



การสังเคราะห์ ศึกษาโครงสร้างและศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  
รูทีเนียมกับลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethyl aminophenylazo)pyridine สำหรับ  
การประยุกต์ใช้ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม  
**Synthesis, Characterization and Photo-Physical Properties of Ruthenium  
Complexes with 2-(4'-*N,N*- diethylaminophenylazo)pyridine  
for Dye Sensitized Solar Cell Application**

สุธีรัตน์ อยู่เป็นสุข

Suthirat Yoopensuk

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Science in Chemical Studies  
Prince of Songkla University**

2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์                      การสังเคราะห์    ศึกษาโครงสร้างและศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของ  
 สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมกับลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylamino  
 phenylazo)pyridine สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์  
 แบบสีย้อม

ผู้เขียน                                      นางสาวสุรรัตน์ อยู่เป็นสุข

สาขาวิชา                                    เคมีศึกษา

| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | คณะกรรมการสอบ   |
|---------------------------------|---|
| .....<br>(ดร.นรารักษ์ หลีสกุล)  | .....ประธานกรรมการ<br>(ผศ.ดร.บุษนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย) |
|                                 | .....กรรมการ<br>(ดร.นรารักษ์ หลีสกุล)                 |
|                                 | .....กรรมการ<br>(ผศ.ดร.ขนิษฐา หาญสูงเนิน)             |
|                                 | .....กรรมการ<br>(ดร.วัลย์ลักษณ์ พิษนั้ไพบูลย์)        |

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น  
 ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา

.....  
 (ศาสตราจารย์ ดร.ธีรพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้เป็นผลมาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และขอขอบคุณผู้ที่มีส่วน  
เกี่ยวข้องทุกท่านไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ลงชื่อ.....

(ดร.นรรักษ์ หลีสกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ.....

(นางสาวสุธีรัตน์ อยู่เป็นสุข)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวสุธีรัตน์ อยู่เป็นสุข)

นักศึกษา

|                 |  |
|-----------------|--|
| ชื่อวิทยานิพนธ์ | การสังเคราะห์ ศึกษาโครงสร้างและศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมกับลิแกนด์ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylamino phenylazo)pyridine สำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม |
| ผู้เขียน        | นางสาวสุรรัตน์ อยู่เป็นสุข   |
| สาขาวิชา        | เคมีศึกษา  |
| ปีการศึกษา      | 2555   |

### บทคัดย่อ

สารประกอบ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่าง 2-aminopyridine กับ *N,N*-diethyl-1,4-nitrosoaniline นำมาใช้เป็นลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(deazpy)(dc bpyH_2)(NCS)_2]$  เมื่อ  $dc bpyH_2$  คือ 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบชนิดนี้ด้วยเทคนิค  $^1H$  NMR FTIR และ single crystal XRD พบว่าโครงสร้างของลิแกนด์ deazpy เป็นแบบทรานส์ (*trans*) ระหว่างไนโตรเจนอะตอมของวงพิริดีนกับไนโตรเจนอะตอมของพันธะเอโซ ศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของ deazpy ด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง การเปล่งแสง และการหาช่วงชีวิตของการเปล่งแสง พบว่า deazpy สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตไอโซเมอไรเซชัน (photoisomerization) โดยในสภาวะกระตุ้น โครงสร้างแบบทรานส์เปลี่ยนไปเป็นแบบซิส ซึ่งโครงสร้างสารที่เกิดขึ้นที่สภาวะกระตุ้นนั้นมีคุณสมบัติในการเปล่งแสงเหลือแสงที่อุณหภูมิห้อง ลิแกนด์ deazpy ที่สังเคราะห์ได้มีวัตถุประสงค์ในการนำมาใช้เป็นลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(deazpy)(dc bpyH_2)(NCS)_2]$  โดยมุ่งเน้นให้เป็นส่วนที่ช่วยพัฒนาการดูดกลืนแสงในช่วงพลังงานต่ำ เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของ  $[Ru(dc bpyH_2)(NCS)_2]$  (N3) ซึ่งมีแนวโน้มในการนำมาใช้เป็นสีย้อมทางการค้าในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม (DSSC) โดยสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(deazpy)(dc bpyH_2)(NCS)_2]$  สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่าง  $[Ru(deazpy)(p\text{-cymene})Cl]Cl$  กับลิแกนด์  $dc bpyH_2$  4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine โดยสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(deazpy)(p\text{-cymene})Cl]Cl$  เป็นสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง  $Ru\text{-}p\text{-cymene}$  กับลิแกนด์ deazpy ศึกษาโครงสร้างของ  $[Ru(deazpy)(p\text{-cymene})Cl]Cl$  ด้วยเทคนิค 1D 2D NMR FTIR ES-MS และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H และ N พบว่าสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างสอดคล้องกับโครงสร้างตามที่ต้องการและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยใช้เทคนิคไซคลิก โวลแทมเมตรี

