิตร ของการเติม $AgNO_3$ --- แทน GMP, --- แทน IMP, และ --- แทนน้ำที่ pH 7 ซึ่งใช้เป็นสารละลายแบลิ้งค์

2. Spectrophotometric Methods

ไอออนโลหะบางชนิดเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบและมีค่า pH จำเพาะค่าหนึ่งจะแสดงสีที่เป็นลักษณะเฉพาะตัว ที่สามารถตรวจสอบได้จากสเปคตราการดูดกลืนแสงก็จะเปลี่ยนไป ค่าสูงสุดจะเลื่อนไปสู่ความยาวคลื่นที่สั้นลงหรือยาวขึ้น จากสมบัติข้อนี้เองทำให้สามารถตรวจสอบสัดส่วนการรวมตัวกันเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ โดยวิธีการที่เรียกว่า สเปกโทรโฟโตเมตริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2-2 อินฟราเรดสเปกตราของ Guanosine ก่อน (---) และหลัง (---) การทำปฏิกิริยากับ Ag(I) สังเกตความแตกต่างของพีคที่ 1590 (c) กับไหล่ของพีคที่ 1720 (a) และ 1670 (b) ของสเปกตราทั้งสองเส้น ซึ่งแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด

ไทเทรชัน

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคหนึ่ง ที่สามารถจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับลิแกนด์ได้ แต่สเปกตราที่ได้ค่อนข้างจะซับซ้อนมาก การแปลความหมายของพีคจึงทำได้ยาก

รูปที่ 2-2 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า แบนด์การสั่นของหมู่คาร์บอนิลใน Guanosine หายไป หลังจากที่ทำปฏิกิริยากับ Ag(I)

3. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

NMR เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบ โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน

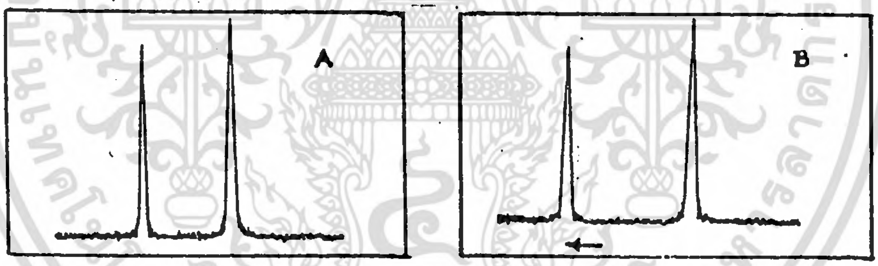
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลหะ-ลิแกนด์ได้ดีมาก และยังสามารถให้ข้อมูลทางจลนศาสตร์เกี่ยวกับปฏิกิริยาได้อีกด้วย เทคนิคนี้ใช้ศึกษาโมเลกุลของลิแกนด์ได้เกือบทุกชนิด ส่วนสเปกตรัมของโมเลกุลลิแกนด์ที่ได้จะมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร ขึ้นอยู่กับความเป็นพาราแมกเนติกหรือไดอะแมกเนติกของไอออนโลหะที่ใช้

โดยทั่วไปการใช้เทคนิค NMR ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างโลหะ-ลิแกนด์ แบ่งเป็น 2 กรณี คือ

1. กรณีที่โลหะเป็นไดอะแมกเนติก เช่น Zn(II) เมื่อเกิดปฏิกิริยากับลิแกนด์แล้ว สเปกตรัม NMR ของลิแกนด์จะเลื่อนไปจากจุดเดิม (รูปที่ 2-3)

2. กรณีที่โลหะเป็นพาราแมกเนติก เช่น Mn(II) เมื่อเกิดปฏิกิริยากับลิแกนด์แล้ว จะทำให้สเปกตรัม NMR ของลิแกนด์กว้างขึ้นกว่าเดิม (รูปที่ 2-4)



รูปที่ 2-3 แสดงการเลื่อนของสเปกตรัม NMR เนื่องจากผลของไอออนโลหะที่เป็นไดอะแมกเนติก

A คือ สเปกตรัมของลิแกนด์ก่อนเติมไอออนโลหะ

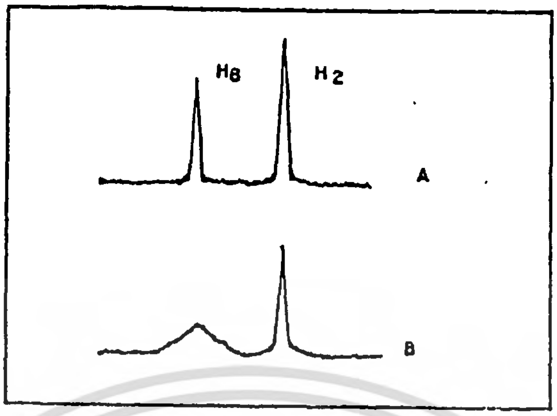
B คือ สเปกตรัมของลิแกนด์หลังจากเติมไอออนโลหะแล้ว

4. Electron Spin Resonance Spectroscopy

ESR เป็นเทคนิคที่มีการนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาผลของลิแกนด์ที่มีต่อไอออนโลหะกันมาก แต่วิธีนี้มีข้อจำกัด คือ สามารถใช้ได้กับไอออนโลหะที่เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



รูปที่ 2-4 แสดงการขยายความกว้างของสเปกตรัม NMR เนื่องจากผลของไอออนโลหะที่เป็นพาราแมกเนติก

A คือ สเปกตรัมของลิแกนด์ที่ยังไม่มีไอออนโลหะ

B คือ สเปกตรัมของลิแกนด์ที่มี $MnCl_2$ เข้มข้น $8*10^{-5}$ M อยู่ด้วย

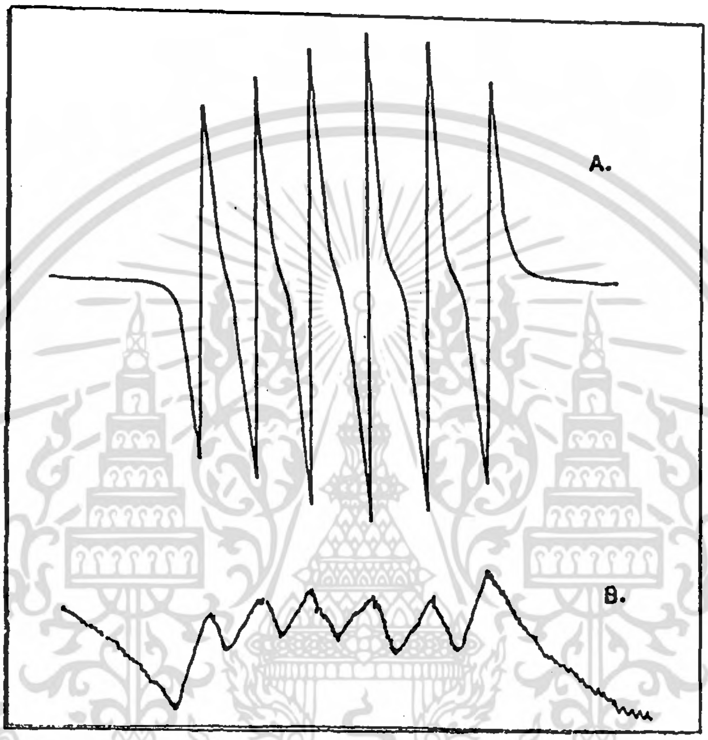
พาราแมกเนติกเท่านั้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งไอออนโลหะที่ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้องได้มีเพียงไม่กี่ชนิด ได้แก่ Mn(II), Cr(II), V(II), Fe(II) และ Cu(II)

เมื่อมีการเติมลิแกนด์ลงในสารละลายของไอออนโลหะ จะทำให้สเปกตรัม ESR ของไอออนโลหะนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป จากการเปลี่ยนแปลงนี้เองทำให้สามารถหาปริมาณของโลหะอิสระ และปริมาณของโลหะที่เกิดเป็นสารประกอบแล้วได้ (รูปที่ 2-5) นอกจากนี้ยังใช้ข้อมูลเหล่านี้ตรวจสอบหาค่าคงที่การรวมตัวของโลหะ-ลิแกนด์ และปฏิกิริยาระหว่างโลหะที่เป็นไดเวเลนต์กับลิแกนด์หลายๆ ตัวได้อีกด้วย

นอกจากทั้ง 4 วิธีนี้แล้ว ยังมีวิธีการอื่น ๆ อีกหลายวิธีที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-ลิแกนด์ได้ เช่น เทคนิคโพเทนชิออเมตริกไทเทรชัน, เทคนิค Ion Exchange Resin, เทคนิค Fluorescence และเทคนิค Raman Spectroscopy เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับโครงงานพิเศษนี้ จะใช้เทคนิคโพเทนชิออเมตริกไทเทรชันในการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง คอปเปอร์ (II)-ไกลซิลไทโรซีน แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปหาค่าคงตัวเสถียรภาพ โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้สามารถสรุปได้คร่าว ๆ ดังนี้



รูปที่ 2-5 ผลของลิแกนด์ที่มีต่อสเปกตรัม ESR ของไอออนโลหะ

A คือ สเปกตรัม ESR ของ $MnCl_2$ ความเข้มข้น 10^{-3} โมลาร์

B คือ สเปกตรัม ESR ของ $MnCl_2$ เมื่อมีการเติมลิแกนด์ลงไป

<u>วิธีโพเทนชิออเมตริกไทเทรชัน</u> (Potentiometric method)

วิธีโพแทนชิออเมตริกคือ วิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโตรดที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือ กัลวานิกเซลล์การใช้วิธีโพแทนชิออเมตริกควบคู่กับเทคนิคของการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

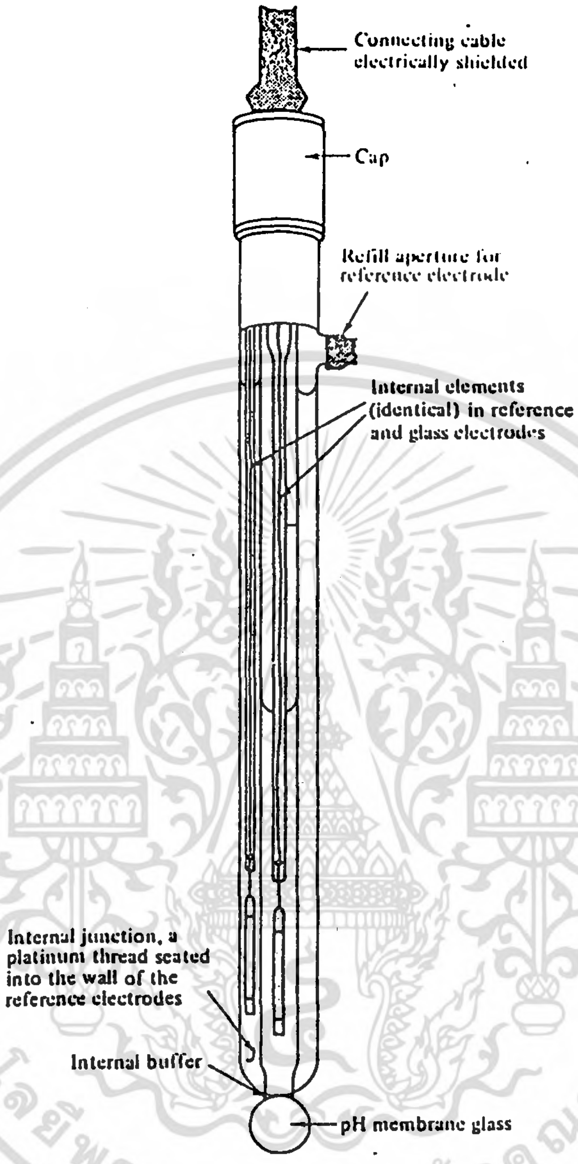
ไทเทรต เรียกเทคนิคแบบนี้ว่า **โพเทนชิออเมตริกไทเทรชัน** (potentiometric titration)

การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แบบกัลวานิกเซลล์ ขึ้นอยู่กับแอคทิวิตี (activity) ของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายดังนั้นจึงสามารถนำวิธีวัดนี้มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ หาปริมาณของสารได้ถ้าอิเล็คโตรดของเซลล์ที่นำมาใช้เป็นอิเล็คตรอนที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ อิเล็คโตรดนั้นเรียกว่า indicator electrode หรือ working electrode ส่วนอิเล็คโตรดอีกอันที่นำมาใช้ต้องเป็นอิเล็คโตรดที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่เรียกว่า reference electrode ดังนั้นจึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้จะแปรผันโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าของ indicator electrode หรือแปรผันตามความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั้นเอง indicator electrode โดยทั่วไปจะถูกออกแบบให้มีความไวกับไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งโดยเฉพาะมีชื่อเรียกทั่วไปว่า ion selective electrode สำหรับ glass electrode หรือ pH electrode จะถูกออกแบบให้มีความไวกับ H^+ ไอออนเท่านั้น ส่วนประกอบสำคัญของ อิเล็คโตรดชนิดนี้ก็คือ glass membrane มีหน้าที่เป็นผนังกั้นที่ยอมให้ H^+ ไอออนเพียงชนิดเดียวผ่านเข้าออก

<u>pH electrode</u>

pH อิเล็คโตรดโดยทั่วไปแล้วจะมีลักษณะดัง รูปที่ 2-6 ซึ่งเป็น combination electrode ประกอบด้วย reference electrode ซึ่งทำด้วย Ag/AgCl จุ่มอยู่ในสารละลาย KCl 3 mol/l สารละลายนี้จะเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอกที่ต้องการวัดโดยผ่าน diaphragm สำหรับ indicator electrode จะประกอบด้วยหลอดแก้วที่แยกส่วนต่างหากกับ reference electrode ซึ่งข้างในจะประกอบด้วยส่วนนำไฟฟ้าที่ทำด้วย Ag/AgCl เช่นกันจุ่มอยู่ในกรด HCl และสามารถเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอกที่ต้องการวัดโดยผ่าน glass membrane ซึ่ง membrane ชนิดนี้จะยอมให้ H^+ ผ่านเข้าออกดังนั้น pH

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2-6 combination elecyrod

electrode จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า glass electrode

ข้อจำกัดบางประการของ pH electrode ที่อาจมีผลต่อการวัดความเข้มข้นของ H^+

1.ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตร (Asymmetry Potential)

ถ้าสารละลายที่ต้องการวัดค่า pH มีคุณสมบัติเหมือนกับสารละลายภายใน glass

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

electrode ทุกอย่างและผิวของ glass membrane ทั้งสองข้างก็มีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหมือนกันดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ ควรมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ไม่เป็นศูนย์ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้นี้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรซึ่งมักจะเกิดขึ้นทุกครั้งที่มีการทดลอง glass electrode ที่มีอายุการใช้งานนานขึ้นพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรที่เกิดขึ้นนี้สามารถขจัดได้ด้วยการ calibrate โดยใช้สารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH ที่แน่นอน หรือโดยวิธี acid-base titration ก็ได้

2.Dehydration ขั้วกลาสที่ใช้วัด pH ของสารละลายไม่ควรปล่อยทิ้งไว้ให้ผิวของ glass membrane แห้งควรต้องถูกไฮเดรทตลอดเวลาด้วยสารละลายเกลือที่เป็นชนิดเดียวกันและมีความเข้มข้นเท่ากับสารละลายภายในเอง (ในกรณีนี้จะเป็นสารละลาย KCl 3 M) มิฉะนั้นจะทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้

3.Variation in junction potential ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของสารละลายอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้บ้างทำให้ค่า pH ที่วัดได้ไม่แน่นอนโดยปกติจะเปลี่ยนแปลงได้ 0.01 หน่วยของ pH

4.ข้อผิดพลาดจากค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ในการวัดค่า pH ของสารละลายทุกครั้งต้องมีการทำ electrode calibration ทุกครั้งด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ถ้าสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการทำ calibration มีค่า pH ผิดไปเนื่องจากเก็บรักษาไว้ไม่ดี ทำให้ส่วนประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลงก็จะเป็นสาเหตุทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ผิดพลาดด้วย ดังนั้นเพื่อขจัดข้อบกพร่องชนิดนี้ และในกรณีที่ต้องปรับ ionic strength ของการทำ electrode calibration และ ionic strength ของสารละลายในขณะทำการทดลองให้ใกล้เคียงกัน (ionic strength ที่แตกต่างมีผลต่อค่า pH และ electrode parameters ที่ได้ออกมาแตกต่างกันด้วย) จึงทำ electrode calibration ด้วยวิธี acid-base

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

titration ซึ่งเป็นการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (mv) โดยตรงและใช้ computer software คำนวณค่า E° , electrode slope และค่าความเข้มข้นของ acid หรือ base ค่าใดค่าหนึ่ง ค่าทั้งหมดเหล่านี้สามารถนำมาคำนวณย้อนกลับเป็นค่า pH ได้

<u>ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว</u> (Electrode Potential,E)

ศักย์ไฟฟ้าของขั้วหมายถึงพลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการทำให้ประจุลบเคลื่อนที่จากขั้วหนึ่งไปยังจุด ๆ หนึ่งที่มีระยะทางอนันต์ หรือหมายถึงพลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการดึงประจุบวกจากจุดอนันต์ให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้วนั้น ปกติจะไม่สามารถวัดค่าพลังงานนั้นได้โดยตรง แต่สามารถหาความแตกต่างของพลังงานนั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้วได้โดยนำขั้ว 2 ชนิดประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่วัดที่อุณหภูมิ 25 °C และความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอคทิวิตีเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (standard electrode potential, E°) ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วก็จะเปลี่ยนค่าไปตามสมการของเนิสท์ (nernst equation)[1] ดังนี้

พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

$$A^{ox} + n = A^{red} \qquad (1)$$

$$E = E^\circ - 2.303\ [RT/nF]\ \log\ [a^{red}/a^{ox}] \qquad (2)$$

โดย

$$a^{red} = \gamma^{red}\ [A^{red}]$$

$$a^{ox} = \gamma^{ox}\ [A^{ox}]$$

แทนค่า a ในสมการ 2 จะได้

$$E = E^\circ - 2.303\ [RT/nF]\ \log[\gamma^{red}A^{red}/\gamma^{ox}A^{ox}] \qquad (3)$$

ปกติในกรณีของไอออนชนิดเดียวกันค่า μ จะไม่ต่างกันมากดังนั้นถือว่า $\gamma^{red} = \gamma^{ox}$ จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E = E^{o} - 2.303\,[RT/nF]\,\log[A^{red}/A^{ox}] \quad (4)$$

เมื่อ E = ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์

E^{o} = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์

R = ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314

T = อุณหภูมิ (เคลวิน)

