

## บทที่ 2

### วัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง

#### 2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 2.1.1 XRF spectrometer model PW 2400, Philips
- 2.1.2 FT-IR spectrometer, model 783, Perkin - Elmer
- 2.1.3 FT-NMR spectrometer 500 MHz, model UNITY INOVA, Varian
- 2.1.4 X-ray diffractometer, model SMART APEX CCD, Bruker
- 2.1.5 CHNS-O Analyzer, model Flash 112 Series EA, Thermo finningan
- 2.1.6 Capillary melting point , Unimelt 0 - 360°C, Thomas Hoover
- 2.1.7 Hot plate stirrer พร้อม magnetic bar
- 2.1.8 Thermometer, Gallenkamp, England, 0-100 °C
- 2.1.9 กล้องจุลทรรศน์ Bin Steriom VT II, Olympus
- 2.1.10 เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง model PB 3002, METTLER TOLEDO
- 2.1.11 หลอดคาปิลลารี ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.4 - 0.5 มิลลิเมตร
- 2.1.12 คินน้ำมัน
- 2.1.13 กาวติดผลึก

#### 2.2 สารเคมี

- 2.2.1 คอปเปอร์(I)คลอไรด์, CuCl, L.R. grade (Fluka Chemical, Buchs, Switzerland)
- 2.2.2 คอปเปอร์(I)โบรไมด์, CuBr, L.R. grad (Fluka Chemical, Buchs, Switzerland)
- 2.2.3 คอปเปอร์(I)ไอโอไดด์, CuI, L.R. grade (Aldrich Chemical Company, Inc)
- 2.2.4 เอธิลีนไซโอยูเรีย, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, Purm (Fluka Chemical, Buchs, Switzerland)
- 2.2.5 ไตรฟีนิลฟอสฟีน, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>P, Purm (Fluka Chemical, Buchs, Switzerland)
- 2.2.6 เอทานอล, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, A.R. grade (Lab – Scan Analytical Science)
- 2.2.7 อะซิโตไนไตรด์, CH<sub>3</sub>CN, A.R. grade (Lab – Scan Analytical Science)
- 2.2.8 เอทิลอะซิเตต, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, A.R. grade (Lab – Scan Analytical Science)

## 2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) เฮไลด์ กับลิแกนด์เอธิลีน ไธโอยูเรียและลิแกนด์ ไตรฟีนิลฟอสฟิน เริ่มต้นจากการนำลิแกนด์เอธิลีน ไธโอยูเรีย และลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟินทำปฏิกิริยากับเกลือของคอปเปอร์(I)เฮไลด์ จากนั้นทำการปรับปรุงสถานะให้ได้สถานะที่เหมาะสม โดยเริ่มต้นจากการปรับอัตราส่วนโมลของสารที่ทำปฏิกิริยากัน ตัวทำละลายที่ใช้ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการ reflux จนกระทั่งได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว สามารถนำมาศึกษาคุณลักษณะโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึก โดยมีขั้นตอนในการเตรียมผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนดังรายละเอียดต่อไปนี้

### 2.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(PPh_3)_2(etu)Cl]$

สัดส่วนโมลของ  $CuCl : PPh_3 : etu$  เท่ากับ  $1 : 1 : 1$

ละลาย  $PPh_3$  0.26 กรัม (1 มิลลิโมล) ในตัวทำละลายผสมระหว่าง ethanol กับ ethylacetate ในอัตราส่วน 1:1 ปริมาตร 40 มิลลิลิตร คนตลอดเวลาจนละลายหมด จะได้สารละลายใส ไม่มีสี จากนั้นเติม  $CuCl$  0.10 กรัม (1 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย  $PPh_3$  จะได้สารละลายสีเขียวอ่อน นำสารละลายไปทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิประมาณ  $75\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารละลายขุ่นสีเขียว เติม  $etu$  0.10 กรัม (1 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย สีของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง ทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สารละลายขุ่นสีเขียว มีตะกอนเล็กน้อย นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) ใส ไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกรูปเหลี่ยม ไม่มีสีเกิดขึ้นกรองแยกผลึกออกมาด้วยวิธีลดความดัน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $184-186\text{ }^{\circ}C$