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Thesis Title</b>  | Synthesis, characterization and photo-physical properties of ruthenium complexes with 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)pyridine for dye sensitized solar cell application |
| <b>Author</b>        | Miss Suthirat Yoopensuk   |
| <b>Major Program</b> | Chemical Studies  |
| <b>Academic Year</b> | 2012  |

### Abstract

The compound 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) was prepared from the reaction between 2-aminopyridine and *N,N*-diethyl-1,4-nitrosoaniline. This compound is a ligand in [Ru(deazpy)(dcbpyH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] complex where dcbpyH<sub>2</sub> is 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine. The resulting ligand was characterized by <sup>1</sup>H NMR, FTIR and single crystal X-ray diffraction. It has been found that the X-ray structure of deazpy indicates a *trans* configuration between N(pyridine) and N(azo). The photophysical properties were investigated by UV-Vis absorption luminescence. The photo-isomerization leads the *trans*-isomer to be *cis* configuration in the excited state. The *cis* orientation makes deazpy to be an emissive of yellowish orange fluorescence at room temperature. The deazpy compound is used as a ligand in [Ru(deazpy)(dcbpyH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] complex which has been aimed to develop the absorption of the complex at low energy of electromagnetic irradiation in comparison with a commercial dye like N3 in dye sensitized solar cells (DSSC) framework. The [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl was synthesized from the reaction between the synthesized precursor of [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl and deazpy ligand. The structures of synthesized complexes were characterized by 1D, 2D NMR, FTIR, ES-MS, and elemental (C, H and N) analysis. It has been observed that the structure of the synthesized [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl precursor is as expected. The electrochemical property was investigated by cyclic voltammetry technique.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เพราะได้รับความกรุณาจากบุคคลหลายท่าน และจากหลายหน่วยงาน ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ดร. นรารักษ์ หลีสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ได้กรุณาให้ความรู้ ให้คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางอันเป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ ตรวจสอบและแก้ไขวิทยานิพนธ์จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ยุทธนา ดันติรุ่งโรจน์ชัย อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และสำหรับคำแนะนำในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้มีความถูกต้องและสมบูรณ์ นอกจากนี้ขอขอบคุณอาจารย์สำหรับการทำเคมีคำนวณที่ใช้เป็นส่วนหนึ่งในการอธิบายการทำวิทยานิพนธ์

นางสาวพรทิพย์ ทองยิ่ง สังกัดคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร เป็นผู้ร่วมทำข้อมูลทางด้านเคมีคำนวณ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ชนิษฐา หาญสูงเนิน ดร.วัลย์ลักษณ์ พิชนไพบูลย์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางอันเป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.เชวง ภควัตชัย และ ดร.เสาวนิต ทรายทอง สำหรับข้อมูลผล single crystal XRD และให้ความรู้ที่เป็นประโยชน์ในการรายงานผล