F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมบ์

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา

$[A^{ox}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวออกซิไดซ์

$[A^{red}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์

จากสมการของเนิสท์ ทำให้สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มอยู่ใน สารละลายที่มีความเข้มข้นและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน และเมื่อต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ก็จะคำ นวณได้จากสมการ

$$E = E_{cathode} - E_{anode}$$

สำหรับ combination electrode ที่รวมเอา indecator electrode และ reference electrode เข้าด้วยกัน โดยให้ขั้วที่มี glass membrane เป็นขั้วแอโนด และขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วแคโทดนั้นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายใน เซลล์จะมีค่าดังนี้คือ

$$E = E_{ref} - {}_{Ag/AgCl} + E_{j} + (V_{2} - V_{1}) \quad (5)$$

เมื่อ E_j = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายระหว่างขั้ว E_{ref} กับสารละลายที่ต้องวิเคราะห์

V_1 = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างกลาสเมมเบรนกับสารละลาย H^+ ที่ต้องการวิเคราะห์

V_2 = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างกลาสเมมเบรนกับสารลละลาย H^+ ที่อยู่ในขั้วกลาส

เนื่องจาก E_{ref}, $E_{Ag/AgCl}$ และ E_j เป็นค่าคงที่ ดังนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่าง V_2 กับ V_1 และค่า V_2 กับ V_1 จะมีค่าเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย เพราะเกิดการแลกเปลี่ยน H^+ ที่ผิวของกลาสเมมเบรน

ถ้าความต่างศักย์ไฟฟ้าของผิวกลาสเมมเบรนทั้งสองข้างมีค่าน้อย จะได้ว่า

$$V_2 - V_1 = \text{constant} + 2.303\,[RT/F]\log[1/H^+] \quad (6)$$

แทนค่าสมการ (6) ลงในสมการ (5) จะได้

$$E = E_{ref} - E_{Ag/AgCl} + E_j + \text{constant}$$
$$+ 2.303\,[Rt/F]\log[1/H^+] \quad (7)$$

ค่า E_{ref}, $E_{Ag/AgCl}$, E_j และค่าคงที่รวมกันให้เท่ากับ k

จัดสมการใหม่ได้

$$E = k + 2.303\,[RT/F] * pH \quad (8)$$

ค่า k คือ ค่าคงที่ที่สามารถคำนวณได้จากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH แน่นอน ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอคทิวิตี ค่า pH จะเท่ากับ 0 ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้ก็คือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) นั่นเอง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่อุณหภูมิใดๆ ก็ตาม จะมีค่าเท่ากันเสมอ (ในทางปฏิบัติมักจะอนุโลมถือว่าค่า k ก็คือ ค่า E° ด้วย)

โพเทนชิออเมตริกไทเทรชันสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

คือวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคของการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรตโดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรตทุก ๆ ครั้งที่มีการเติมไทแทรนต์ลงไป แล้วนำข้อมูลที่วัดได้อันประกอบด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านและปริมาณไทแทรนต์ที่ลงไปพร้อมทั้งความเข้มข้นตั้งต้นของสารที่ใช้ทั้งหมด และชุดแบบจำลองค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน นำมาคำนวณโดยวิธี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

numerical method ก็จะสามารถหาสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นพร้อมค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยมีหลักการกว้างๆ ซึ่งจะอธิบายพร้อมโปรแกรม Superquad [2] ดังต่อไปนี้

หลักการของโปรแกรม Superquad

โปรแกรม Superquad เป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่ได้รับการพัฒนามาใช้ในการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ของสารประกอบเชิงซ้อนโดย โปรแกรมนี้สามารถใช้คำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดได้ด้วย โดยโปรแกรมเปิดทางเลือกให้เราสามารถกำหนดตัวแปรเหล่านี้เป็นตัวแปรที่ไม่ทราบค่า และให้โปรแกรมคำนวณค่าออกมา

หลักการของโปรแกรม Superquad มีดังต่อไปนี้

สำหรับสปีชีทางเคมี A_a B_b... แต่ละตัวที่เกิดขึ้นอันเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย โดยมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$\beta_{ab} = [A_aB_b...]/[A]^a[B]^b... \qquad (9)$$

เมื่อ A,B = สารตั้งต้น (สำหรับโปรแกรมนี้มีได้ไม่เกิน 4 ตัว)

[A],[B] = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระแต่ละตัว

สมการสมดุลย์ของมวล(mass-balance equation) ที่จะสอดคล้องกับสปีชีส์ทางเคมีและค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา จากสมการที่ (9) จะเป็น

$$T_A = [A] + \Sigma a_k \beta_{ab}... [A]^a[B]^b... \qquad (10)$$

k kk

$$T_B = [B] + \Sigma b_k \beta_{ab}... [A]^a[B]^b...$$

k kk

.... = ...

T_A, T_B... คือ ความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A, B.. ที่เกี่ยวข้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปฏิกิริยาโดยสมมติว่าจำนวนสปีชีที่มีทั้งหมดเท่ากับ k

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระ [A], [B]... อย่างน้อยหนึ่งตัวจะถูกวัดหาปริมาณโดยตรงโดยอิเล็คโตรดที่ไวต่อสารนั้น ๆ (ในการทดลองนี้ใช้ pH อิเล็คโตรดวัด H^+ เพียงตัวเดียว) โดยวัดศักย์ไฟฟ้าทุกๆ จุดของสมการ (10) ที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ T_A, T_B... อันเนื่องมาจากการไทเทรต

การแก้สมการที่ (10) โดยวิธี numerical method ตามเอกสารอ้างอิง 2 จะทำให้สามารถหาค่าตัวแปรที่ต้องการ เช่น ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (β) หรือค่าความเข้มข้น T_A, T_B ... ได้

เนื่องจากสมการ (10) จะเป็นจริงก็ต่อเมื่อมีแบบจำลองของระบบสมดุลที่สมเหตุผล ซึ่งการคาดคะเนว่าในระบบปฏิกิริยาที่กำลังศึกษาอยู่จะมีสปีชีส์ใดในระบบสมดุลบ้าง สามารถทำได้โดยทำการศึกษาปฏิกิริยานั้นอย่างลึกซึ้งเท่านั้น ในทางปฏิบัติทำได้โดยอาศัยการศึกษาปฏิกิริยาที่ใกล้เคียง และอาศัยหลักการทางสถิติเข้าช่วยและต้องทำการทดลองอย่างระมัดระวัง เพื่อให้ค่าความผิดพลาดของระบบมีค่าน้อยที่สุด สิ่งที่ทำให้เกิดความผิดพลาดของระบบได้แก่ การแคลิเบรทอิเลคโทรด, การชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างและการเจือจางสาร, การหาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารตั้งต้น, การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ, คุณภาพของน้ำที่ใช้

ข้อดีของโปรแกรม Superquad มีดังนี้

1. สารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองไม่จำเป็นต้องเป็นสารบริสุทธิ์ จึงใช้ได้ดีกับสารซึ่งได้จากธรรมชาติหรือสารที่ยากต่อการสังเคราะห์

2. คำนวณค่าความผิดพลาดที่ไม่ได้เกิดจากการทดลองได้

3. ปฏิเสธแบบจำลองที่ให้ค่าคงตัวเสถียรภาพเป็นลบและทำการเลือกแบบทดลองใหม่ตามลำดับ เพื่อให้ได้แบบจำลองของระบบสมดุลที่ดีที่สุด ซึ่งจะมีค่าแตกต่างจากแบบจำลองที่แท้จริงไม่มากนัก

4. แก้ไขความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักการของโปรแกรม ELE.FOR

โปรแกรม ELE.FOR เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการทำ glass electrode calibration

สมการหลักที่ใช้สำหรับโปรแกรมนี้คือ สมการ extended Nernst equation[3] ซึ่งมีดังนี้ คือ

$$E = E^{\circ} + S_1 \log[H^+] + A[H^+] + B/[H^+] \qquad (11)$$

เมื่อ E = ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ (มิลลิโวลต์)

E° = ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วอิเล็กโทรด (มิลลิโวลต์)

S_1 = ค่าความชัน (มีค่าเท่ากับ RT/nF)

A = ค่า acid correction factor

B = ค่า Base correction factor

และค่า $[H^+]$ คำนวณได้จากสมการ (2-18) ดังนี้

$$[H^+] = (C_A V_A + C_B V_B)/(V_A + V_B) \qquad (12)$$

เมื่อ V_A, V_B คือ ปริมาตรของกรดและเบสที่ใช้

C_A, C_B คือ ความเข้มข้นของกรดและเบสที่ใช้

(สำหรับความเข้มข้นของเบสจะใช้เครื่องหมายเป็นลบ)

ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (E) เราจะใช้ glass electrode เป็นตัววัด เมื่อทำการไทเทรตด้วยสารละลายเบส ค่า $[H^+]$ จะเปลี่ยนไป ทำให้ค่า E ที่อ่านได้เปลี่ยนแปลงไปด้วย การทดลองโดยอาศัยข้อมูลจำนวนมาก จะทำให้สามารถหาค่า E°, S_1, C_A หรือ C_B และ A หรือ B ได้

ข้อดีของการใช้โปรแกรม ELE.FOR คือ ทำให้ได้ค่า E°, S_1 อยู่ในเงื่อนไขที่ใกล้เคียงกับสภาวะการทดลองมากขึ้น (เช่นค่าความแรงไอออนและอุณหภูมิ) และทำให้สามารถตรวจสอบความเข้มข้นของกรดหรือเบสตัวใดตัวหนึ่งได้ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

การทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น	0.69505	โมลาร์
สารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น	0.5	โมลาร์
สารละลาย $Zn(NO_3)_2$	0.10891	โมลาร์
สารละลาย $Cd(NO_3)_2$	0.12222	โมลาร์
สารละลาย $FeSO_4$	0.08630	โมลาร์
สารละลาย $Ni(NO_3)_2$	0.11690	โมลาร์
สารละลายโพแทสเซียมไนเตรตเข้มข้น	0.5	โมลาร์

ไกลซิลไทโรซีน

น้ำกลั่น

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือไทเทรตอัตโนมัติ ซึ่งประกอบด้วย

เครื่องคอมพิวเตอร์ 32 บิท

อ่างน้ำร้อน(water bath) ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้

อุปกรณ์เครื่องแก้วต่าง ๆ

เครื่องชั่งละเอียด

การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.69505 โมลาร์

นำกรดไนตริกเข้มข้น มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ความเข้มข้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประมาณ 0.69505 โมลาร์ ควบคุมความแรงไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์ ด้วยผงโพแทสเซียมไนเทรตที่อบให้แห้งในเตาอบ อุณหภูมิประมาณ 100 °C

2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลาร์

นำโซเดียมไฮดรอกไซด์ชนิด GR. เกรด มาละลายด้วยน้ำกลั่นจนได้ความเข้มข้นประมาณ 0.5 โมลาร์ ควบคุมความแรงไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์เช่นเดียวกัน

3. การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไนตริก

โดยใช้โปรแกรม ELE.FOR ในการคำนวณ

4. การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

โดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD เช่นเดียวกัน

5. การเตรียมสารละลายซิงค์(II)ไนเทรต

ชั่งน้ำหนักซิงค์(II)ไนเทรต 3.24 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรด้วยขวดวัดปริมาตร เติมผงโพแทสเซียมไนเทรตเพื่อควบคุมความแรงไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์

ความเข้มข้นที่คำนวณได้ของสารละลายซิงค์(II)ไนเทรตเท่ากับ 0.1089 โมลาร์

6. การเตรียมสารละลายแคดเมียม(II)ไนเทรต

ชั่งน้ำหนักแคดเมียม(II)ไนเทรต 3.77 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรด้วยขวดวัดปริมาตร เติมผงโพแทสเซียมไนเทรตเพื่อควบคุมความแรงไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์

ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแคดเมียม(II)ไนเทรต เท่ากับ 0.1222 โมลาร์

7. การเตรียมสารละลายไอร์ออน(II)ซัลเฟต

ชั่งน้ำหนักไอร์ออน(II)ซัลเฟต 1.63 กรัมละลายน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรด้วยขวดวัดปริมาตร เติมผงโพแทสเซียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนเทรตเพื่อควบคุมความแรงไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์

ความเข้มข้นที่คำนวณได้นของสารละลายไอร์ออน(II)ซัลเฟต เท่ากับ 0.1172 โมลาร์

8. การเตรียมสารละลายนิเกิล(II)ไนเทรต

ชั่งน้ำหนักนิเกิล(II)ไนเทรต 3.40 กรัม ละลายน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรด้วยขวดวัดปริมาตร เติมผงโพแทสเซียมไนเทรตเพื่อควบคุมความแรงไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์

ความเข้มข้นที่คำนวณได้ของสารละลายนิเกิล(II)ไนเทรตเท่ากับ 0.1169 โมลาร์

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. **การแคลิเบรทอิเล็กโทรด** เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้ (E°) มีวิธีการทำดังนี้

1.1 เติมสารละลายโพแทสเซียมไนเทรตเข้มข้น 0.5 โมลาร์ จำนวน 25 โมลาร์

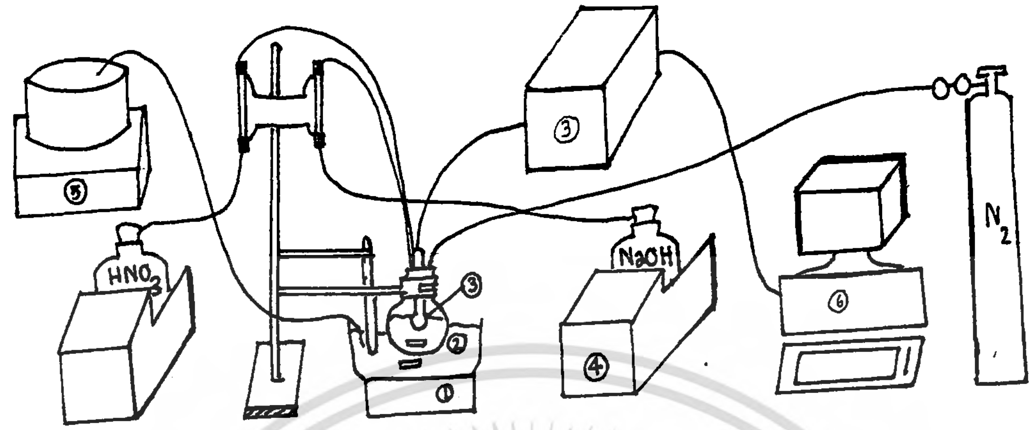
1.2 ใส่ magnetic bar ขนาดเล็กลงในขวดก้นกลม นำขวดวางบน water bath พร้อมทั้งเปิดเครื่อง magnetic stirrer

1.3 จัดชุดอุปกรณ์ดังรูป 3-1 โดยจุ่มสายของไมโครบิวเรตจากกรดและเบสทั้ง 2 สายลงในขวดก้นกลม จุ่มท่อนำแก๊สไนโตรเจนบนบริเวณผิวหน้าของสารละลาย

1.4 ปล่อยให้สารละลายเข้าสู่สภาวะสมดุล เพื่อเป็นการไล่ก๊าซออกซิเจนที่มีอยู่ในสารละลายออกไป โดยทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที

1.5 จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลาย โดยจัดให้ความสูงของอิเล็กโทรดอยู่ในระดับพอดี (ระวังอย่าให้อิเล็กโทรดอยู่ต่ำจนเกินไปเพราะอาจไปขัดขวางการหมุนของ magnetic bar ทำให้กวนสารละลายได้ไม่ทั่วถึง สาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3-1 แสดงการจัดชุดเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

หมายเลข 1 คือ เครื่องปั่นแม่เหล็ก (magnetic stirrer)

หมายเลข 2 คือ อ่างพลาสติกบรรจุน้ำที่มีอุณหภูมิคงที่ประมาณ 37 °ซ

หมายเลข 3 คือ ขั้วอิเล็กโทรดต่อกับเครื่องพีเอชมิเตอร์ ทำหน้าที่วัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปทุกๆ จุดที่ทำการเติมไทแทรนต์

หมายเลข 4 คือ บิวเรตอัตโนมัติสั่งงานด้วยคอมพิวเตอร์

หมายเลข 5 คือ อ่างน้ำร้อน (water bath)

หมายเลข 6 คือ คอมพิวเตอร์ต่อเข้ากับบิวเรตอัตโนมัติและเครื่องพีเอชมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละลายอาจไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะไม่ถูกต้อง นอกจากนั้น magnetic bar อาจทำให้อิเล็กโทรดแตกได้อีกด้วย)

1.6 เริ่มทำการไทเทรตโดยการเติมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.69505 โมลาร์ ลงไป 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ค่า pHที่ได้ประมาณ 1.5)

1.7 ทำการไทเทรตจากกรดไปเบส โดยเลือกโปรแกรม ECAL จากเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ โดยคอมพิวเตอร์จะบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นทุกจุดของการไทเทรต พร้อมทั้ง plot กราฟ ระหว่างปริมาณไทแทรนต์กับค่า pH ของสารละลาย

1.8 นำข้อมูลที่ได้จากเครื่องไทเทรตอัตโนมัติมาเปลี่ยนให้เป็นอินพุท (input)ของโปรแกรม ELE.FOR เพื่อไปคำนวณหาค่า E° และ slop ของอิเล็กโทรด

<u>หมายเหตุ</u> ในการทำการทดลองแต่ละวัน จะต้องทำการแคลิเบรทอิเล็กโทรดใหม่ทุกครั้ง

2. การหาค่า protonation ของไกลซิลไทโรซีน

2.1 การเตรียมสารละลายไกลซิลไทโรซีน นำไกลซิลไทโรซีนนำมาละลายในน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรโดยใช้ magnetic stirrer ช่วยในการละลาย เมื่อไกลซิลไทโรซีนละลายเรียบร้อยแล้ว เติมสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไป 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร

2.2 ปิเปตสารละลายไกลซิลไทโรซีนจากข้อ 2.1 มา 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในขวดก้นกลม

2.3 ใส่ magnetic bar ขนาดเล็กลงไปในขวดก้นกลม และจัดชุดอุปกรณ์ดังรูป (เหมือนการแคลิเบรทอิเล็กโทรด)

2.4 ปล่อยให้สารละลายเข้าสู่สภาวะสมดุลและ เพื่อเป็นการไล่ก๊าซออกซิเจนที่มีอยู่ในสารละลาย โดยทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 เมื่อจัดอุปกรณ์ต่าง ๆ เรียบร้อยแล้ว เลือกโปรแกรมการไทเทรตจากเบสไปกรด(b to a) โดยเครื่องไทเทรตอัตโนมัติจะเริ่มทำการไทเทรตพร้อมทั้งบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละจุดที่เติมไทแทรนต์ลงไปโดยคอมพิวเตอร์