### 2.3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(PPh_3)_2(etu)Br]$

สัดส่วนโมลของ  $CuBr : PPh_3 : etu$  เท่ากับ  $1 : 1.5 : 1.5$

ละลาย  $PPh_3$  0.26 กรัม (1 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย ethanol ปริมาตร 30 มิลลิลิตร คนตลอดเวลาจนละลายหมด จะได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเติม  $CuBr$  0.10 กรัม (0.7 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย  $PPh_3$  จะได้สารละลายใส นำสารละลายไปทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิประมาณ  $75\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้สารละลายขุ่นมีตะกอนสีขาวเกิดขึ้น เติม  $etu$  0.10 กรัม (1 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย ได้สารละลายใสไม่มีสี ทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้สารละลายขุ่นเป็นตะกอนสีขาว นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) ใสไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกรูปเหลี่ยม ไม่มีสีเกิดขึ้น กรองแยกผลึกออกมาด้วยวิธีลดความดัน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $179-181\text{ }^{\circ}C$

### 2.3.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(PPh_3)_2(etu)I]$

สัดส่วนโมลของ  $CuI : PPh_3 : etu$  เท่ากับ  $1 : 2 : 2.5$

ละลาย  $PPh_3$  0.26 กรัม (1 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย acetonitrile ปริมาตร 30 มิลลิลิตรคนตลอดเวลาจนละลายหมดจะได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเติม  $CuI$  0.10 กรัม (0.5 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย  $PPh_3$  ได้สารละลายสีขาวขุ่น นำสารละลายไปทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิประมาณ  $75\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้สารละลายใสไม่มีสี เติม  $etu$  0.15 กรัม (1.5 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย ได้สารละลายสีขาวขุ่น ทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้สารละลายใสไม่มีสี นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) ใสไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกรูปเหลี่ยมไม่มีสีเกิดขึ้น กรองแยกผลึกออกมาด้วยวิธีลดความดัน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $205-207\text{ }^{\circ}C$

## 2.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

2.4.1. ลักษณะผลึกและสีของผลึก สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า

2.4.2. การละลาย โดยละลายสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ จากนั้นสังเกตการเปลี่ยนแปลง ความสามารถในการละลายและสีของสารละลายที่ได้

2.4.3. จุดหลอมเหลว นำไปวัดด้วยเครื่อง capillary melting point

## 2.5 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญทั้งในลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้ KBr discs การศึกษาครั้งนี้ได้ใช้เครื่อง Infrared Spectrophotometer, Perkin-Elmer 783 ของภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

## 2.6 การวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

การศึกษานี้ได้ใช้เครื่อง CHN-O Analyzer, CE Flash 1112 Series EA ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เพื่อตรวจสอบหาธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน ได้แก่ธาตุคาร์บอน(C), ไฮโดรเจน(H), ซัลเฟอร์(S) และไนโตรเจน(N)

## 2.7 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพหาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF

การศึกษาค้างนี้ได้ใช้เครื่อง X-ray fluorescence, Phillips PW 2400 spectrometer ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โดยนำผลึกที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบว่าผลึกที่ได้เป็นผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งจะให้สเปกตรัมของธาตุ คอปเปอร์ (Cu), ฟอสฟอรัส (P), ซัลเฟอร์ (S), และเฮไลด์ (Cl, Br, หรือ I)

## 2.8 การศึกษา $^1\text{H}$ NMR และ $^{13}\text{C}$ NMR

การศึกษาค้างนี้ได้ใช้เครื่อง FT-NMR spectrometer 500 MHz, model UNITY INOVA, Varian ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ของ  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมและ  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์อิสระเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน ศึกษาโดยใช้ตัวทำละลาย dimethylsulfoxide- $d_6$  (DMSO- $d_6$ )