ขอขอบพระคุณ ดร.สุดา จักรทอง ที่ให้คำปรึกษาในการวิเคราะห์ผลการทดลองที่เป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.วินิช พรอมอารักษ์ ผศ.ดร.ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข คุณพงศธร ทองกระสี คุณสมภพ มรดา มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สำหรับข้อมูลการวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) สำหรับทุนสนับสนุนการศึกษาและทุนอุดหนุนการวิจัยเป็นเวลาสองปี

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี ที่ให้สถานที่ อุปกรณ์ และสารเคมีในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกคนที่คอยช่วยเหลือ และให้คำแนะนำทางด้านเอกสารต่างๆ

ขอขอบพระคุณ พี่ๆ น้องๆ ห้องแลบ Ch 214 ทุกคนที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำเป็นที่ปรึกษา และคอยเป็นกำลังใจให้ตลอดมา

สุดท้ายนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ คุณพ่อสุริรัฐ คุณแม่ถาวร อยู่เป็นสุข และครอบครัว สำหรับกำลังใจที่ดี และให้การสนับสนุนการศึกษา รวมทั้งให้คำปรึกษาในทุกๆ เรื่องด้วยดีเสมอมา จนจบการศึกษา

สุริรัตน์ อยู่เป็นสุข



## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| สารบัญตาราง   | (11) |
| สารบัญรูป   | (14) |
| สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ   | (20) |
| <b>บทที่ 1 บทนำ</b>   |      |
| 1.1    บทนำ   | 1    |
| 1.2    การตรวจเอกสาร  | 12   |
| 1.3    วัตถุประสงค์   | 24   |
| <b>บทที่ 2 วิธีการวิจัย</b>   |      |
| 2.1    สารเคมีและเครื่องมือในการวิจัย   | 25   |
| 2.2    การเตรียมลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน                                   | 26   |
| 2.3    การยืนยันยืนยัน โครงสร้างของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน                | 28   |
| 2.4    การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง   | 29   |
| 2.5    การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี                 | 32   |
| 2.6    การทำเคมีคำนวณ   | 35   |
| 2.7    การวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า           | 35   |
| <b>บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>                                 |      |
| 3.1    การสังเคราะห์ลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) |      |
| 3.1.1    การสังเคราะห์ลิแกนด์ deazpy  | 36   |
| 3.1.2    การยืนยัน โครงสร้างลิแกนด์ deazpy                                    | 38   |
| 3.1.3    ศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง  | 49   |
| 3.1.4    ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของลิแกนด์ deazpy ด้วยเทคนิค<br>ไซคลิกโวลแทมเมตรี  | 60   |