2.6 เมื่อเสร็จสิ้นการไทเทรตทำการไทเทรตกลับ โดยเลือกโปรแกรมการไทเทรตจากกรดไปเบส(a to b)อีกครั้ง

2.7 จากผลการทดลองที่ได้นำข้อมูลที่ได้ไปเปลี่ยนเป็นอินพุท(input) ของโปรแกรม superquad และคำนวณหาค่าความเข้มข้นของไกลซิลไทโรซีน และค่า protonation และ deprotonation ของไกลซิลไทโรซีนต่อไป

3. การหาค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

เพื่อหาชนิดของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไกลซิลไทโรซีน กับซิงค์(II), แคดเมียม(II), ไอร์ออน(II) และนิเกิล(II) ที่สามารถเกิดได้ในช่วง pH ที่ทำการทดลอง รวมทั้งหาค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิดนั้นด้วย

3.1 ทำการทดลองต่อจากข้อ 2 เติมสารละลายซิงค์ในเทรตปริมาตร 0.05 ลูกบาศก์เซนติเมตรโดยใช้ไมโครปิเปต

3.2 ตรวจดูวาล์วแก๊สไนโตรเจน และชุดอุปกรณ์ให้พร้อมที่จะทำการไทเทรต

3.3 ปล่อยให้สารละลายอยู่ในสภาวะสมดุล โดยทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที

3.4 ทำการไทเทรตโดยเลือกโปรแกรมการไทเทรตจากเบสไปกรด (ต่อมาจากข้อ 2)

3.5 เครื่องคอมพิวเตอร์ทำการบันทึกผลเรียบร้อยแล้ว นำข้อมูลมาคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. การคำนวณโดยใช้โปรแกรม

4.1 ลักษณะการใส่ข้อมูลเพื่อนำไปคำนวณโดยใช้โปรแกรม ELE.FOR และโปรแกรม SUPERQUAD อยู่ในภาคผนวก

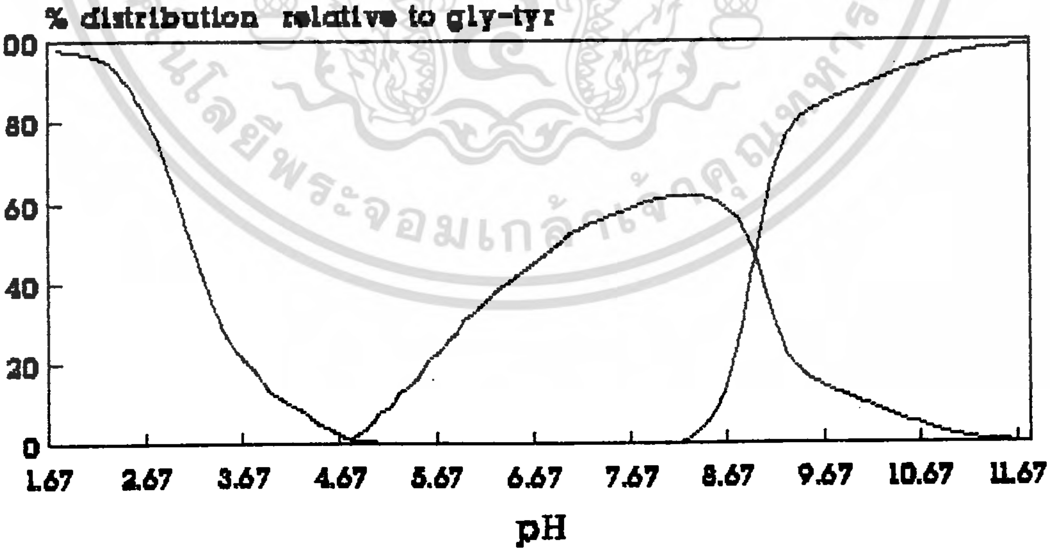
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการวิจัยและวิจารณ์

จากการทดลองศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง ไกลซิล-ไทโรซีนกับโลหะ ได้แก่ เหล็ก (Fe(II)), นิกเกิล (Ni(II)), แคดเมียม (Cd(II)), ซิงค์ (Zn(II)) โดยวิธีโพเทนชิออเมตริกไทเทรชัน ปรากฏว่าได้ผลดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การหาค่า protonation และ deprotonation ของไกลซิลไทโรซีน

ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต ประกอบด้วย ปริมาตรไทแทรนต์ที่ใช้ ค่าศักย์ไฟฟ้า และค่า pH ของสารละลาย ที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดของการไทเทรต โดยแสดงไว้ดังตารางที่ 4-1 และรูปที่ 4-1 แสดงสปีชีส์ต่าง ๆ ของไกลซิลไทโรซีนที่เกิดขึ้น



รูปที่ 4-1 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนด้วย NaOH

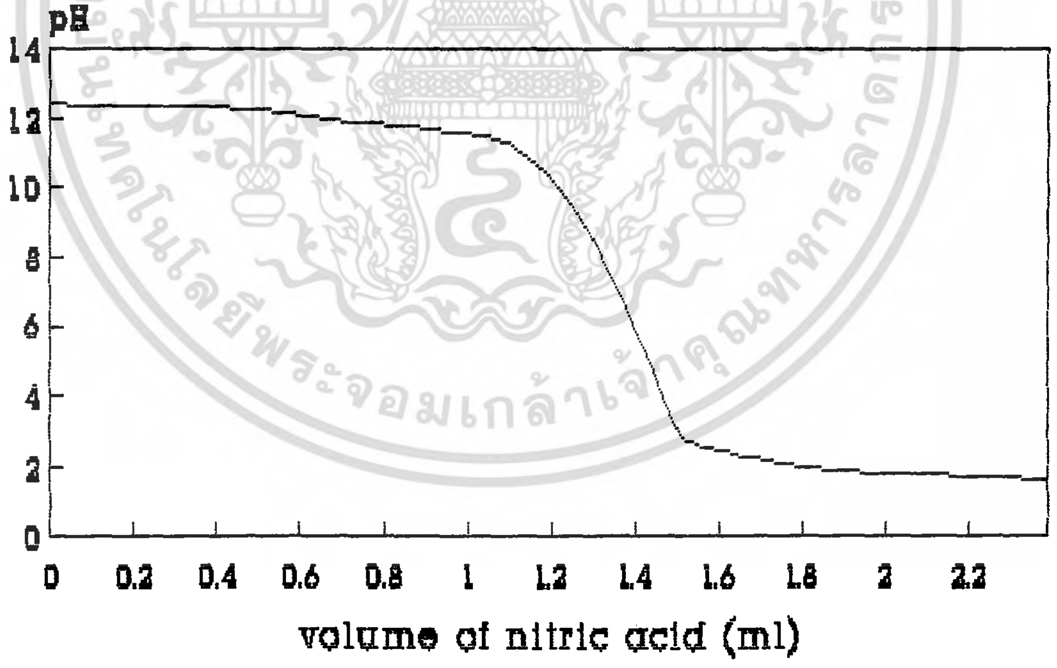
HNO_3 (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	HNO_3 (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)
0.0000	12.4862	-322.4113	1.3231	6.7549	8.0776
1.2162	10.7706	-223.9886	1.3254	6.6364	13.7696
1.2673	9.6508	-160.0866	1.3274	6.5072	22.8327
1.2723	9.4570	-149.9735	1.3284	6.3947	26.1484
1.2881	9.0434	-124.9396	1.3304	6.2357	35.8931
1.2891	8.9181	-115.8765	1.3324	5.9789	51.0350
1.2941	8.5348	-97.0504	1.3354	5.4275	88.0794
1.3021	8.0949	-70.4322	1.3384	4.6451	128.4579
1.3031	8.0383	-66.8401	1.3414	4.1759	153.9156
1.3081	7.7119	-50.1877	1.3434	4.0030	165.1523
1.3091	7.6444	-46.2272	1.3444	3.9198	167.7497
1.3111	7.5104	-37.0536	1.3467	3.8228	174.0680
1.3131	7.3690	-27.0142	1.3487	3.6923	180.8469
1.3141	7.3018	-22.5011	1.3620	3.6017	187.5705
1.3151	7.2196	-19.2038	1.3975	2.9806	222.2018
1.3181	7.0277	-8.0039	1.4494	2.6149	242.3358
1.3191	6.9831	-4.5776	1.6586	2.0824	273.3197
1.3221	6.7835	3.3250	1.9870	1.7087	295.3510

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการทดลองพบว่าสปีชีส์ LH_3^+ จะพบในช่วง pH 1.67-4.67 และสปีชีส์ LH^- จะพบในช่วง pH 4.67-11.67 ส่วนสปีชีส์ L^{2-} จะพบในช่วง pH ตั้งแต่ 8.00 ขึ้นไป

ตอนที่ 2 การไทเทรตระหว่างไกลซิลไทโรซีนกับเหล็ก(II)

ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต ประกอบด้วย ปริมาตรไทแทรนต์ที่ใช้ ค่าศักย์ไฟฟ้า และค่า pH ของสารละลาย ที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดของการไทเทรตโดยแสดงไว้ดังตารางที่ 4-2 และ 4-3 ส่วนเคอร์ฟของการไทเทรตที่พล็อตระหว่างปริมาตรไทแทรนต์(แกน X) กับค่า pH ของสารละลาย (แกน Y) แสดงไว้ในรูปที่ 4-2 และ 4-3



รูปที่ 4-2 แสดงเคอร์ฟการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับเหล็ก(II) โดยมีอัตราส่วนของเหล็กต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับเหล็ก(II) อัตราส่วนโดยโมลของเหล็ก(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3

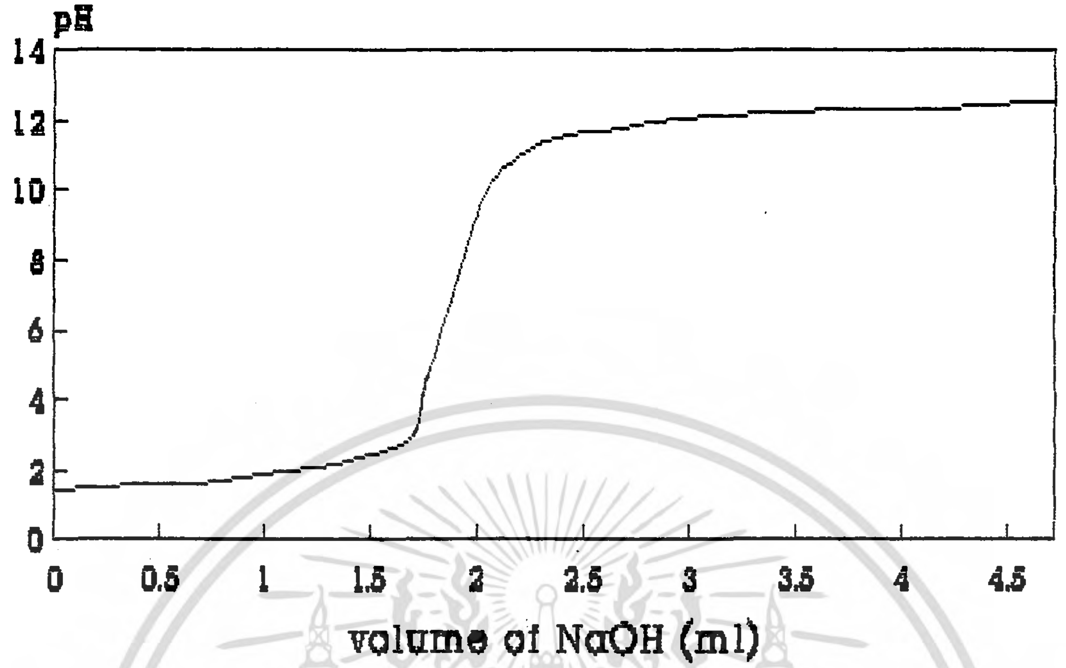
HNO_3 (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	HNO_3 (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)
0.0000	12.4442	-312.1693	1.4979	2.7670	232.1122
0.0010	12.4711	-319.9061	1.4989	2.7242	240.3647
0.0024	12.4109	-320.5508	1.4999	2.7841	238.8358
0.0034	12.4695	-321.2324	1.5009	2.6297	232.7569
0.0044	12.4598	-314.5272	1.5019	2.6553	233.9727
0.0110	12.4436	-315.0982	1.5034	2.7323	242.3726
0.0631	12.3458	-312.9614	1.5044	2.5821	235.1516
0.1409	12.3455	-313.3851	1.5054	2.5326	239.7569
0.3409	12.3481	-308.8719	1.5064	2.6174	246.2962
0.5409	12.2532	-299.9194	1.5074	2.6223	246.7568
0.7409	11.8324	-287.8169	1.5261	2.5607	239.9226
0.8064	11.8790	-290.9485	1.5596	2.5931	249.5567
1.0064	11.5238	-263.4829	1.7596	2.0476	266.9276
1.0909	11.5517	-264.3856	1.8040	1.9851	270.5381
1.2909	9.4317	-145.9393	1.9238	1.8151	281.9775
1.2967	9.4363	-135.7894	2.0421	1.8226	289.3090
1.4967	3.2481	221.5939	2.4421	1.5273	299.4221

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

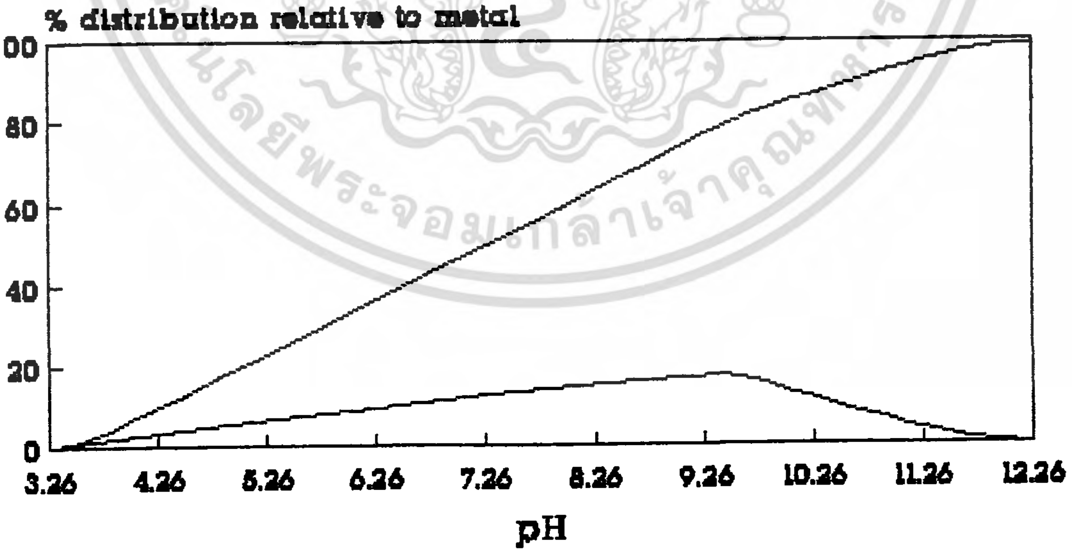
ตารางที่ 4-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับเหล็ก(II) อัตราส่วนโดยโมลของเหล็ก(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:3.7

NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)
0.0000	1.4519	307.8035	1.7643	4.6606	125.1790
0.0124	1.5160	305.3351	1.9674	8.6865	-120.4080
0.1365	1.4631	311.3035	1.9706	9.6315	-155.8498
0.3365	1.5879	299.3852	1.9746	10.0961	-177.4390
1.1136	1.9858	281.9038	2.0151	10.3949	-204.6098
1.5136	2.4244	253.7593	2.0282	10.5306	-203.8730
1.6037	2.5909	248.8383	2.2553	11.1874	-253.8857
1.7244	3.1461	213.2676	2.3068	11.4105	-264.8829
1.7343	3.4129	193.3176	2.3366	11.4452	-267.6645
1.7363	3.5437	179.6864	2.4962	11.7155	-273.6881
1.7393	3.7136	178.2680	2.7869	11.9408	-283.5801
1.7413	3.7253	170.4023	2.9247	12.0603	-290.2853
1.7453	3.8483	169.1496	3.3247	12.2264	-299.3852
1.7483	3.9076	160.4550	3.7247	12.3517	-308.3746
1.7550	4.0069	153.3998	4.1247	12.3351	-316.2403
1.7593	4.2297	149.1998	4.3247	12.4067	-314.3245
1.7613	4.4887	138.7184	4.7247	12.5650	-321.7113

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

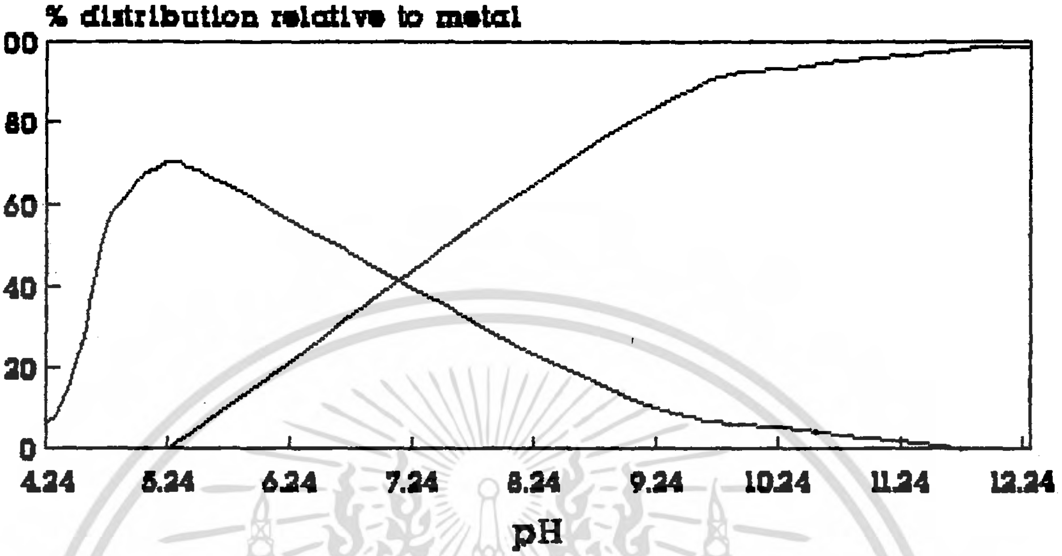


รูปที่ 4-3 แสดงเคอร์ฟการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับเหล็ก(II)
โดยมีอัตราส่วนของเหล็กต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:3.7