## 2.9 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยการเก็บบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์และหาโครงสร้างด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ SHELXTL NT version 6.12 ในการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีทางรังสีเอกซ์ จะประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ ดังต่อไปนี้

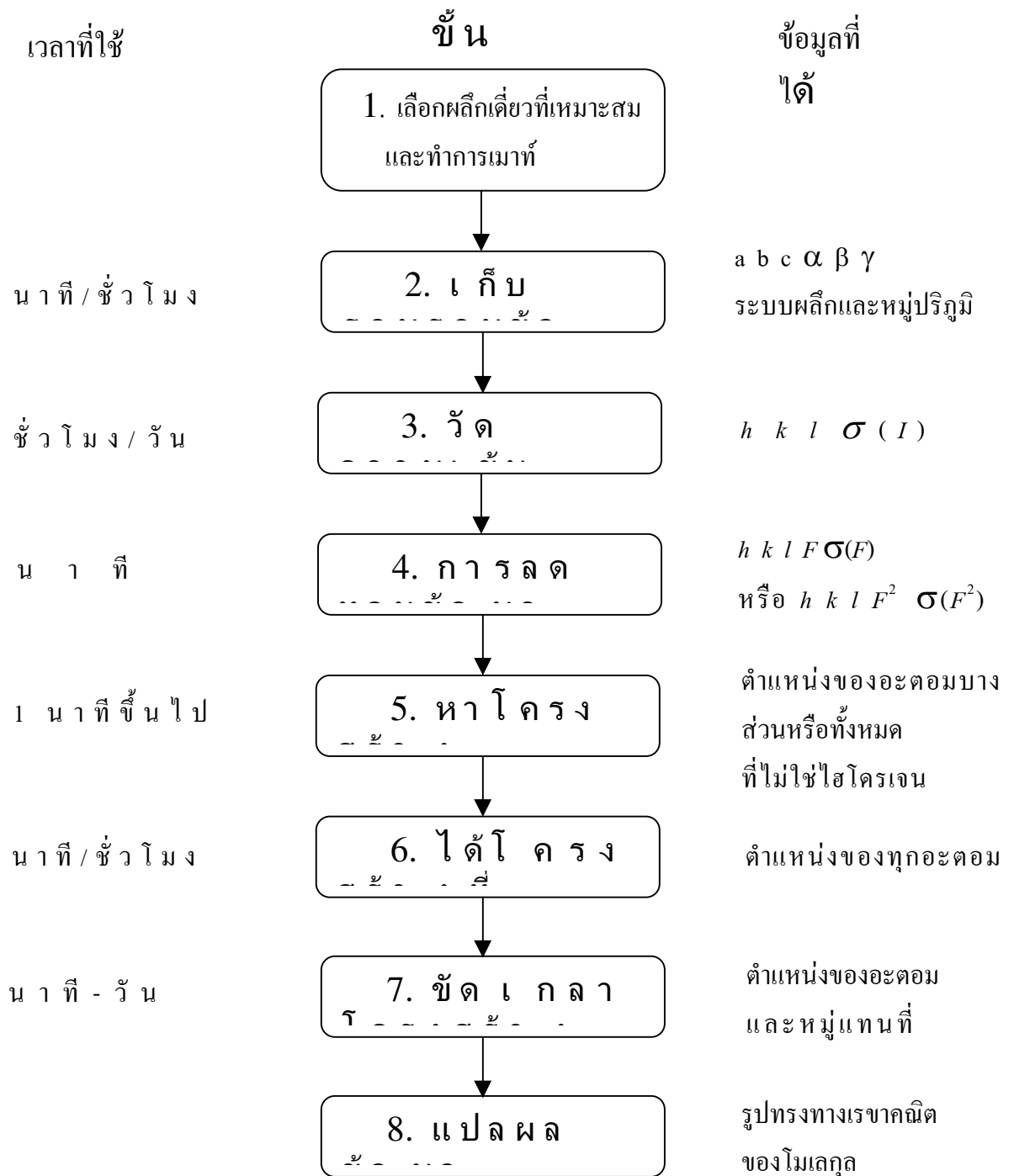
ก) การเลือกผลึกและการเม้าท์ผลึก

ข) การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลดิฟแฟรคชัน ข้อมูลที่ได้มีทั้งตำแหน่งและความเข้มของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากผลึก

ค) การศึกษาเพื่อหาโครงสร้างอย่างคร่าวๆ แล้วใช้โครงสร้างที่ได้นี้คำนวณหาความเข้มของการสะท้อนของรังสีเอกซ์เพื่อเปรียบเทียบกับความเข้มที่วัดได้จากการทดลองในขั้นแรก เมื่อความเข้มที่คำนวณได้สอดคล้องกับความเข้มที่วัดได้ ก็อาจได้โครงสร้างคร่าวๆซึ่งจะต้องทำให้มีความถูกต้องมากขึ้น

ง) การกระทำทำให้โครงสร้างมีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น (refinement) เป็นขั้นตอนของการขัดเกลาโครงสร้างหรือปรับปรุงโครงสร้างให้มีความถูกต้องมากที่สุด

โดยในการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีทางรังสีเอกซ์มีขั้นตอนดังรูปแสดง



รูปที่ 2.1 แผนผังขั้นตอนในการศึกษาโครงสร้างผลึก

### 2.9.1 การเลือกผลึก

การเลือกผลึกเป็นขั้นตอนที่สำคัญมาก เพราะข้อมูลดิฟแฟรคชันที่ได้จะขึ้นอยู่กับคุณภาพของผลึก ถ้าเลือกผลึกได้ดีข้อมูลดิฟแฟรคชันก็จะดีสามารถที่จะหาหน่วยเซลล์ได้ โดยในการเลือกผลึกสามารถตรวจสอบลักษณะต่างๆของผลึกที่ใช้สำหรับการถ่ายภาพเอกซเรย์ ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบ 2 ตา (binocular microscope) และถ้าเป็นผลึกสารพวกสารประกอบอินทรีย์ (organic compound) ชนิดที่แสงสามารถทะลุผ่านได้ก็อาจใช้แสงโพลาไรซ์ (polarized light) ตรวจสอบก่อนว่าผลึกน่าจะเป็นผลึกเดี่ยวจริงหรือไม่ และผลึกที่เหมาะสมควรมีลักษณะดังนี้

#### 2.9.1.1 ต้องเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal)

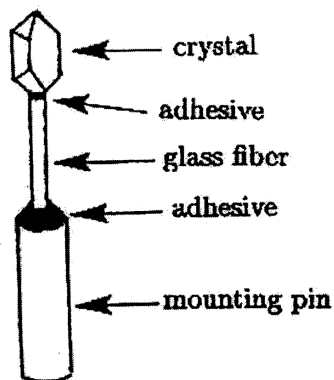
คือ ผลึกจะต้องมีโครงสร้างภายในของโมเลกุลหรืออออนหรืออะตอมที่จัดตัวอย่างเป็นระเบียบ ไม่เป็นผลึกแฝด (twinned crystal) เช่นไม่มีรอยแตกร้าว หรือเป็นผลึกบกพร่อง (deformed crystal)

#### 2.9.1.2 มีขนาดและรูปร่างที่พอเหมาะ

คือ ขนาดของผลึกเมื่อวางอยู่ในลำรังสีเอกซ์ ทุกส่วนของผลึกควรจะถูกความเข้มของรังสีเอกซ์เท่ากันตลอด ผลึกที่เหมาะสมควรมีขนาด 0.1 – 0.4 มิลลิเมตร