รูปที่ 4-4 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีซีส์
โดยมีอัตราส่วนของเหล็กต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-5 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ โดยมีอัตราส่วนของเหล็กต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:3.7

จากการทดลองสามารถตรวจพบสปีชีส์ $[FeLH]^+$ และ $[FeLH(OH)]^-$ ได้ที่อัตราส่วนโดยของเหล็ก(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3 และที่ 1:3.7 ซึ่งมีค่าคงตัวเถียรภาพ (log β) เท่ากับ -2.39 และ -10.04 ตามลำดับ

<u>ตอนที่ 3 การไทเทรตระหว่างไกลซิลไทโรซีนกับนิกเกิล (II)</u>

ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต ประกอบด้วย ปริมาตรไทแทรนต์ที่ใช้ ค่าศักย์ไฟฟ้า และค่า pH ของสารละลาย ที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดของการไทเทรต โดยแสดงไว้ดังตารางที่ 4-4 และ 4-5 ส่วนเคอร์ฟของการไทเทรตที่พล็อตระหว่างปริมาตรไทแทรนต์(แกน X) กับค่า pH ของสารละลาย (แกน Y) แสดงไว้ในรูปที่ 4-6 และ 4-7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับนิกเกิล(II) อัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2.6

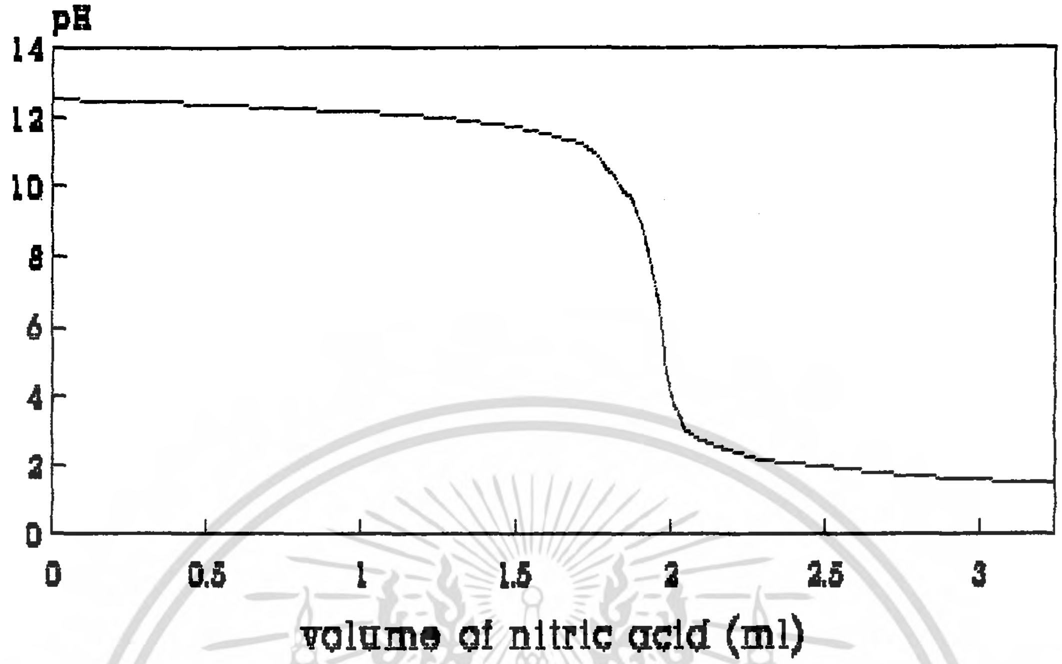
HNO_3 (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	HNO_3 (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)
0.0000	12.5093	-324.2350	1.9594	6.7507	8.0960
1.0384	12.1433	-302.6089	1.9666	6.6229	16.5880
1.6245	11.4528	-263.8145	1.9693	6.1675	47.2587
1.7525	11.0238	-236.8095	1.9703	5.9044	58.6797
1.8900	9.1620	-130.1895	1.9803	4.6544	126.9843
1.9030	8.9756	-121.1817	1.9893	3.9780	164.4155
1.9204	8.3449	-82.9031	1.9904	3.9121	168.6523
1.9215	8.2902	-81.6874	2.0293	3.6020	197.7204
1.9287	7.9753	-62.8244	2.0497	3.0060	220.7097
1.9317	7.8368	-53.5771	2.1315	2.6008	244.3436
1.9360	7.6338	-44.8456	2.2181	2.3575	258.8040
1.9402	7.4355	-31.5642	2.2850	2.1814	267.4434
1.9462	7.1312	-13.7143	2.4824	1.9600	280.7617
1.9480	7.0978	-11.7433	2.6570	1.8090	289.4564
1.9521	6.9503	-5.5907	2.8570	1.6564	297.7826
1.9531	6.8600	1.5381	3.0570	1.5461	304.3404
1.9551	6.7903	5.7565	3.2570	1.4706	308.3930

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

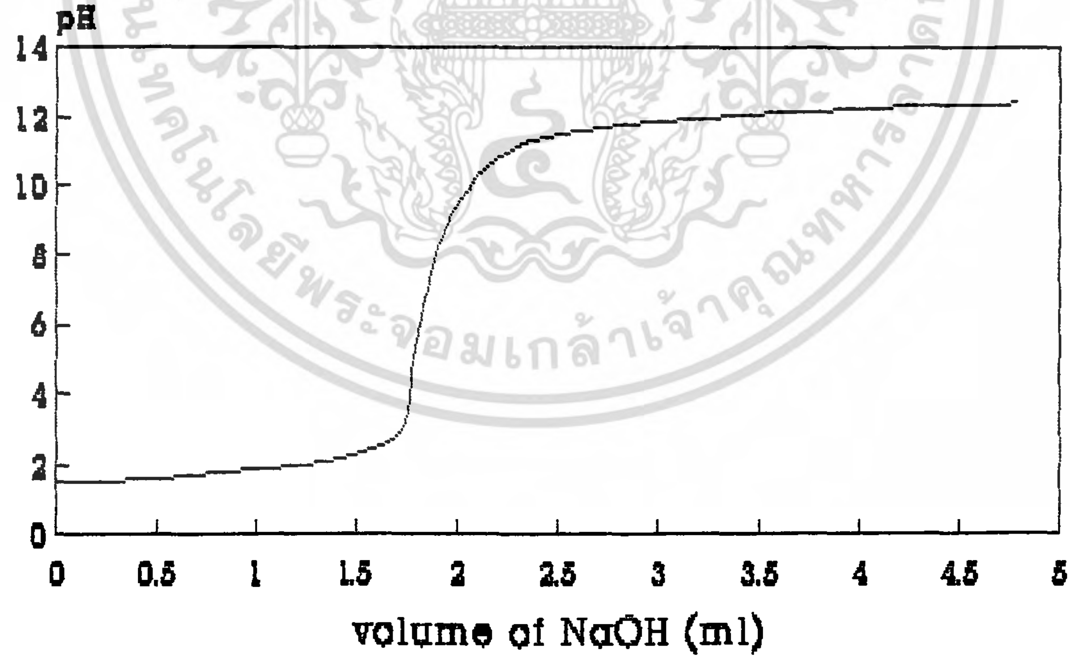
ตารางที่ 4-5 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับนิกเกิล(II) อัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:1.3

NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)
0.0000	1.4844	306.4772	1.9052	6.1659	33.9957
0.2053	1.5153	306.2930	1.9108	7.0004	-15.1880
0.4053	1.5738	300.5826	1.9128	7.4975	-43.1509
0.6053	1.6493	299.1273	1.9148	8.0284	-71.3348
0.8053	1.7685	292.1458	1.9198	8.9390	-121.4580
1.2053	1.9427	279.7854	1.9403	9.2099	-136.0842
1.6053	2.4716	251.2883	2.0727	10.2006	-191.6784
1.7374	2.8909	255.3149	2.0859	10.3317	-200.7599
1.7642	3.1804	209.6019	2.3126	11.2163	-250.7909
1.7703	3.8976	162.2971	2.4725	11.4814	-265.0119
1.7723	4.1361	147.6156	2.7942	11.7783	-281.8669
1.7753	4.7225	120.1685	2.9942	11.9039	-288.8485
1.7773	4.9423	106.2055	3.3942	12.0617	-300.8220
1.7803	5.1367	96.4793	3.7942	12.1890	-306.3483
1.7841	5.3501	86.3847	4.1942	12.3101	-311.5430
1.7919	5.4966	77.8558	4.7942	12.4014	-317.4561
1.8064	5.5541	72.3111	5.3942	12.5113	-323.0929

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

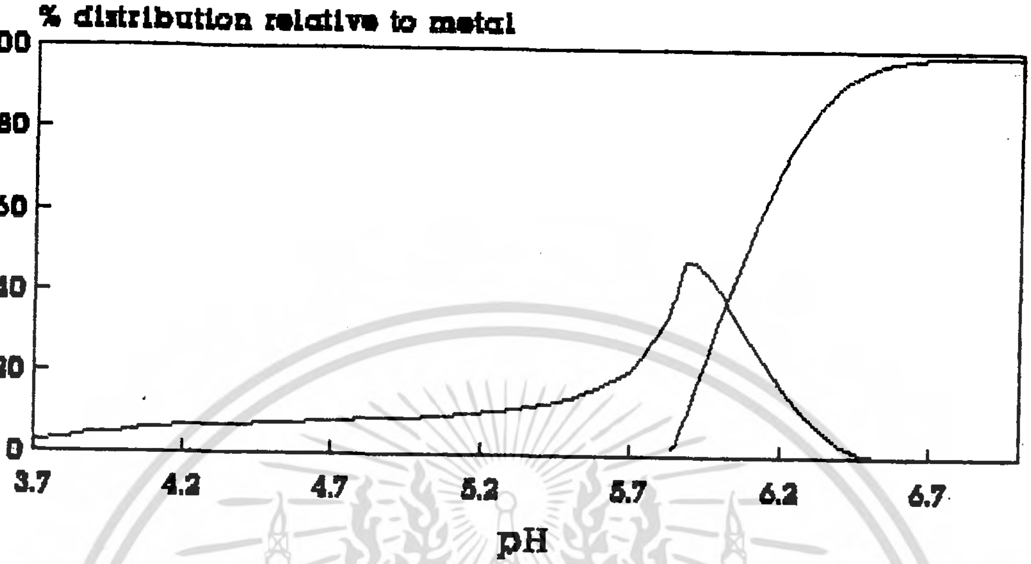


รูปที่ 4-6 แสดงเคอร์ฟการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับนิกเกิล(II) โดยมีอัตราส่วนของนิกเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2.6

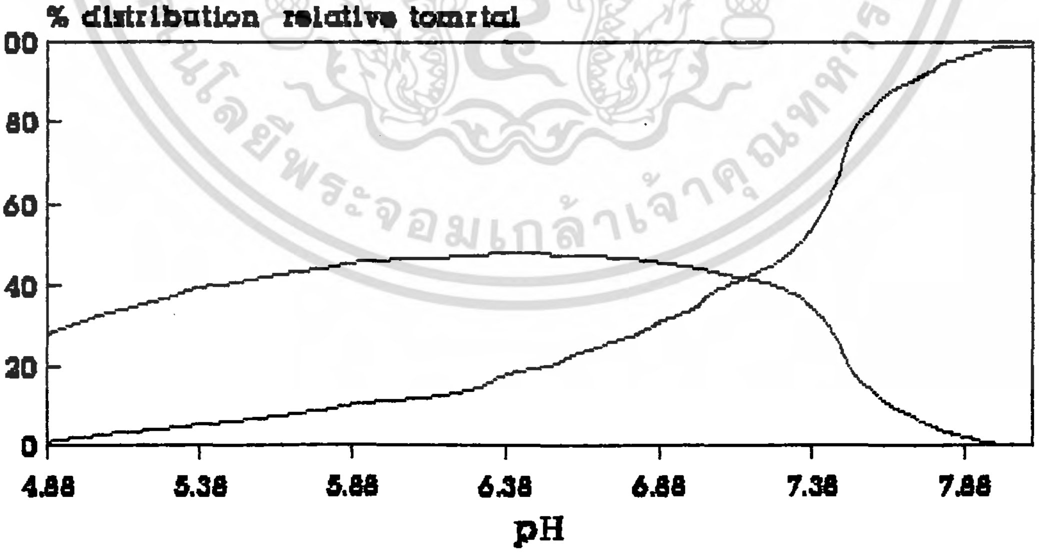


รูปที่ 4-7 แสดงเคอร์ฟการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับนิกเกิล(II) โดยมีอัตราส่วนของนิกเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:1.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-8 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์
โดยมีอัตราส่วนของนิเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2.6



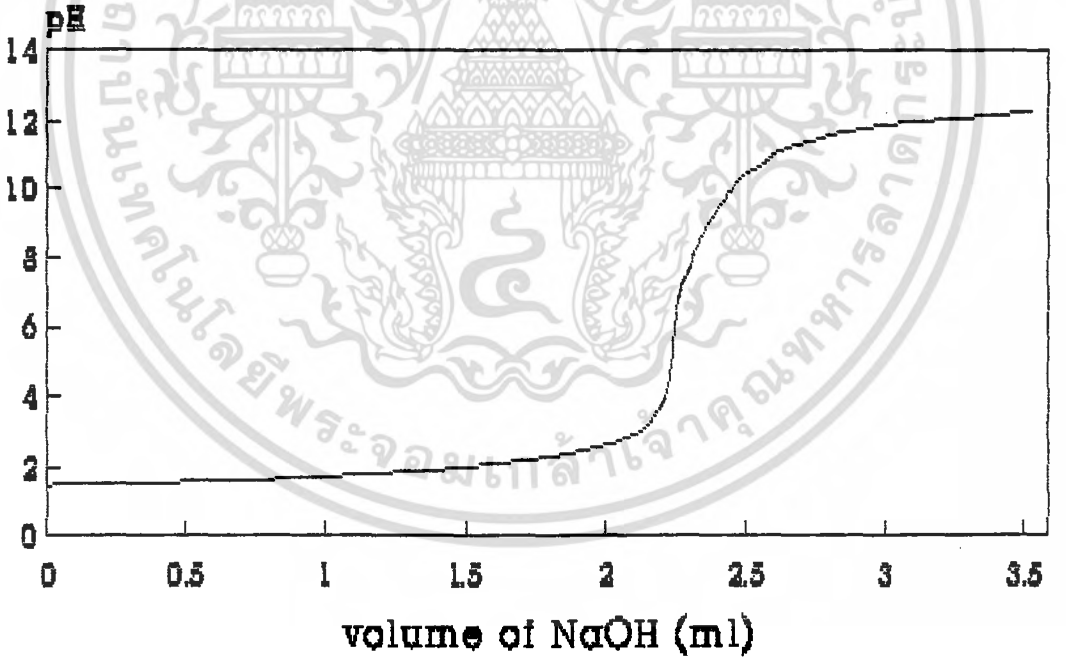
รูปที่ 4-9 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์
โดยมีอัตราส่วนของนิเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:1.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการทดลองสามารถตรวจพบสปีชีส์ $[NiLH]^{+}$ และ $[NiLH(OH)]^{-}$ ได้ที่อัตราส่วนโดยของนิเกิล(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:7.3 และที่ 1:3.7 ซึ่งมีค่าคงตัวเถียรภาพ (log β) เท่ากับ -2.12 และ -8.30 ตามลำดับ

ตอนที่ 4 การไทเทรตระหว่างไกลซิลไทโรซีนกับสังกะสี(II)

ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต ประกอบด้วย ปริมาตรไทแทรนต์ที่ใช้ ค่าศักย์ไฟฟ้า และค่า pH ของสารละลาย ที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดของการไทเทรต โดยแสดงไว้ดังตารางที่ 4-6 ส่วนเคอร์ฟของการไทเทรตที่พล็อตระหว่าง ปริมาตรไทแทรนต์(แกน X) กับค่า pH ของสารละลาย (แกน Y) แสดงไว้ในรูปที่ 4-10



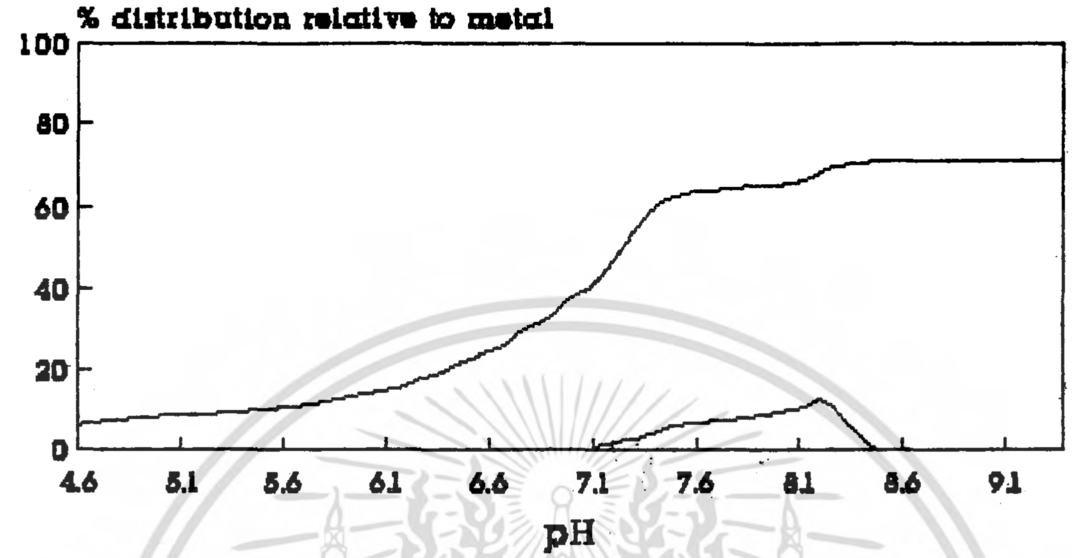
รูปที่ 4-10 แสดงเคอร์ฟการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับสังกะสี(II) โดยมีอัตราส่วนของสังกะสีต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-6 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับสังกะสี(II) อัตราส่วนโดยโมลของสังกะสี(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:5

NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)
0.0000	1.4488	314.4903	2.3194	8.3789	-78.7400
0.7770	1.6294	304.0641	2.3194	8.3789	-78.7400
1.5770	2.0363	281.4985	2.3314	8.5599	-88.1899
2.1113	2.8441	234.6543	2.3952	9.4221	-137.8710
2.1757	3.5655	194.0362	2.3998	9.7247	-151.9261
2.2406	4.5478	133.8368	2.4429	9.9509	-165.0971
2.2431	5.3067	87.5268	2.4559	10.0324	-171.8944
2.2471	6.2286	41.5667	2.4686	10.1957	-179.4101
2.2541	6.7933	14.5249	2.4959	10.4666	-193.3178
2.2612	6.9595	1.2250	2.5838	10.9648	-223.7491
2.2628	7.0244	-1.4276	2.5902	11.0600	-229.0912
2.2681	7.2872	-15.3170	2.7764	11.5336	-255.7646
2.2752	7.4319	-21.4143	2.8975	11.7377	-266.7803
2.2787	7.4674	-25.0063	3.0247	11.9265	-277.6486
2.2849	7.5059	-29.0221	3.1353	11.9927	-281.7748
2.2978	7.5907	-34.5852	3.3353	12.1319	-288.1116
2.3097	7.7390	-40.4430	3.5353	12.2557	-295.1116

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-11 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์
โดยมีอัตราส่วนของนิเกิลต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:5

จากการทดลอง สามารถตรวจพบสปีชีส์ $[ZnLH]^{+}$ และ $[ZnLH(OH)]^{-}$ ได้ที่อัตราส่วนโดยของสังกะสี(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:5 ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (log β) เท่ากับ -3.92 และ -12.39 ตามลำดับ

<u>ตอนที่ 5 การไทเทรตระหว่างไกลซิลไทโรซีนกับแคดเมียม(II)</u>

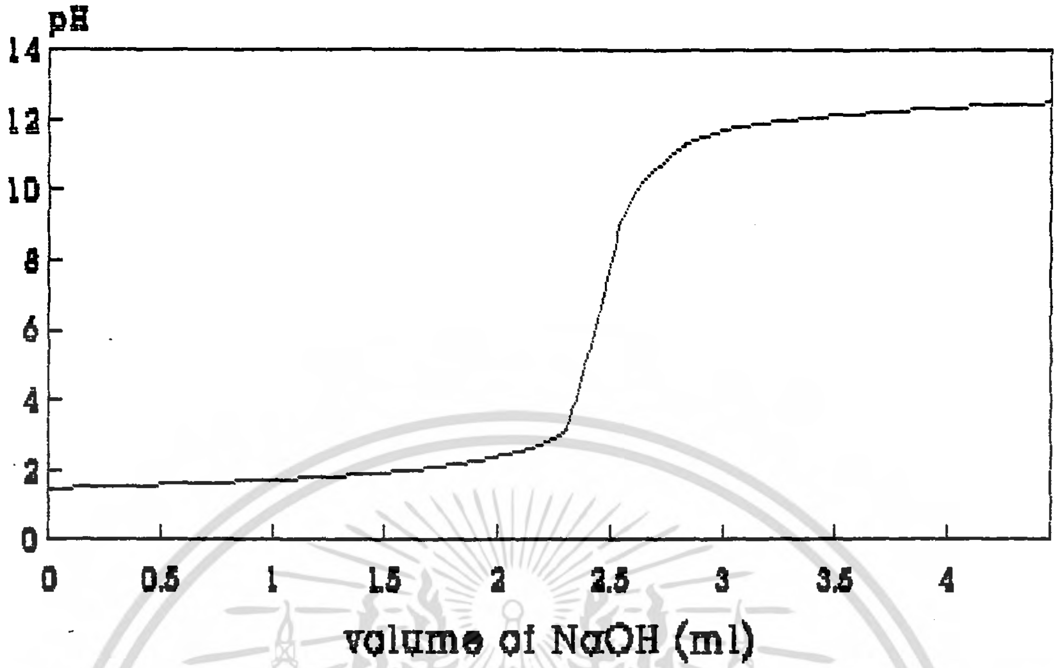
ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต ประกอบด้วย ปริมาตรไทแทรนต์ที่ใช้ ค่าศักย์ไฟฟ้า และค่า pH ของสารละลาย ที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดของการไทเทรต โดยแสดงไว้ดังตารางที่ 4-7 ส่วนเคอร์ฟของการไทเทรตที่พล็อตระหว่าง ปริมาตรไทแทรนต์(แกน X) กับค่า pH ของสารละลาย (แกน Y) แสดงไว้ในรูปที่ 4-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

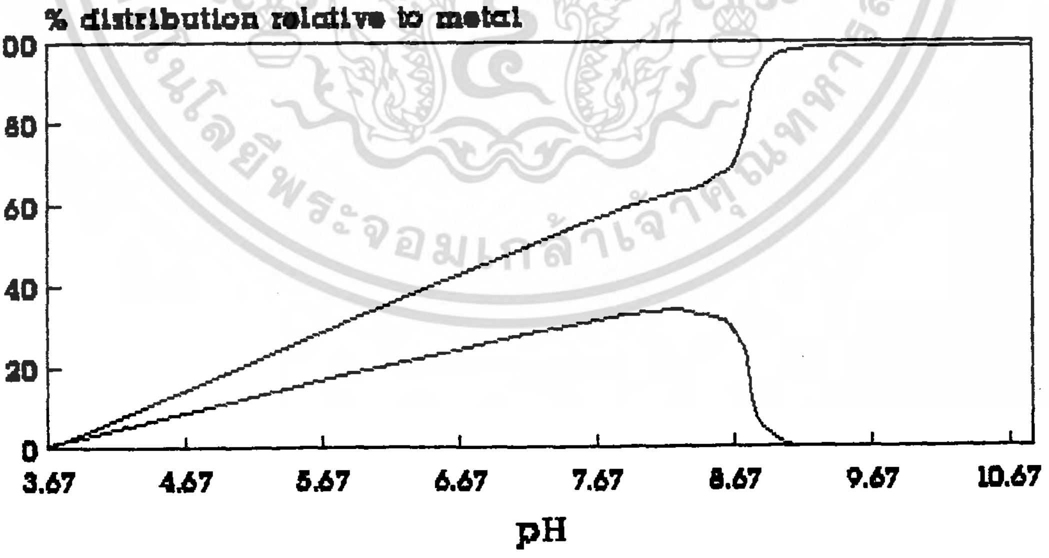
ตารางที่ 4-7 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับแคดเมียม(II) อัตราส่วนโดยโมลของแคดเมียม(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2

NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	NaOH (มิลลิลิตร)	pH	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)
0.0000	1.4560	314.5640	1.9167	6.3528	24.9511
0.2239	1.5147	311.3404	1.9177	6.9836	-4.5776
0.4239	1.5802	307.8404	1.9207	7.8873	-50.0403
0.6239	1.6535	303.9536	1.9257	8.2893	-71.9611
0.8239	1.7295	299.1457	1.9303	8.4438	-79.9189
1.0239	1.8426	293.3247	1.9356	8.6264	-90.1057
1.2239	1.9580	286.4906	2.1378	10.8132	-218.9781
1.4239	2.1438	275.8433	2.1453	11.1043	-231.1175
1.6239	2.4379	258.1409	2.2596	11.4554	-252.1172
1.7854	2.9080	228.4833	2.3290	11.6562	-261.1251
1.8129	3.0840	220.5807	2.4572	11.8629	-272.9513
1.8279	3.4113	201.9756	2.5677	11.9940	-281.2775
1.8310	305186	198.4020	2.7225	12.1332	-288.2037
1.8504	3.5597	193.4836	2.9225	12.2590	-295.8668
1.9153	5.3706	75.6269	3.1225	12.3744	-302.4062

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-12 แสดงเคอร์ฟการไทเทรตไกลซิลไทโรซีนกับแคดเมียม(II) โดยมีอัตราส่วนของแคดเมียมต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2



รูปที่ 4-13 แสดงเคอร์ฟการกระจายของสปีชีส์ โดยมีอัตราส่วนของแคดเมียมต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2

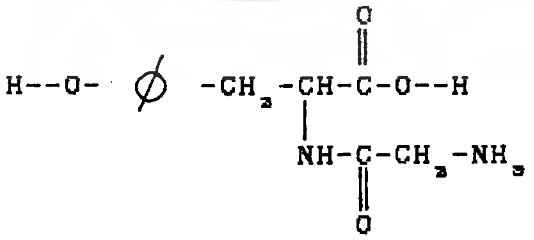
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการทดลองสามารถตรวจพบสปีชีส์ $[CdLH]^{+}$ และ $[CdLH(OH)]^{-}$ ได้ที่อัตราส่วนโดยของแคดเมียม(II)ต่อไกลซิลไทโรซีนเท่ากับ 1:2 ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log \beta$) เท่ากับ -2.17 และ -10.04 ตามลำดับ

เมื่อให้ LH_2 เป็น ไกลซิลไทโรซีน ปฏิกิริยาเคมีที่เป็นไปได้ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในการทดลองครั้งนี้ มีดังต่อไปนี้

$$LH_2 + H^+ \rightleftharpoons LH_3^+$$
$$LH_2 \rightleftharpoons LH^- + H^+$$
$$LH^- \rightleftharpoons L^{2-} + H^+$$
$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$
$$M^{2+} + LH_2 \rightleftharpoons [MLH]^+ + H^+$$
$$M^{2+} + LH_2 \rightleftharpoons [ML] + 2H^+$$
$$M^{2+} + 2LH^- \rightleftharpoons [M(LH^-)_2]$$
$$OH^- + M^{2+} + LH_2 \rightleftharpoons [MLH(OH)]^- + H^+$$

โครงสร้างการเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชันของไกลซิลไทโรซีนแสดงดังรูป



ค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สปีชีส์ต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในโครงงานพิเศษนี้ สามารถนำมารวมได้ดังตาราง 4-8 และ 4.9

ตารางที่ 4-8

สปีชีส์	ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน log β		
	จากการทดลอง	ค่าอ้างอิง	เอกสารอ้างอิง
LH_2^+	3.63	3.16	(1),(2),(3)
LH^-	-7.32	-7.68	(1),(2),(3)
L^{2-}	-17.26	-17.61	(1),(2),(3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9

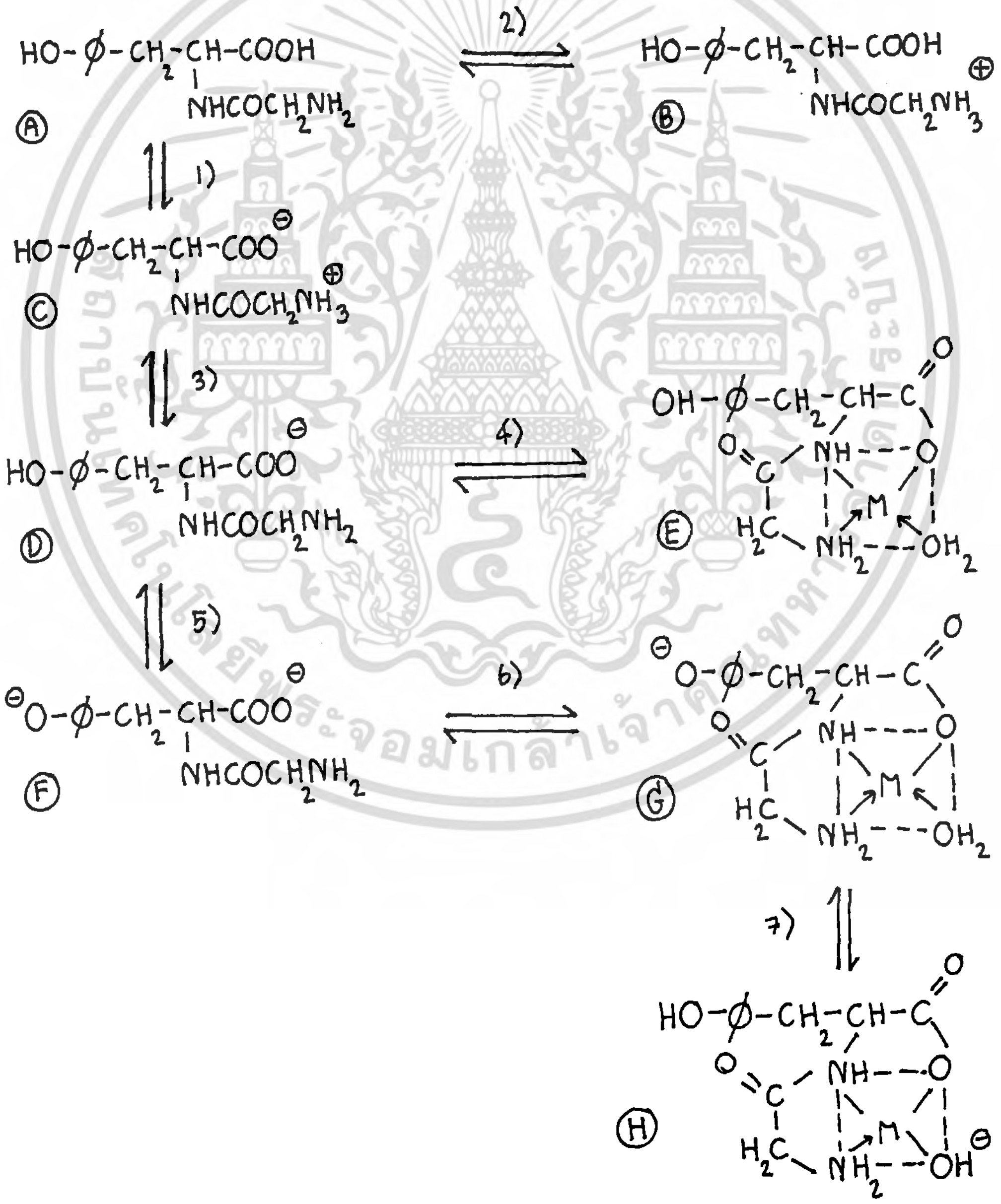
สปีชีส์	ค่าคงตัวเสถียรภาพ (log β)	สปีชีส์	ค่าคงตัวเสถียรภาพ (log β)
$[NiLH]^{+}$	-2.12	$[ZnLH]^{+}$	-3.92
$[NiLH(OH)]$	-8.30	$[ZnLH(OH)]^{-}$	-12.39
$[CdLH]^{+}$	-2.17	$[FeLH]^{+}$	-2.39
$[CdLH(OH)]$	-10.04	$[FeLH(OH)]^{-}$	-10.04

จากการทดลองสามารถตรวจพบเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีอัตราส่วนจำนวนโมเลกุลของโลหะต่อไกลซิลไทโรซีนเป็น 1:1 เท่านั้น พบว่าโอกาสของการเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายโดยที่ pH ประมาณ 4.0 ขึ้นไปจะพบสปีชี $[MLH]^{+}$ ส่วนที่ pH ประมาณ 5.0 ขึ้นไป จะพบสปีชี $[MLH(OH)^{-}]$ และอัตราส่วนโดยโมลของโลหะต่อลิแกนด์ ที่สามารถตรวจพบสปีชีส์ของการเกิดสารประกอบได้ในงานวิจัยนี้ประมาณ 1:2 ขึ้นไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไกลซิลไทโรซีนสามารถเกิดรับและให้โปรตอนได้ที่ pH ต่ำลงเมื่อระบบมีโลหะทรานสิชัน ค่า pH ที่เริ่มเกิดการสูญเสียโปรโตนครั้งแรกมีค่าลดลงจากประมาณ 4.67 เป็นที่ pH 4 ขึ้นไป และเกิดการดีโปรโตเนชันครั้งที่สองที่ pH 5 ขึ้นไป ลดลงจากเดิมที่เกิดเมื่อ pH มีค่าเท่ากับ 8.17 ขึ้นไป ทั้งนี้เนื่องจาก โลหะทรานสิชันทำให้ลิแกนด์เกิดไอออนไนเซชัน (ionization) ได้ดีขึ้น(5) ทำให้โปรตอนของลิแกนด์หลุดได้ง่ายขึ้น

<u>โครงสร้างที่น่าจะเป็นของสปีชีส์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นเมื่อค่า pH เปลี่ยนแปลง</u>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A คือ ไกลซิลไทโรซีน

B คือ $[LH_3]^+$

C คือ ไกลซิลไทโรซีนในรูป Zwitter ion

D คือ $[LH]^-$

E คือ $[MLH]^+$

F คือ $[L]^{2-}$

G คือ [ML]

H คือ [MLHOH]

1) ที่ pH 4-9 หมู่คาร์บอกซิลซึ่งเป็นกรดจะส่งผ่านโปรตอนไปยังหมู่อะมิโนซึ่งเป็นเบส ได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า Zwitter ion[3]
2) ที่ pH < 5 ไกลซิลไทโรซีนเกิดการรับโปรตอน
3) ที่ pH > 4.8 ไกลซิลไทโรซีนเกิดการสูญเสียโปรตอนครั้งแรก[8]
4) ค่า pH ของตัวกลางต้องมีค่าสูงพอที่โลหะสามารถแข่งขันกับโปรตอนในการจับกับอะตอมของลิแกนด์[18]
5) ที่ pH > 8 ไกลซิลไทโรซีนเกิดการสูญเสียโปรตอนครั้งที่ 2 ที่หมู่ไฮดรอกซี[8]
6) ไอออนโลหะจับกับสปีชีส์ $[L]^{2-}$
7) โมเลกุลของน้ำที่จับอยู่กับโลหะ (Co-ordinated water molecule) เกิดไอออนไนเซชันได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีหมู่ไฮดรอกซีอยู่ 1 หมู่ (monohydroxy complex)[15]

สาเหตุที่ไม่สามารถตรวจพบสารประกอบไบนิวเคลียร์ ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไกลซิลไทโรซีนกับโลหะทรานสิชันได้นั้น[15],[17] เป็นผลมาจากความเกกะและปัญหาทางไฟฟ้าสถิตย์ ของโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากระนาบของวงคีเลตขนานกันในแนวระนาบ xy และมีวงฟีนิล (phenyl ring) อยู่ในมุมที่เหมาะสมในระนาบ xz และ yz จึงไม่สามารถเกิดบริเวณที่ไม่ชอบน้ำ(hydrophobic region) ทำให้หมู่คาร์บอกซิลและโลหะอยู่ใกล้กันมากเกินไป

โครงงานพิเศษนี้ เป็นการหาค่าคงตัวเสถียรภาพ และสปีชีส์ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในสภาวะเดียวกันกับร่างกายคือ ที่ pH 7 อุณหภูมิ 37 °ซ โดยใช้ไกลซิลไทโรซีนเป็นแบบจำลองแทนโปรตีนที่มีอยู่ในร่างกาย พบว่า Zn และ Fe ซึ่งเป็นโลหะที่มีประโยชน์ต่อร่างกายมีค่าคงตัวเสถียรภาพสูงกว่า Cd และ Ni ซึ่งเป็นพิษต่อร่างกาย ดังนั้นจึงสามารถกำจัด Cd และ Ni ซึ่งเป็นพิษต่อร่างกายได้โดยการแทนที่ด้วย Zn และ Fe