### 2.9.2 การเฝ้าท์ผลึก

การเฝ้าท์ผลึก คือ การทำให้ผลึกอยู่กับที่ เพื่อให้สามารถปรับผลึกให้อยู่ในแนวเส้นตรง และอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลางของกล้องถ่ายภาพเอกซเรย์ได้ง่ายขึ้น เพื่อที่จะเก็บข้อมูลดิฟแฟรคชัน โดยมีวิธีการคือ นำผลึกที่เลือกไว้ไปติดกับปลายข้างหนึ่งของใยแก้ว (fiber glass) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าผลึกเล็กน้อยโดยใช้กาวติด กาวที่ใช้ต้องไม่ละลายผลึก โดยใยแก้วที่ใช้จะมีความยาวโดยประมาณ 1 เซนติเมตร และติดไว้บนหมุดทองเหลือง (brass pin) ที่มีความยาวประมาณ 10-15 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.2



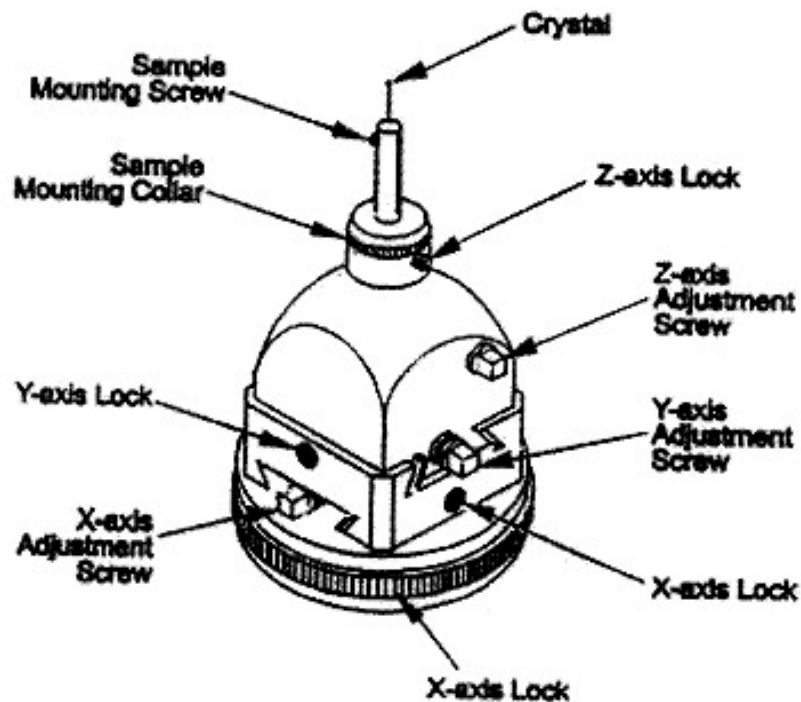
รูปที่ 2.2 การเฝ้าท์ผลึก

สำหรับการติดผลึกนั้นขึ้นอยู่กับรูปร่างของผลึกและแกนของผลึกที่ต้องการจะติด การติดจะกระทำโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบ 2 ตา เช่นถ้าผลึกเป็นแบบรูปเข็ม (needle) เรามักจะติดไปตามแกนเข็ม (needle axis) ซึ่งแกนดังกล่าวนี้จะใช้เป็นแกนหมุนของผลึกต่อไป ถ้าเป็นพวกผลึกที่มีหลายๆ หน้า (polygon) มักจะติดไปตามหน้าที่ยาวที่สุดเป็นต้น

การติดผลึกนั้นกระทำได้โดยเริ่มจากการวางผลึกที่เลือกเอาไว้ลงบนแผ่นสไลด์ที่วางอยู่บนแท่นเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ที่ปรับโฟกัสจนเห็นผลึกที่ชัดเจน จากนั้นก็ตะปาดของไขแก้วที่เตรียมไว้กับกาว (adhesive) แล้วนำไปตะกပ်ผลึกโดยให้แกนของไขแก้วมีทิศทางไปกับแกนของผลึกที่ต้องการจะติด จากนั้นก็ปรับผลึกให้อยู่ในทิศที่ต้องการโดยใช้ปลายเข็ม และเมื่อกาวแห้งผลึกก็จะติดแน่นกับไขแก้ว

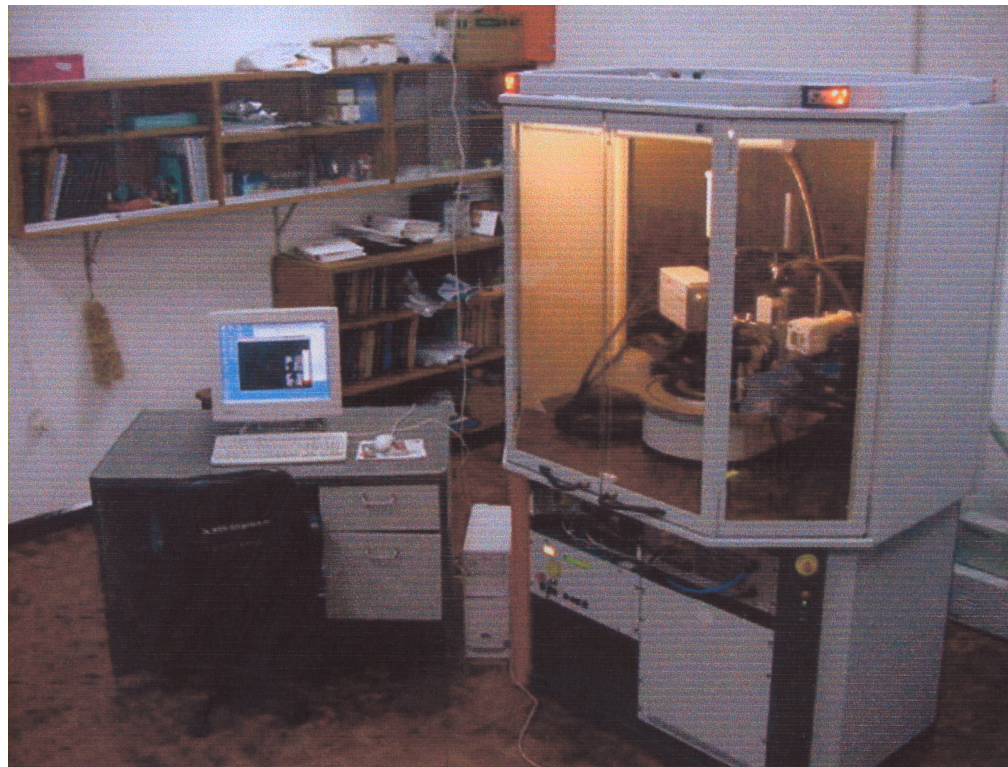
### 2.9.3 การเก็บรวบรวมข้อมูล

นำผลึกที่เม้าท์แล้วไปติดกับหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) ที่ตรงปลาย ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 หัวโกนิโอมิเตอร์

โดยใช้สกรูยึดไว้ การวางผลึก ให้ผลึกด้านที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดหันไปยังด้านที่รังสีตกกระทบ ปรับผลึก (aligned) ในแนวตั้ง (vertical) และแนวนอน (horizontal) ให้เหมาะสม โดยการปรับที่สกรู X, Y และ Z จากนั้นนำไปเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (รูปที่ 2.4) โดยใช้รังสีเอกซ์จาก  $K\alpha$  ของโมลิบดีนัม ซึ่งมีความยาวคลื่น  $0.71073 \text{ \AA}$