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและเสนอแนะ

จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ระหว่างไกลซิลไทโรซีน และโลหะทรานสิชันดังต่อไปนี้ คือ เหล็ก (Fe), นิคเกิล (Ni), สังกะสี (Zn) และแคดเมียม (Cd)โดยใช้เทคนิคโพเทนซิออเมตริกไทเทรชัน และมีความแรงไอออนของ KNO_3 เท่ากับ 0.5 โมลาร์อุณหภูมิที่ใช้ คือ 37 °ซ ค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นรวมอยู่ในตารางที่ 4.9 ค่า log β ของสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีต่าง ๆ คำนวณจากโปรแกรม Superquad ซึ่งมีตัวอย่างอินพุท (input) และเอาท์พุท (output) แสดงดังภาคผนวก ง และ จ ตามลำดับ วิธีที่จะพิสูจน์ว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีต่างๆจริงตามที่คำนวณได้จากโปรแกรมหรือไม่นั้น วิธีที่มีผู้เคยใช้ คือ ใช้เทคนิค ESR (Electron Spin Resonance)

สำหรับแนวทางในการทำวิจัยต่อไป คือ

1. การใช้ไดเปปไทด์อื่นๆ เป็นลิแกนด์แทนไกลซิลไทโรซีน
2. การใช้โอลิโกเปปไทด์ซึ่งมีความซับซ้อนของโมเลกุลมากขึ้นเพื่อให้ใกล้เคียงกับโครงสร้างของโปรตีนมากขึ้น
3. การใช้ไอออนโลหะตัวอื่นๆ เช่น โคบอลต์ (Co) เป็นต้น

โดยการทดลองควรควบคุมสภาวะที่ใช้ในการทดลอง ให้ใกล้เคียงสภาวะในร่างกายยิ่งขึ้นเพื่อให้ผลการศึกษาคล้ายคลึงกับความเป็นจริงมากที่สุด ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาระบบโลหะ-โปรตีนในทางชีวภาพต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก DATA INPUT สำหรับโปรแกรม SUPERQUAD และโปรแกรม ELE.FOR

รูปแบบมาตรฐานสำหรับการใส่ข้อมูล

คอลัมน์

```
1 2 3 4 5        10        15        20        25        30        35
รายการ      .       .        .        .        .        .        .

1 < NAME ---------------------------------------------------->คอลัมน์72
2 < MAXIT >< IPRIN >< NMBEO >< MODE >
3 <  NAME OF REACTANT  >

4 <  TEMPERATURE  >
5 <  LOG  BETA  >

6  BLANK  LINE
7   1*   2* <TOTAL MILLIMOLE> <BURETTE CONC.> < LOCK > < LOCK >

8  BLANK  LINE
9        3*< INITIAL  VOLUME >< ERROR IN TITRE >
10   3*  4*  5*<STANDARD POTENTIAL><ERROR ON EMF>< LOCK ><SLOP..
11 BLANK LINE
12   6* <    TITRE    ><     EMF     >

13 BLANK  LINE
14 OPTION : NEW TITRATION CURVE OR BLANK LINE
```

ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางนี้แสดงรูปแบบโดยรวมของการใส่ข้อมูล เพื่อนำไปคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD และโปรแกรม ELE.FOR ในบางรายการอาจมีข้อมูลมากกว่า 1 บรรทัดได้ เช่น

รายการที่ 2 สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 4 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนการตั้งต้นแต่ละตัว

รายการที่ 5 สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 18 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละตัวที่กำหนดไว้

รายการที่ 7 สามารถมีจำนวนข้อมูลได้เท่ากับจำนวนของสารตั้งต้น ข้อมูลแต่ละตัวแสดงรายละเอียดของสารตั้งต้นแต่ละชนิดในการไทเทรต

รายการที่ 12 สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 401 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนค่าของข้อมูลการไทเทรตแต่ละจุด

รายละเอียดของการจัดรูปแบบข้อมูลในแต่ละรายการมีดังนี้

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อที่	ตัวแปร	ความหมาย
1	1-72	72A1	NAME	หัวข้อเรื่อง
2	1-5	I5	MAXIT	จำนวนรอบสูงสุดในการทำงาน
	6-10	I5	IPRIN	ตัวเลขควบคุมการพิมพ์ 1 คือ พิมพ์เฉพาะผลการทดลอง 2 คือ พล็อตค่า Residuals 3 คือ พล็อตค่าความเข้มข้น 5 คือ พิมพ์เคอร์ฟการไทเทรต 6 คือ พิมพ์ตารางค่า Residuals ในหน่วย emf 7 คือ พิมพ์ตารางค่าความเข้มข้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ห้ามนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์หรือด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

				ในหน่วย โมลต่อลิตร
				8 คือ พิมพ์ข้อมูลพิเศษของค่า chi-sequar
				9 คือ พิมพ์ตารางของความเข้มข้นรวมและความเข้มข้นอิสระ
				ถ้ากำหนดIPRINเป็น 9 เครื่องจะทำงานให้ตั้งแต่ลำดับที่ 1 9
	11-15	I5	NMBEO	จำนวนสารตั้งต้นทั้งหมดในระบบ
	16-20	I5	MODE	การเลือกความสำคัญของข้อมูล 0 คือ ความสำคัญขึ้นอยู่กับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง 1 คือ ข้อมูลทุกตัวสำคัญเท่ากันหมด
3	1-12	12A1	KEMIC	ชื่อของสารตั้งต้นแต่ละตัว
4	1-10	F10.6	TEMP	อุณหภูมิที่ทำการทดลอง (°C)
5	1-10	F10.6	BETA	ค่าลอการิทึมฐาน 10 ของค่าคงตัวเสถียรภาพ
	11-15			ตัวเลขที่แสดงถึงสัมประสิทธิ์
	16-20			ปริมาณสัมพันธ์ของแต่ละสปีชีส์ที่เกิดขึ้น
	21-25	I5		ตัวสุดท้าย,คือตัวเลขที่จะกำหนดสภาวะ
	25-30			ของค่า beta ตัวนั้น (refinement Key) โดยที่ -1 คือ ไม่ต้องสนใจค่า beta นั้นในการคำนวณครั้งแรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

				0 คือ ให้ค่า beta นั้นคงที่ตลอด 1 คือ ให้คำนวณค่า beta นั้นใหม่
6	เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับค่าคงที่การรวมตัว			
7	3	11	10	ตัวเลขควบคุมการพิมพ์สำหรับการพล็อตการกระจายของแต่ละสปีชีส์ 0 คือ ไม่ต้องพล็อต 1 คือ พล็อตค่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสปีชีส์นี้กับความเข้มข้นรวม สำหรับความเข้มข้นอิสระจะปรากฏในรูปดอกจัน (*)
	5	11	2*	ดัชนีของสารตั้งต้นจากข้อมูลที่ให้ไว้ในรายการที่ 3 เช่น 1 สำหรับสารตั้งต้นตัวแรก 2 สำหรับสารตั้งต้นตัวที่สอง ฯลฯ
	6-15	F10.6	TOTMM	ปริมาณรวม(มิลลิโมล)ของสารตั้งต้นแต่ละตัวในขวดก้นกลมตอนเริ่มต้นกระบวนการไทเทรตสำหรับโปรแกรม SUPERQUAD หรือความเข้มข้นของสารตั้งต้น ในขวดก้นกลมตอนเริ่มต้นกระบวนการไทเทรตสำหรับโปรแกรม ELE.FOR
	16-25	F10.6	ADDC	ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ในบิวเร็ต(โมลต่อลิตร)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	26-30	15	LOCK	Refinement Key สำหรับค่า TOTMM
	31-35	15	LOCK	Refinement Key สำหรับค่า ADDC
8	เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับสารตั้งต้น			
9	6-15	F10.6	VINIT	ปริมาตรของสารในขวดก้นกลม ตอนเริ่มต้น การไทเทรตแต่ละครั้ง
	16-25	F10.6	SIGMAV	ค่าผิดพลาดในการอ่านปริมาตรสารในบิวเรต(มิลลิลิตร)
10	1	11	3*	ชนิดของอิเล็กโตรด 0 คือ อ่านค่าเป็นมิลลิโวลต์ 1 คือ อ่านค่าเป็น pH
	3	11	4*	จำนวนของอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายเทในระบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับอิเล็กโทรดที่ใช้ ค่า 0 คือ มีอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายเทจำนวน 1 อิเล็กตรอน
	5	11	5*	ดัชนีของสารตั้งต้นที่มีผลต่ออิเล็กโทรดในที่นี้ คือ โปรตอน ซึ่งเปสารตั้งต้นตัวที่ 3
	6-15	F10.6	EZERO	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้ (มิลลิโวลต์)
	16-25	F10.6	SIGMAE	ค่าผิดพลาดในการอ่านค่ามิลลิโวลต์
	26-30	15	LOCK	Refinement Key สำหรับควบคุมค่า EZERO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	31-40	F10.6	SLOPE.	ค่าที่ต้องนำไปคูณกับความชัน Nernstian เพื่อหาความชันของการทดลอง
11	เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับอิเล็กโทรด			
12	1	11	JUMP	ตัวเลขควบคุมการนำข้อมูลไปคำนวณ 0 คือ ให้นำค่าของข้อมูลที่จุดนั้นไปคำนวณ 1(หรือเลขจำนวนเต็มบวก)คือ ไม่ต้องนำค่า ของข้อมูลที่จุดนั้นไปคำนวณ
	1-10	F10.5	TITRE	ปริมาตรของไทแทรนต์ ที่ใช้ในการไทเทรตแต่ละจุด(มิลลิลิตร)
	11-20	F10.5	EMFC	ค่ามิลลิโวลต์หรือค่า pH ที่อ่านจากอิเล็กโทรดในการไทเทรตแต่ละจุด
13	เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลสำหรับการไทเทรตแต่ละครั้ง หรือเพื่อแสดงการสิ้นสุดการคำนวณโดยใช้โปรแกรม ELE.FOR			
14	ข้อมูลการไทเทรตครั้งต่อไป(ทำซ้ำตั้งแต่รายการที่ 7-13) หรือเว้นบรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดการใส่ข้อมูลในการคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD			

<u>ภาคผนวก ข</u> ตัวอย่าง DATA INPUT ของโปรแกรม ELE.FOR ในการแคริเบรทอิเล็กโทรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<u>ภาคผนวก ข</u> ตัวอย่าง DATA INPUT ของโปรแกรม ELE.FOR ในการแครีเบรทอิเล็กโทรด

```
   99    5    2    3
ligand1
proton
  37.00000
  3.72         1    1    1
 -7.6          1   -1    1
-17.26         1   -2    0
-13.750        0   -1    0

  1 1    .03000    .00000    2    0
  1 2  -.92892    .69505    0    0

    0  25.00000    .00200
0 0 2 415.00000  15.00000    3    .000

 0      .0000 -322.4113                      1
 0      .0010 -321.8218                      2
 0      .2088 -318.7271                      4
 0      .4088 -313.4772                      5
 0      .6088 -307.1404                      6
 0      .8088 -297.1747                      7
 0     1.0088 -276.4696                      8
 0     1.1828 -246.2041                     10
 0     1.2099 -233.6964                     11
 0     1.2162 -223.9886                     12
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	1.2195	-213.5624	15
0	1.2206	-210.7808	16
0	1.2338	-208.3493	17
0	1.2578	-193.8152	18
0	1.2653	-174.2891	19
0	1.2673	-160.0866	21
0	1.2696	-153.5656	23
0	1.2706	-151.1156	24
0	1.2723	-149.9735	25
0	1.2755	-145.6262	27
0	1.2768	-141.7394	28
0	1.2819	-136.7289	29
0	1.2857	-131.6632	30
0	1.2881	-124.9396	31
0	1.2911	-105.7634	34
0	1.2921	-102.3187	35
0	1.2941	-97.0504	37
0	1.2961	-90.8057	39
0	1.2981	-84.4136	41
0	1.2991	-81.2084	42
0	1.3031	-66.8401	46
0	1.3051	-59.3428	48
0	1.3071	-52.9324	50
0	1.3091	-46.2272	52
0	1.3131	-27.0142	56
0	1.3151	-19.2038	58
0	1.3171	-13.2354	60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	1.3191	-4.5776	62
0	1.3211	.1382	64
0	1.3231	8.0776	66
0	1.3254	13.7696	68
0	1.3274	22.8327	70
0	1.3294	32.2642	72
0	1.3314	44.4588	74
0	1.3334	61.4428	76
0	1.3354	88.0794	78
0	1.3374	117.0554	80
0	1.3394	138.8842	82
0	1.3404	148.6841	83
0	1.3424	160.1418	85
0	1.3444	167.7497	87
0	1.3454	171.1944	88
0	1.3467	174.0680	89
0	1.3487	180.8469	91
0	1.3497	183.7021	92
0	1.3620	187.5705	93
0	1.3732	200.2257	94
0	1.3758	212.1992	95
0	1.3778	214.7229	97
0	1.3841	217.3202	99
0	1.3975	222.2018	100
0	1.4163	228.1149	101
0	1.4385	235.8516	102
0	1.4494	242.3358	103

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
0     1.4542  246.5173                          104
0     1.6586  273.3197                          106
0     1.7139  279.4354                          107
0     1.8229  285.2564                          108
0     1.9870  295.3510                          109
0     2.1828  301.5773                          110
0     2.3828  306.5509                          111
0     2.5828  312.1509                          112

 1 1     .03000    .00000    2    0
 1 2     .86626   -.50000    0    0

   0  27.58280    .00200
0 0 2 415.00000  15.00000    3    .000

0      .0000  315.3192                            1
0      .0469  315.0982                            4
0      .2469  311.5798                            5
0      .4469  306.5878                            6
0      .6469  302.0746                            7
0      .8469  296.0879                            8
0     1.0469  288.6642                            9
0     1.2469  280.2827                           10
0     1.4469  267.6461                           11
0     1.6428  238.0990                           12
0     1.7044  208.6808                           14
0     1.7099  187.6995                           17
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	1.7160	182.1364	20
0	1.7193	176.4259	21
0	1.7220	173.4417	22
0	1.7234	166.5891	23
0	1.7254	153.9340	25
0	1.7274	144.5209	27
0	1.7294	135.2368	29
0	1.7314	127.0580	31
0	1.7334	118.4738	33
0	1.7354	108.9687	35
0	1.7374	101.8214	37
0	1.7394	93.2372	39
0	1.7404	89.9399	40
0	1.7424	80.3058	42
0	1.7434	77.0085	43
0	1.7454	70.3954	45
0	1.7474	61.9033	47
0	1.7494	54.1850	49
0	1.7514	47.2956	51
0	1.7534	38.8772	53
0	1.7554	29.3905	55
0	1.7574	18.7617	57
0	1.7594	7.8565	59
0	1.7604	2.1276	60
0	1.7624	-7.7644	62
0	1.7644	-17.3433	64
0	1.7664	-26.9405	66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	1.7684	-36.6115	68
0	1.7704	-44.2009	70
0	1.7724	-49.3219	72
0	1.7744	-55.8981	74
0	1.7764	-62.4007	76
0	1.7784	-66.7480	78
0	1.7805	-72.8085	80
0	1.7834	-77.1558	82
0	1.7852	-79.3295	83
0	1.7868	-82.0189	84
0	1.7881	-85.3715	85
0	1.7901	-93.2004	87
0	1.7921	-98.2293	89
0	1.7943	-100.7161	91
0	1.7965	-102.9819	92
0	1.7981	-105.6897	93
0	1.8001	-107.5687	94
0	1.8029	-112.4318	95
0	1.8048	-114.6791	96
0	1.8069	-116.5396	97
0	1.8095	-123.2448	99
0	1.8107	-125.0132	100
0	1.8117	-128.4764	101
0	1.8137	-130.4106	103
0	1.8730	-148.1314	104
0	1.8952	-177.1075	105
0	1.8970	-187.5521	106

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	1.8990	-196.1362	108
0	1.9010	-198.7704	110
0	1.9044	-199.1572	111
0	2.1044	-253.4804	112
0	2.1244	-258.8224	113
0	2.1403	-261.2908	114
0	2.2059	-265.8592	115
0	2.3710	-278.1091	116
0	2.5047	-285.2932	117
0	2.6867	-292.2563	118
0	2.8867	-298.5378	119
0	3.0867	-305.0957	120
0	3.2867	-309.5719	121
0	3.4867	-312.4088	122
0	3.6867	-315.3377	123
0	3.8867	-316.9955	124
0	4.0867	-321.2876	125
0	4.2867	-323.3692	126
0	4.4867	-324.7692	127

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE.FOR ในการแคลิเบรทอิเล็กโทรด

MAXIT	IPRIN	MODE	TOL	ACCM	RELAC
99	5	3	.10E-03	.10E-74	.298023E-07

REACTANT 1- ligand1

REACTANT 2- proton

THE TEMPERATURE OF SOLUTION(S) IS 37.00 DEGREES CENTIGRADE

	FORMATION CONSTANTS	LOG BETAS	REFINEMENT KEYS	STOICHIOMETRIC COEFFICIENTS	
A	5.2481E 3	3.7200	1	1	1
B	.2512E -7	-7.6000	1	1	-1
C	.5495E-17	-17.2600	0	1	-2
D	.1778E-13	-13.7500	0	0	-1

2 FORMATION CONSTANTS TO BE REFINED

SLOPE = 61.53891

CURVE 1 INITIAL VOLUME 25.00

TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

REACTANT INITIAL NO TITRANT STANDARD POTENTIAL ELECTROD

เอกสารนี้เป็นของสงวนไว้สำหรับใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	OF MILLIMOLES	MOLES/LITRE	MILLIVOLTS	ERROR
ligand1	.03000	.00000	NO ELECTRODE	
proton	-.92892	.69505	415.00000	15.00000

POINT	TITRE	-LOG 2	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	11.983	-322.41	.00
2	.001	11.973	-321.82	.00
3	.009	11.974	-321.90	.00
4	.209	11.923	-318.73	.00
5	.409	11.838	-313.48	.00
6	.609	11.735	-307.14	.00
7	.809	11.573	-297.17	.00
8	1.009	11.236	-276.47	.00
9	1.105	11.058	-265.51	.00
10	1.183	10.744	-246.20	.00
11	1.210	10.541	-233.70	.00
12	1.216	10.383	-223.99	.00
13	1.218	10.296	-218.59	.00
14	1.219	10.206	-213.06	.00
15	1.220	10.214	-213.56	.00
16	1.221	10.169	-210.79	.00
17	1.234	10.129	-208.35	.00
18	1.258	9.893	-193.82	.00
19	1.265	9.576	-174.29	.00
20	1.266	9.465	-167.45	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

21	1.267	9.345	-160.09	.00
22	1.268	9.289	-156.62	.00
23	1.270	9.239	-153.57	.00
24	1.271	9.199	-151.12	.00
25	1.272	9.181	-149.97	.00
26	1.273	9.113	-145.83	.00
27	1.276	9.110	-145.63	.00
28	1.277	9.047	-141.74	.00
29	1.282	8.966	-136.73	.00
30	1.286	8.883	-131.66	.00
31	1.288	8.774	-124.94	.00
32	1.289	8.627	-115.88	.00
33	1.290	8.525	-109.61	.00
34	1.291	8.462	-105.76	.00
35	1.292	8.406	-102.32	.00
36	1.293	8.368	-99.96	.00
37	1.294	8.321	-97.05	.00
38	1.295	8.272	-94.07	.00
39	1.296	8.219	-90.81	.00
40	1.297	8.167	-87.56	.00
41	1.298	8.115	-84.41	.00
42	1.299	8.063	-81.21	.00
43	1.300	7.999	-77.25	.00
44	1.301	7.936	-73.34	.00
45	1.302	7.888	-70.43	.00
46	1.303	7.830	-66.84	.00
47	1.304	7.766	-62.92	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

48	1.305	7.708	-59.34	.00
49	1.306	7.654	-56.05	.00
50	1.307	7.604	-52.93	.00
51	1.308	7.559	-50.19	.00
52	1.309	7.495	-46.23	.00
53	1.310	7.419	-41.59	.00
54	1.311	7.346	-37.05	.00
55	1.312	7.265	-32.06	.00
56	1.313	7.183	-27.01	.00
57	1.314	7.109	-22.50	.00
58	1.315	7.056	-19.20	.00
59	1.316	7.014	-16.66	.00
60	1.317	6.959	-13.24	.00
61	1.318	6.874	-8.00	.00
62	1.319	6.818	-4.58	.00
63	1.320	6.772	-1.72	.00
64	1.321	6.741	.14	.00
65	1.322	6.690	3.32	.00
66	1.323	6.612	8.08	.00
67	1.324	6.562	11.15	.00
68	1.325	6.520	13.77	.00
69	1.326	6.471	16.75	.00
70	1.327	6.373	22.83	.00
71	1.328	6.319	26.15	.00
72	1.329	6.219	32.26	.00
73	1.330	6.160	35.89	.00
74	1.331	6.021	44.46	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

75	1.332	5.914	51.04	.00
76	1.333	5.745	61.44	.00
77	1.334	5.578	71.74	.00
78	1.335	5.312	88.08	.00
79	1.336	5.072	102.89	.00
80	1.337	4.842	117.06	.00
81	1.338	4.656	128.46	.00
82	1.339	4.487	138.88	.00
83	1.340	4.328	148.68	.00
84	1.341	4.243	153.92	.00
85	1.342	4.141	160.14	.00
86	1.343	4.060	165.15	.00
87	1.344	4.018	167.75	.00
88	1.345	3.962	171.19	.00
89	1.347	3.915	174.07	.00
90	1.348	3.838	178.80	.00
91	1.349	3.805	180.85	.00
92	1.350	3.759	183.70	.00
93	1.362	3.696	187.57	.00
94	1.373	3.490	200.23	.00
95	1.376	3.295	212.20	.00
96	1.377	3.280	213.16	.00
97	1.378	3.254	214.72	.00
98	1.379	3.241	215.53	.00
99	1.384	3.212	217.32	.00
100	1.398	3.133	222.20	.00
101	1.416	3.037	228.11	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

102	1.438	2.911	235.85	.00
103	1.449	2.806	242.34	.00
104	1.454	2.738	246.52	.00
105	1.459	2.721	247.55	.00
106	1.659	2.302	273.32	.00
107	1.714	2.203	279.44	.00
108	1.823	2.108	285.26	.00
109	1.987	1.944	295.35	.00
110	2.183	1.843	301.58	.00
111	2.383	1.762	306.55	.00
112	2.583	1.671	312.15	.00

112 DATA POINTS IN CURVE 1

SLOPE = 61.53891

CURVE 2 INITIAL VOLUME 27.58

TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTROD ERROR
ligand1	.03000	.00000	NO ELECTRODE	
proton	.85626	-.50000	415.00000	15.00000

POINT	TITRE	-LOG 2	E.M.F.	WEIGHT
113	.000	1.620	315.32	.00
114	.001	1.640	314.09	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

115	.002	1.618	315.41	.00
116	.047	1.623	315.10	.00
117	.247	1.681	311.58	.00
118	.447	1.762	306.59	.00
119	.647	1.835	302.07	.00
120	.847	1.932	296.09	.00
121	1.047	2.053	288.66	.00
122	1.247	2.189	280.28	.00
123	1.447	2.394	267.65	.00
124	1.643	2.875	238.10	.00
125	1.689	3.142	221.63	.00
126	1.704	3.353	208.68	.00
127	1.708	3.483	200.67	.00
128	1.709	3.635	191.29	.00
129	1.710	3.694	187.70	.00
130	1.711	3.731	185.40	.00
131	1.714	3.772	182.85	.00
132	1.716	3.784	182.14	.00
133	1.719	3.877	176.43	.00
134	1.722	3.925	173.44	.00
135	1.723	4.037	166.59	.00
136	1.724	4.165	158.67	.00
137	1.725	4.242	153.93	.00
138	1.726	4.307	149.97	.00
139	1.727	4.395	144.52	.00
140	1.728	4.443	141.61	.00
141	1.729	4.546	135.24	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

142	1.730	4.600	131.90	.00
143	1.731	4.679	127.06	.00
144	1.732	4.769	121.55	.00
145	1.733	4.819	118.47	.00
146	1.734	4.898	113.57	.00
147	1.735	4.973	108.97	.00
148	1.736	5.017	106.28	.00
149	1.737	5.089	101.82	.00
150	1.738	5.177	96.44	.00
151	1.739	5.229	93.24	.00
152	1.740	5.282	89.94	.00
153	1.741	5.360	85.13	.00
154	1.742	5.439	80.31	.00
155	1.743	5.492	77.01	.00
156	1.744	5.541	74.02	.00
157	1.745	5.600	70.40	.00
158	1.746	5.674	65.85	.00
159	1.747	5.738	61.90	.00
160	1.748	5.799	58.15	.00
161	1.749	5.863	54.18	.00
162	1.750	5.911	51.24	.00
163	1.751	5.975	47.30	.00
164	1.752	6.040	43.28	.00
165	1.753	6.112	38.88	.00
166	1.754	6.187	34.27	.00
167	1.755	6.266	29.39	.00
168	1.756	6.351	24.14	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

169	1.757	6.439	18.76	.00
170	1.758	6.524	13.55	.00
171	1.759	6.616	7.86	.00
172	1.760	6.709	2.13	.00
173	1.761	6.793	-3.05	.00
174	1.762	6.870	-7.76	.00
175	1.763	6.947	-12.52	.00
176	1.764	7.026	-17.34	.00
177	1.765	7.097	-21.73	.00
178	1.766	7.181	-26.94	.00
179	1.767	7.262	-31.88	.00
180	1.768	7.339	-36.61	.00
181	1.769	7.405	-40.72	.00
182	1.770	7.462	-44.20	.00
183	1.771	7.505	-46.84	.00
184	1.772	7.545	-49.32	.00
185	1.773	7.592	-52.20	.00
186	1.774	7.652	-55.90	.00
187	1.775	7.716	-59.82	.00
188	1.776	7.758	-62.40	.00
189	1.777	7.781	-63.86	.00
190	1.778	7.828	-66.75	.00
191	1.779	7.890	-70.52	.00
192	1.780	7.927	-72.81	.00
193	1.782	7.965	-75.17	.00
194	1.783	7.997	-77.16	.00
195	1.785	8.033	-79.33	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

196	1.787	8.076	-82.02	.00
197	1.788	8.131	-85.37	.00
198	1.789	8.204	-89.87	.00
199	1.790	8.258	-93.20	.00
200	1.791	8.281	-94.58	.00
201	1.792	8.340	-98.23	.00
202	1.793	8.372	-100.18	.00
203	1.794	8.380	-100.72	.00
204	1.796	8.417	-102.98	.00
205	1.798	8.461	-105.69	.00
206	1.800	8.492	-107.57	.00
207	1.803	8.571	-112.43	.00
208	1.805	8.607	-114.68	.00
209	1.807	8.637	-116.54	.00
210	1.808	8.699	-120.35	.00
211	1.810	8.746	-123.24	.00
212	1.811	8.775	-125.01	.00
213	1.812	8.831	-128.48	.00
214	1.813	8.845	-129.31	.00
215	1.814	8.863	-130.41	.00
216	1.873	9.151	-148.13	.00
217	1.895	9.622	-177.11	.00
218	1.897	9.791	-187.55	.00
219	1.898	9.880	-193.00	.00
220	1.899	9.931	-196.14	.00
221	1.900	9.976	-198.90	.00
222	1.901	9.974	-198.77	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

223	1.904	9.980	-199.16	.00
224	2.104	10.863	-253.48	.00
225	2.124	10.950	-258.82	.00
226	2.140	10.990	-261.29	.00
227	2.206	11.064	-265.86	.00
228	2.371	11.263	-278.11	.00
229	2.505	11.380	-285.29	.00
230	2.687	11.493	-292.26	.00
231	2.887	11.595	-298.54	.00
232	3.087	11.701	-305.10	.00
233	3.287	11.774	-309.57	.00
234	3.487	11.820	-312.41	.00
235	3.687	11.868	-315.34	.00
236	3.887	11.895	-317.00	.00
237	4.087	11.965	-321.29	.00
238	4.287	11.998	-323.37	.00
239	4.487	12.021	-324.77	.00

127 DATA POINTS IN CURVE 2

239 DATA POINTS HAVE BEEN READ IN CORRESPONDING TO 2 TITRATION CURVES

4 SPECIAL PARAMETERS TO BE REFINED

		CURVE	VALUE
TOT MMOLES	ligand1	1	3.0000E-02
EZERO	proton	1	4.1500E+02
TOT MMOLES	ligand1	2	3.0000E-02
EZERO	proton	2	4.1500E+02

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
2 CONSTRAINTS

  THE RELATIVE SHIFTS OF THE FOLLOWING PARAMETERS ARE CONSTRAINED TO BE EQU

  TOT MMOLES  ligand1      CURVE  2  =  TOT MMOLES  ligand1      CURVE  1

  EZERO       proton       CURVE  2  =  EZERO       proton       CURVE  1

ITERATION   1  SIGMA  =  2.49541     SUM OF SQUARES =   1.4634E+03
```

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	5.2481E 3	-.4187	3.0508E 3	.4
BETA B	.2512E -7	.8185	4.5679E 8	.1
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	3.0000E-02	.3899	3.1170E 02	.5
CURVE 1 EZERO proton	4.1500E+02	.4760	4.3475E+02	.1
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	3.0000E-02	.3899	3.1170E 02	.5
CURVE 2 EZERO proton	4.1500E+02	.4760	4.3475E+02	.1

```
ITERATION   2  SIGMA  =  1.41525     SUM OF SQUARES =   4.7069E+02
```

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	3.0508E 3	.3440	4.1001E 3	.2
BETA B	4.5679E -8	.0711	4.8928E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	3.1170E-02	-.3448	3.0095E 02	.2
CURVE 1 EZERO proton	4.3475E+02	.0725	4.3791E+02	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	3.1170E-02	-.3448	3.0095E 02	.2
CURVE 2 EZERO proton	4.3475E+02	.0725	4.3791E+02	.0

```
ITERATION   3  SIGMA  =  1.39651     SUM OF SQUARES =   4.5830E+02
```

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	4.1001E 3	.0814	4.4340E 3	.2
BETA B	4.8928E -8	.0158	4.9701E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	3.0095E-02	-.1188	2.9737E 02	.2
CURVE 1 EZERO proton	4.3791E+02	.0174	4.3867E+02	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	3.0095E-02	-.1188	2.9737E 02	.2
CURVE 2 EZERO proton	4.3791E+02	.0174	4.3867E+02	.0

ITERATION 4 SIGMA = 1.39469 SUM OF SQUARES = 4.5711E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	4.4340E 3	.0192	4.5191E 3	.2
BETA B	4.9701E -8	.0040	4.9900E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	2.9737E-02	-.0444	2.9605E 02	.1
CURVE 1 EZERO proton	4.3867E+02	.0063	4.3894E+02	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	2.9737E-02	-.0444	2.9605E 02	.1
CURVE 2 EZERO proton	4.3867E+02	.0063	4.3894E+02	.0

ITERATION 5 SIGMA = 1.39445 SUM OF SQUARES = 4.5696E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	4.5191E 3	.0069	4.5503E 3	.2
BETA B	4.9900E -8	.0014	4.9971E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	2.9605E-02	-.0168	2.9556E 02	.1
CURVE 1 EZERO proton	4.3894E+02	.0024	4.3905E+02	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	2.9605E-02	-.0168	2.9556E 02	.1
CURVE 2 EZERO proton	4.3894E+02	.0024	4.3905E+02	.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดเก็บไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 26.41

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL

SIGMA = 1.3945

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION		
BETA A REFINED	4.55032E 3	.2298	3.65804	.11339	I	I
BETA B REFINED	4.99711E -8	.0922	-7.30128	.04199	I	I
BETA C CONSTANT	.54954E-17		-17.26000		I	2
BETA D CONSTANT	.17783E-13		-13.75000		0	I

		CURVE	INITIAL VALUE	FINAL VALUE	STD DEV
TOT MMOLES	ligand1	1	.03000	.02956	.00058
EZERO	proton	1	415.00000	439.04906	2.33653
TOT MMOLES	ligand1	2	.03000	.02956	.00058
EZERO	proton	2	415.00000	439.04906	2.33653

CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

REFINEMENT CONTINUES WITH WEIGHTS OBTAINED FROM THE CALCULATED TITRATION CUR

1

ITERATION 1 SIGMA= 1.30566 SUM OF SQUARES = 4.0061E+02

PARAMETER OLD VALUE REL SHIFT NEW VALUE REL ER

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

BETA A	4.5503E 3	-.0256	4.4338E 3	.2
BETA B	4.9971E -8	-.0260	4.8672E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	2.9556E-02	.1643	3.0041E 02	.2
CURVE 1 EZERO proton	4.3905E+02	-.0339	4.3756E+02	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	2.9556E-02	.1643	3.0041E 02	.2
CURVE 2 EZERO proton	4.3905E+02	-.0339	4.3756E+02	.0

ITERATION 2 SIGMA = 1.30162 SUM OF SQUARES = 3.9814E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	4.4338E 3	-.0317	4.2934E 3	.2
BETA B	4.8672E -8	-.0031	4.8523E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	3.0041E-02	.0772	3.0273E 02	.2
CURVE 1 EZERO proton	4.3756E+02	-.0104	4.3711E+02	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	3.0041E-02	.0772	3.0273E 02	.2
CURVE 2 EZERO proton	4.3756E+02	-.0104	4.3711E+02	.0

ITERATION 3 SIGMA = 1.30106 SUM OF SQUARES = 3.9780E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	4.2934E 3	-.0107	4.2475E 3	.2
BETA B	4.8523E -8	-.0028	4.8388E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	3.0273E-02	.0307	3.0366E 02	.2
CURVE 1 EZERO proton	4.3711E+02	-.0039	4.3694E+02	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	3.0273E-02	.0307	3.0366E 02	.2
CURVE 2 EZERO proton	4.3711E+02	-.0039	4.3694E+02	.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ITERATION 4 SIGMA = 1.30097 SUM OF SQUARES = 3.9774E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
BETA A	4.2475E 3	-.0049	4.2269E 8	.2
BETA B	4.8388E -8	-.0010	4.8339E 8	.0
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	3.0366E-02	.0128	3.0405E 02	.2
CURVE 1 EZERO proton	4.3694E+02	-.0017	4.3686E102	.0
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	3.0366E-02	.0128	3.0405E 02	.2
CURVE 2 EZERO proton	4.3694E+02	-.0017	4.3686E102	.0

1 d26j9202 btoa____.001

4 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 27.21

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL

SIGMA = 1.3010

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION		
BETA A REFINED	4.22687E 3	.2421	3.62602	.12041	1	1
BETA B REFINED	4.83390E -8	.0916	-7.31570	.04173	1	1
BETA C CONSTANT	.54954E-17		-17.26000		1	2
BETA D CONSTANT	.17783E-13		-13.75000		0	1

		CURVE	INITIAL VALUE	FINAL VALUE	STD DEV
TOT MMOLES	ligand1	1	.02956	.03041	.00064
EZERO	proton	1	439.04906	436.86303	2.26532

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ หรือ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TOT MMOLES	ligand1	2	.02956	.03041	.00064
EZERO	proton	2	439.04906	436.86303	2.26532