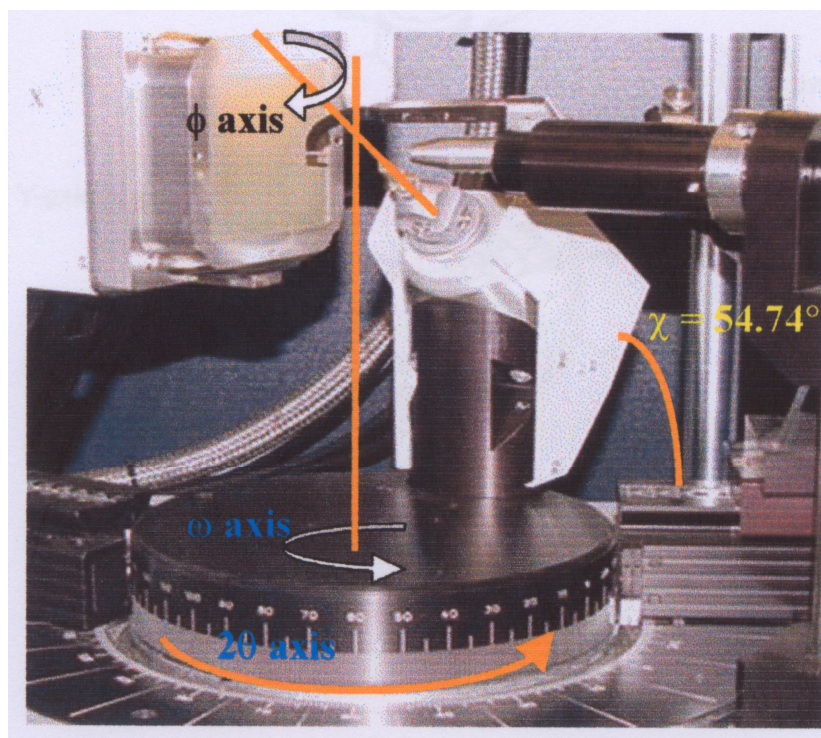
รูปที่ 2.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ รุ่น SMART APEX

โดยเริ่มจากการนำผลึกที่เม้าท์แล้วมาติดตั้งที่หัวโกนิโอมิเตอร์ ปรับตำแหน่งผลึกให้เหมาะสม โดยข้อมูลดิฟแฟรคชันที่ต้องการคือตำแหน่งและความเข้มของของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาในทิศทางต่างๆ กัน ในการวัดความเข้มรีเฟรคชันจะใช้วิธี rotation ซึ่งควบคุมการหมุนของผลึกและตัวตรวจวัด (detector) ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เมื่อฉายรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น  $0.7107 \text{ \AA}$  ( $Mo - K\alpha$ ) ไปยังผลึกจะเกิดรังสีสะท้อนอันเนื่องมาจากอะตอมในผลึกผ่านไปยังตัวตรวจวัด ขณะที่ฉายรังสี ตัวตรวจวัดจะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม  $0 - 28^\circ$  เพื่อบันทึกค่าความเข้มของรีเฟรคชัน โดยในทางปฏิบัติจะเก็บข้อมูลของแลตทิซในระนาบส่วนกลับ (reciprocal lattice plane) ในขณะที่ผลึกหมุนไป 3 แกนที่เป็นอิสระต่อกันและอยู่ในแนวรังสีเอกซ์ ด้วยมุม  $\omega$ ,  $\phi$  และ  $\chi$  (รูปที่ 2.5) ข้อมูลที่ได้จะเป็นข้อมูลจาก 3 มิติ ถูกบันทึกไว้เป็นเฟรม ๆ (frame) โดยจากตำแหน่งของรีเฟรคชันที่หาออกมาได้ชุดหนึ่ง



จะถูกนำมาใช้ในการสร้างหน่วยเซลล์ (unit cell) ในระบบที่เหมาะสม ซึ่งจะได้ข้อมูลเบื้องต้นของผลึก เช่น ความยาวด้านทั้งสาม ( $a, b, c$ ), มุมระหว่างด้านทั้งสาม ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), ระบบผลึก และปริมาตรของหน่วยเซลล์