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาการหาค่าคงตัวของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างซิงค์(II)กับไกลซิลไทโรซีน

```
  99    5    3    3
metal1
ligand1
proton
  37.00000
  3.63        0    1    1    0
 -7.32        0    1   -1    0
 -3.92        1    1   -1    0
-12.39        1    1   -2    0
-13.750       0    0   -1    0

  1 1   .01090   .00000   0   0
  1 2   .05111   .00000   0   0
  1 3  1.11891  -.50000   1   0

    0  33.79250   .00200
0 0 3 417.35513  15.00000   0   .000

 0     .0000  314.4903                         1
 0     .0178  314.5456                         3
 0     .1770  312.3719                         4
 0     .3770  311.7824                         5
 0     .5770  306.7720                         6
 0     .7770  304.0641                         7
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้เพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	.9770	300.3983	8
0	1.1770	296.3642	9
0	1.3770	290.8564	10
0	1.5770	281.4985	11
0	1.9770	255.2856	13
0	2.1113	234.6543	14
0	2.1553	216.5466	15
0	2.1657	206.6545	16
0	2.1717	203.9835	17
0	2.1747	196.3941	19
0	2.1769	194.4783	21
0	2.1797	193.0784	22
0	2.2100	184.4021	24
0	2.2406	133.8368	25
0	2.2421	115.3239	26
0	2.2441	69.6769	28
0	2.2461	49.4877	30
0	2.2481	36.6852	32
0	2.2491	32.3747	33
0	2.2511	24.2511	35
0	2.2521	20.1064	36
0	2.2541	14.5249	38
0	2.2577	7.1565	40
0	2.2594	4.1907	41
0	2.2612	1.2250	42
0	2.2628	-1.4276	43
0	2.2638	-3.6013	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	2.2648	-8.5933	45
0	2.2661	-10.6565	46
0	2.2671	-12.4433	47
0	2.2681	-15.3170	48
0	2.2691	-17.5090	49
0	2.2702	-19.7195	50
0	2.2752	-21.4143	52
0	2.2787	-25.0063	53
0	2.2849	-29.0221	54
0	2.2978	-34.5852	55
0	2.3142	-51.3666	57
0	2.3154	-58.7902	58
0	2.3164	-65.8638	59
0	2.3174	-70.1743	60
0	2.3194	-78.7400	62
0	2.3204	-79.6242	63
0	2.3214	-80.8031	64
0	2.3227	-84.4321	65
0	2.3266	-84.0821	66
0	2.3665	-97.8793	68
0	2.3926	-125.5290	69
0	2.3952	-137.8710	70
0	2.3962	-144.5209	71
0	2.3982	-150.6735	73
0	2.3998	-151.9261	74
0	2.4062	-154.6156	76
0	2.4173	-155.2419	77

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	2.4429	-165.0971	78
0	2.4559	-171.8944	79
0	2.4686	-179.4101	80
0	2.4729	-188.0863	81
0	2.4751	-190.7942	83
0	2.4762	-192.1942	84
0	2.4799	-193.5020	85
0	2.4959	-193.3178	86
0	2.5580	-210.4861	87
0	2.5888	-223.7491	88
0	2.5902	-229.0912	89
0	2.5937	-231.4122	90
0	2.5958	-232.4806	91
0	2.6293	-233.8438	92
0	2.7764	-255.7646	93
0	2.8312	-262.1750	94
0	2.8975	-266.7803	95
0	3.1353	-281.7748	97
0	3.3353	-288.1116	98
0	3.5353	-295.1116	99
0	3.7353	-300.0852	100
0	3.9353	-302.7194	101
0	4.1353	-307.4351	102
0	4.3353	-308.3562	103
0	4.5353	-312.6114	104

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาการหาค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง ซิงค์(II)กับไกลซิลไทโรซีน

MAXIT	IPRIN	MODE	TOL	ACCM	RELAC
99	5	3	.10E-03	.10E-74	.298023E-07

REACTANT 1- metal1

REACTANT 2- ligand1

REACTANT 3- proton

THE TEMPERATURE OF SOLUTION(S) IS 37.00 DEGREES CENTIGRADE

	FORMATION CONSTANTS	LOG BETAS	REFINEMENT KEYS	STOICHIOMETRIC COEFFICIENTS		
A	4.2558E 3	3.6300	0	0	1	1
B	.4786E -7	-7.3200	0	0	1	-1
C	.1202E -3	-3.9200	0	1	1	-1
D	.4074E-12	-12.3900	0	1	1	-2
E	.1778E-13	-13.7500	0	0	0	-1

0 FORMATION CONSTANTS TO BE REFINED

SLOPE = 61.53891

CURVE 1 INITIAL VOLUME 33.79

TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTROD ERROR
metal1	.01090	.00000	NO ELECTRODE	
ligand1	.05111	.00000	NO ELECTRODE	
proton	1.11891	-.50000	417.35513	15.00000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	1.672	314.49	.00
2	.001	1.676	314.21	.00
4	.177	1.706	312.37	.00
5	.377	1.716	311.78	.00
6	.577	1.797	306.77	.00
7	.777	1.841	304.06	.00
8	.977	1.901	300.40	.00
9	1.177	1.966	296.36	.00
10	1.377	2.056	290.86	.00
11	1.577	2.208	281.50	.00
12	1.777	2.344	273.10	.00
13	1.977	2.634	255.29	.00
14	2.111	2.969	234.65	.00
15	2.155	3.263	216.55	.00
16	2.166	3.424	206.65	.00
17	2.172	3.467	203.98	.00
18	2.174	3.531	200.06	.00
19	2.175	3.591	196.39	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

20	2.176	3.629	194.04	.00
21	2.177	3.622	194.48	.00
22	2.180	3.644	193.08	.00
23	2.182	3.697	189.82	.00
24	2.210	3.785	184.40	.00
25	2.241	4.607	133.84	.00
26	2.242	4.908	115.32	.00
27	2.243	5.360	87.53	.00
28	2.244	5.650	69.68	.00
29	2.245	5.822	59.07	.00
30	2.246	5.978	49.49	.00
31	2.247	6.107	41.57	.00
32	2.248	6.186	36.69	.00
33	2.249	6.256	32.37	.00
34	2.250	6.352	26.44	.00
35	2.251	6.388	24.25	.00
36	2.252	6.455	20.11	.00
37	2.253	6.526	15.76	.00
38	2.254	6.546	14.52	.00
39	2.255	6.616	10.21	.00
40	2.258	6.666	7.16	.00
41	2.259	6.714	4.19	.00
42	2.261	6.762	1.23	.00
43	2.263	6.805	-1.43	.00
44	2.264	6.840	-3.60	.00
45	2.265	6.922	-8.59	.00
46	2.266	6.955	-10.66	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

47	2.267	6.984	-12.44	.00
48	2.268	7.031	-15.32	.00
49	2.269	7.066	-17.51	.00
50	2.270	7.102	-19.72	.00
51	2.273	7.107	-19.98	.00
52	2.275	7.130	-21.41	.00
53	2.279	7.188	-25.01	.00
54	2.285	7.254	-29.02	.00
55	2.298	7.344	-34.59	.00
56	2.310	7.439	-40.44	.00
57	2.314	7.617	-51.37	.00
58	2.315	7.737	-58.79	.00
59	2.316	7.852	-65.86	.00
60	2.317	7.922	-70.17	.00
61	2.318	7.996	-74.72	.00
62	2.319	8.061	-78.74	.00
63	2.320	8.076	-79.62	.00
64	2.321	8.095	-80.80	.00
65	2.323	8.154	-84.43	.00
66	2.327	8.148	-84.08	.00
67	2.331	8.215	-88.19	.00
68	2.366	8.372	-97.88	.00
69	2.393	8.822	-125.53	.00
70	2.395	9.022	-137.87	.00
71	2.396	9.130	-144.52	.00
72	2.397	9.193	-148.35	.00
73	2.398	9.230	-150.67	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

74	2.400	9.251	-151.93	.00
75	2.401	9.258	-152.39	.00
76	2.406	9.294	-154.62	.00
77	2.417	9.305	-155.24	.00
78	2.443	9.465	-165.10	.00
79	2.456	9.575	-171.89	.00
80	2.469	9.697	-179.41	.00
81	2.473	9.838	-188.09	.00
82	2.474	9.850	-188.82	.00
83	2.475	9.882	-190.79	.00
84	2.476	9.905	-192.19	.00
85	2.480	9.926	-193.50	.00
86	2.496	9.923	-193.32	.00
87	2.558	10.202	-210.49	.00
88	2.584	10.418	-223.75	.00
89	2.590	10.505	-229.09	.00
90	2.594	10.542	-231.41	.00
91	2.595	10.560	-232.48	.00
92	2.629	10.582	-233.84	.00
93	2.776	10.938	-255.76	.00
94	2.831	11.042	-262.18	.00
95	2.898	11.117	-266.78	.00
96	3.025	11.294	-277.65	.00
97	3.135	11.361	-281.77	.00
98	3.335	11.464	-288.11	.00
99	3.535	11.578	-295.11	.00
100	3.735	11.658	-300.09	.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
101   3.935  11.701 -302.72     .00

102   4.135  11.778 -307.44     .00

103   4.335  11.793 -308.36     .00

104   4.535  11.862 -312.61     .00

   104 DATA POINTS IN CURVE  1

104 DATA POINTS HAVE BEEN READ IN CORRESPONDING TO  1 TITRATION CURVES


1 SPECIAL PARAMETERS TO BE REFINED


                               CURVE     VALUE

   TOT MMOLES   proton           1     1.1189E+00

1

ITERATION   1  SIGMA=   2.52864    SUM OF SQUARES =  6.5858E+02

        PARAMETER                      OLD VALUE   REL SHIFT  NEW VALUE  REL ER

CURVE  1 TOT MMOLES proton           1.1189E+00     .0259    1.1218E100     .0


ITERATION   2  SIGMA=   2.46097    SUM OF SQUARES =  6.2381E+02


        PARAMETER                      OLD VALUE   REL SHIFT  NEW VALUE  REL ER

CURVE  1 TOT MMOLES proton           1.1218E+00    -.0053    1.1212E100     .0


ITERATION   3  SIGMA=   2.45635    SUM OF SQUARES =  6.2147E+02


        PARAMETER                      OLD VALUE   REL SHIFT  NEW VALUE  REL ER

CURVE  1 TOT MMOLES proton           1.1212E+00     .0009    1.1213E100     .0


ITERATION   4  SIGMA=   2.45622    SUM OF SQUARES =  6.2140E+02
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ER
CURVE 1 TOT MMOLES proton	1.1213E+00	-.0002	1.1213E100	.0

1 d28j9205 stob____.003

4 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 65.23

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL

SIGMA = 2.4562

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA STD DEVIATION			
BETA A CONSTANT	4.26580E 3		3.63000	0	1	1
BETA B CONSTANT	.47863E -7		-7.32000	0	1	1
BETA C CONSTANT	.12023E -3		-3.92000	1	1	1
BETA D CONSTANT	.40738E-12		-12.39000	1	1	2
BETA E CONSTANT	.17783E-13		-13.75000	0	0	1

	CURVE	INITIAL VALUE	FINAL VALUE	STD DEV
TOT MMOLES proton	1	1.11891	1.12130	.00009

REFINEMENT CONTINUES WITH WEIGHTS OBTAINED FROM THE CALCULATED TITRATION CUR

1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
ITERATION    1  SIGMA  =  2.42509     SUM OF SQUARES =   6.0575E+02


        PARAMETER                     OLD VALUE    REL SHIFT  NEW VALUE  REL ER

CURVE  1 TOT MMOLES proton          1.1213E+00     -.0006    1.1212E100     .0

1 d28j9205    atob____.003

  1 ITERATIONS

 REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

  CHI-SQUARED = 65.85

  CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL

  SIGMA =     2.4251


                    VALUE       REL STD DEV    LOG BETA STD DEVIATION


BETA A CONSTANT   4.26580E  3                3.63000              0  I  I

BETA B CONSTANT    .47863E -7               -7.32000              0  I  I

BETA C CONSTANT    .12023E -3               -3.92000              I  I  I

BETA D CONSTANT    .40738E-12              -12.39000              I  I  2

BETA E CONSTANT    .17783E-13              -13.75000              0  0  I


                            CURVE INITIAL VALUE   FINAL VALUE     STD DEV


 TOT MMOLES    proton           1       1.12130      1.12123       .00104

1 RESIDUALS PLOTS - UNITS OF SD     2.4251


 -3          -2          -1          0          1          2          3

++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++

 1 +         +           +          3 +         +          +           +
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CURVE 1

PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF zinc

```
    0                                  50                                 100
    +      +      +       +      +      +      +      +      +       +      +
   ++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
1.67 +                                                                       X
1.72 +                                                                       X
1.97 +                                                                       X
2.21 +                                                                       X
2.34 +                                                                       X
2.63 +                                                                       X
3.42 +                                                                       X
3.59 +                                                                       X
3.64 +                                                                       X
3.79 +                                                                       X
4.61 + C                                                                   X +
4.91 + C                                                                   X +
5.36 +  C                                                                 X  +
5.65 +   C                                                               X   +
5.98 +     C                                                           X     +
6.19 +       C                                                       X       +
6.35 +         C                                                   X         +
6.46 +           C                                               X           +
6.55 +             C                                           X             +
6.67 +                  C                                 *                  +
6.76 +                     C                           *                     +
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
 6.84 +                      C                       *                      +
 6.95 +                        C                   *                        +
 7.03 +                         C                *                          +
 7.10 +                           C             *                           +
 7.25 +D                                *  C                                +
 7.34 + D                          *           C                            +
 7.44 +   D                    *                 C                          +
 7.85 +     D                *                    C                         +
 8.06 +      D              *                     C                         +
 8.15 +       D            *                      C                         +
 8.15 +        D          *                      C                          +
 8.22 +           D    *                        C                           +
 8.37 + *    C                                                    D         +
 8.82 +C                                                                   D+
 9.13 +C                                                                   D+
 9.23 +C                                                                   D+
 9.30 +C                                                                   D+
 9.46 +                                                                     D
 9.84 +                                                                     D
 9.91 +                                                                     D
11.58 +                                                                     D
11.78 +                                                                     D
11.86 +                                                                     D
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CURVE 2

PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF proton

```
     0                                  50                                 100
     +      +      +      +      +      +       +      +      +      +      +
   ++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
1.67 +   A                                                                X  +
1.71 +   A                                                                X  +
1.80 +    A                                                              X   +
1.84 +     A                                                            X    +
1.90 +      A                                                          X     +
2.06 +        A                                                      X       +
2.21 +          A                                                  X         +
2.34 +               A                                        *              +
2.63 +                         A                    *                        +
2.97 +                             *            A                            +
3.26 +                     *                            A                    +
3.42 +                   *                                A                  +
3.47 +                  *                                  A                 +
3.53 +                 *                                    A                +
3.70 +                *                                      A               +
4.61 +                 *                                                     A
4.91 +                                                               X       A
5.65 +                                                      C                B
5.82 +                                         C                B            +
6.11 +                                 C               B                     +
6.19 +                               C               B                       +
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
6.35 +                            C               B                         +
6.53 +                          C                B                          +
6.67 +                        C                   B                         +
6.76 +D                      C                     B                        +
6.84 +D                     C                      B                        +
7.07 +D                    C                        B                       +
7.11 +D                   C                          B                      +
7.25 +D                C                                B                   +
7.34 + D             C                                   B                  +
7.44 +  D          C                                       B                +
7.62 +  D         C                                        B                +
7.92 +  D        C                                         B                +
8.15 +   D       C                                         B                +
8.15 +    D     C                                          B                +
8.22 +     D   C                                           B                +
8.37 +CE                  D                       B                         +
8.82 +           E       D                 B                                +
9.02 +            E      D                B                                 +
9.13 +             E     D                B                                 +
9.25 +              E   D                B                                  +
9.26 +              E   D                B                                  +
9.29 +                ED               B                                    +
9.30 +                D  E           B                                      +
9.46 +              D           EB                                          +
9.58 +             D           B  E                                         +
9.70 +            D           B      E                                      +
9.93 +            D          B        E                                     +
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
 9.92 +            D         B             E                                  +
10.20 +          D       B                        E                           +
10.50 +         D      B                            E                         +
10.58 +        D      B                                E                      +
10.94 +      D    B                                           E               +
11.04 +     D    B                                             E              +
11.26 +   D  B                                                      E         +
11.58 + D B                                                            E      +
11.78 + DB                                                               E    +
11.79 +D B                                                                E   +
11.86 +DB                                                                 E   +
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. คณะอนุกรรมการปรับปรุงหลักสูตรวิทยาศาตร์สาขาเคมี เคมีเล่ม 2 หน้า 209 สำนักพิมพ์อักษรเจริญทัศน์ พ.ศ. 2534

2. ชุติมา เลิศชวนะกุล เคมีวิเคราะห์ 1 พิมพ์ครั้งที่ 3 หน้า 16 สำนักพิมพ์ฝ่ายตำราและอุปกรณ์การศึกษามหาวิทยาลัยรามคำแหง พ.ศ. 2526

3. ตริตาภรณ์ ชูศรี เคมีอนินทรีย์เชิงชีวภาพ หน้า 25-448 สำนักพิมพ์วิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ. 2533

4. ธวัชชัย ศรีวิบูลย์ เคมีวิเคราะห์ 2 หน้า 21-59 สำนักพิมพ์ฝ่ายตำราและอุปกรณ์การศึกษามหาวิทยาลัยรามคำแหง พ.ศ. 2529

5. Appelton, D.W., Kruck, P.A. and Sarkar, B."A Comparative Study of Zn(II) and Co(II) Binding to Glycyl-L-Tyrosine, a Pseudosubstrate for Carboxypeptidase A" J.Inorg. Bio-chem. 10 (1979): 1-18.

6. Cookson, R.F. " The Determination of Acidity Constants" Chem. Rev. 74(1), (1974):5-28.

7. Brookes, G. and Pettit, L.D. J.Chem. Soc.,Dalton Trans., (1975): 2106.

8. Cole, A., Furniral and Huang, Z.X. "Computer Simulation Models for the Low-molecular-weight Complex Distribution of Cd(II) and Ni(II) in Human Blood Plasma" Inorganica Chemica Acta. 108 (1985): 165-171.

9. Cotton, F.A. and Wilkinson, G. Advanced Inorganic Chemistry 5th Edition PP 99 John Wiley and Sons, 1988.

10. Kaneda, a> and Martell, A.E. J. Coord. Chem. , 4 (1975) :137.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. Kim, M.K. and Martell, A.E. "Copper(II) Complexs of Glycylglycine" Biochemistry 3(8). (1964):169-1174.

12. Kittle, W.S., Rode, B.M. Inor. Chim. Acta 55 (1981):21.

13. Gergely, A. and Sorago, I. "Log β, ΔH and ΔS Values of Mixed Complexes of Cu(II) with Histidine and some Aliphatic Amino Acids" J Inorg Nucl Chem. 35 (1973): 4355-4365.

14. Glusker, J.P. "Structural Aspects of Metal Liganding" Advances in Protein Chemistry. 49 (1991): 1-7.

15. Hefford, J.W. and Pettit, L.D. "Potentiometric and Spectrophotometric Study of the Co-ordination Compounds Formed between Cu(II) and Dipeptides Containing Tyrosine" J.Chem. Soc., Dalton Trans., (1980): 1331-1335.

16. Kim, M.K. and Martell, A.E. "Cu(II) Complexes of Glycylglycine" Biochemistry. 3(8) (1964): 1169-1174.

17. Kiss, T. and Szucs, Z. "Studies on Transiton-Metal Peptide Complexes" J. Chem. Soc.,Dalto Trans., (1986): 1443-2447.

18. Kroneck, M.H, Vortisch, V. and Hemmerich, P. "Model Studies on the Coordination of Copper in Biological Systems" J. Biochem 109 (1980): 603-612.

19. Lindendaum, A. "A Survey of Naturally Occuring Chelating Ligands" Advances in Experimental Medicines and Biology. (1972): 67-76.

20. Rabin, B.R. Trans Faraday Soc., 52 (1956): 1130.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

21. Reiss, A.P., Norseth, T. and Aaseth, J. Ni Toxicology. PP 91-93 Institute of Occupational Health, 1980.

22. Yokoi, H. and Hanake, A. "Dimer Formation of Copper(II) Peptide Complexes in Aqueous Solution on Studied by ESR" J. Chem. Soc.,Japan. (1983): 1319-1322.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้