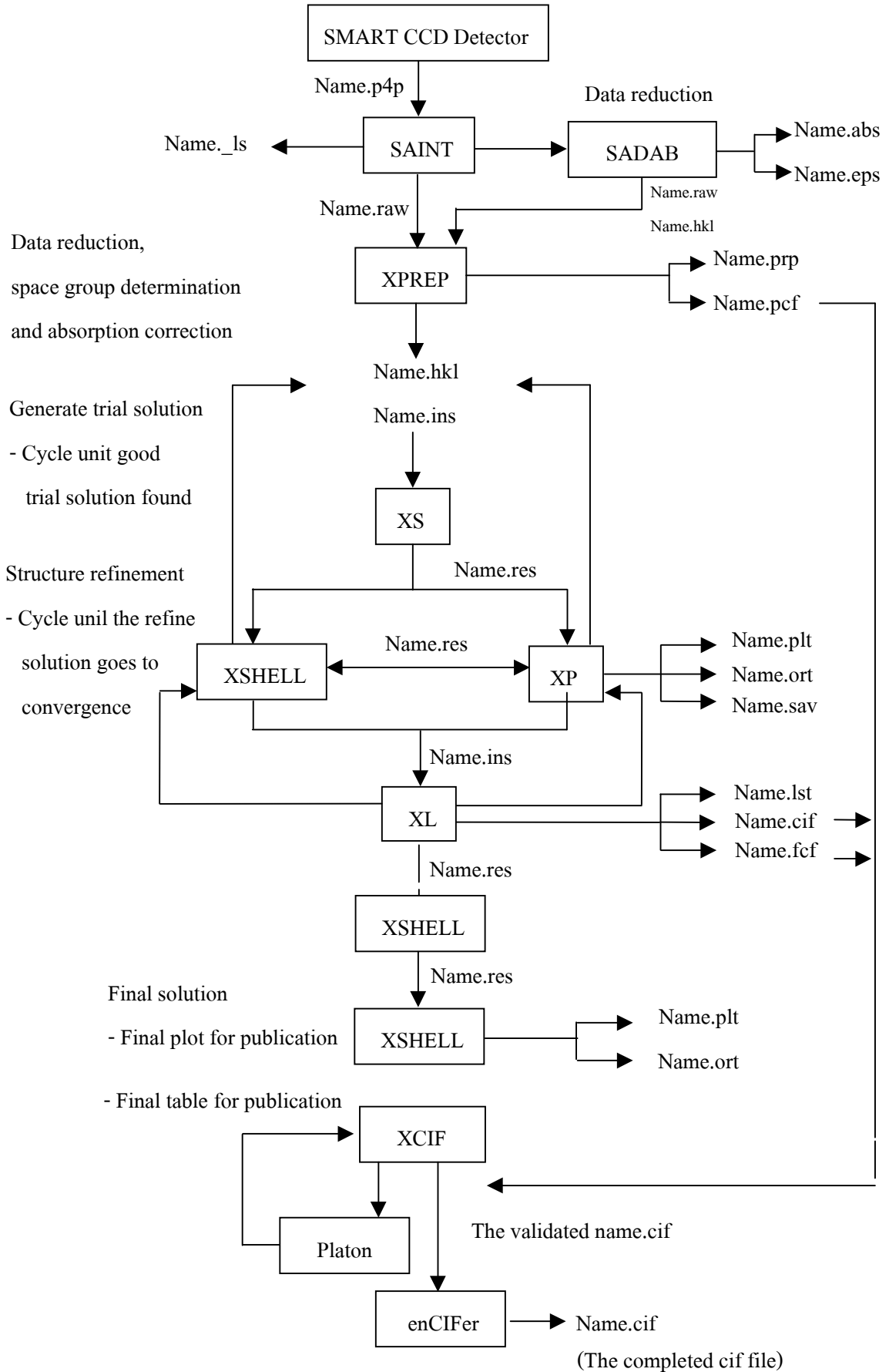
จากข้อมูลการเลี้ยวเบนเบื้องต้น ตรวจสอบระบบผลึกและเซลล์พารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ที่ได้ เมื่อพิจารณาแล้วหน่วยเซลล์สอดคล้องกับโครงสร้างที่จะหา ก็จะทำการเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนทั้งหมด จากนั้นจึงนำข้อมูลความเข้มพร้อมตำแหน่งที่ได้ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกต่อไป



รูปที่ 2.5 แกนหมุนทั้ง 4 ของเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์

#### 2.9.5 การหาโครงสร้างโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ SHELXTL NT version 6.12

สามารถทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้อจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกมาคำนวณโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป SHELXTL NT version 6.12 โดยมีขั้นตอนแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนผังการหาโครงสร้างโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ SHELXTL NT version 6.12