## สารบัญ (ต่อ)

|   | หน้า |
|---|------|
| 3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl  |      |
| 3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl  | 64   |
| 3.2.2 การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl   | 65   |
| 3.2.3 การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี  | 91   |
| 3.2.4 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]<br>เมื่อ dcbpyH <sub>2</sub> คือ 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine<br>deazpy คือ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)pyridine | 99   |
| 3.3 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(dcbpyH <sub>2</sub> )(deazpy)(SCN) <sub>2</sub> ] เป็นเซนซีไทเซอร์  | 111  |
| บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง  | 116  |
| บรรณานุกรม  | 118  |
| ภาคผนวก   | 122  |
| ประวัติผู้เขียน   | 131  |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่ |  | หน้า |
|----------|--|------|
| 1.1      | สมบัติโดยทั่วไปของรูทีเนียม  | 12   |
| 3.1      | ผลการทดสอบการละลายของลิแกนด์ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายอินทรีย์ การทดสอบใช้ลิแกนด์ 0.0010 กรัม ในตัวทำละลาย 3.0 มิลลิลิตร   | 37   |
| 3.2      | ค่า chemical shift ( $\delta$ ,ppm) และ J-coupling (Hz) ของลิแกนด์ deazpy  | 38   |
| 3.3      | การเปรียบเทียบค่า chemical shift ที่ได้จากการทดลองกับการคำนวณ โดยใช้แบบจำลอง B3LYP/EPR-II และ WP04/6-31G(d,p)  | 40   |
| 3.4      | ข้อมูล IR สเปกตรัมของลิแกนด์ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethyl aminophynylazo)pyridine (deazpy)   | 42   |
| 3.5      | ข้อมูลผลึกเดี่ยวของลิแกนด์ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)  | 46   |
| 3.6      | ความยาวพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมใน โมเลกุล 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylamino phenylazo)pyridine (deazpy) ผลึกเดี่ยว   | 47   |
| 3.7      | มุมพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมใน โมเลกุล 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo) pyridine (deazpy) ผลึกเดี่ยว   | 47   |
| 3.8      | ข้อมูลผลการเปรียบเทียบความยาวพันธะของอะตอมใน โมเลกุลของลิแกนด์ deazpy ระหว่างการคำนวณ โดยใช้ PBE0/6-31G <sup>**</sup> กับการทดลอง  | 48   |
| 3.9      | แสดงข้อมูลการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ 2-(4- <i>N,N</i> -diethyl aminophynylazo)pyridine (deazpy)   | 49   |
| 3.10     | ข้อมูลค่าศักย์ไฟฟ้าของลิแกนด์ deazpy ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ TBAH ความเข้มข้น 0.1 M ที่ scan rate 50 mV/s โดยใช้ Ferrocene/ Ferrocenium( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) เป็น internal standard ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.44 V | 60   |
| 3.11     | ผลทดสอบการละลายของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$ ในตัวทำละลายอินทรีย์   | 65   |

### สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางที่  |  | หน้า |
|-----------|--|------|
| 3.12      | ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ และการยืนยันโปรตอนข้างเคียงด้วย $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$ ในตัวทำละลาย $\text{MeOH-}d_4$       | 67   |
| 3.13      | แสดงข้อมูลค่า chemical shift $^{13}\text{C NMR}$ และชนิดของคาร์บอนของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$   | 72   |
| 3.14      | ข้อมูลแสดง $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HMQC DEPT 90 DEPT 135 และ HMBC NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$ ในตัวทำละลายเมทานอล                              | 73   |
| 3.15      | แสดงข้อมูล IR สเปกตรัมการสั่นของพันธะสำคัญของ $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  | 81   |
| 3.16      | ข้อมูลมวลโมเลกุลที่สอดคล้องกับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  | 83   |
| 3.17      | ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$   | 87   |
| 3.18      | ข้อมูลค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$ ในตัวทำละลายอะซิโตน ไตรลและตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน  | 90   |
| 3.19      | ข้อมูลการวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{deazpy})(\text{SCN})_2]$ เป็นเซนซิไทเซอร์                                       | 112  |
| ภาคผนวก   |  |      |
| ตาราง ก-1 | Torsion angles [ $^\circ$ ]  | 123  |
| ตาราง ก-2 | ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å)  | 124  |
| ตาราง ก-3 | มุมพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å)  | 126  |
| ตาราง ก-4 | Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for deazpy.<br>The anisotropic displacement factor exponent takes the form:<br>$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ | 128  |

## สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางที่  |   | หน้า |
|-----------|---|------|
| ตาราง ก-5 | Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) | 129  |
| ตาราง ข-1 | ข้อมูลช่วงชีวิตการเปล่งแสงของลิแกนด์ deazpy ที่ความถี่ต่างๆ ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน                        | 130  |

## สารบัญรูป

| รูปที่ |   | หน้า |
|--------|---|------|
| 1      | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{deazpy})(\text{NCS})_2]$   | 3    |
| 2      | โครงสร้างของลิแกนด์ 4,4'-dicarboxylic -2,2'-bipyridine  | 3    |
| 3      | โครงสร้างของลิแกนด์ 2-(4'-N,N- diethylaminophenylazo)pyridine   | 3    |
| 4      | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ : N3   | 3    |
| 5      | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{dcbpyHTBA})_2(\text{NCS})_2]$ : N719  | 4    |
| 6      | หลักการทํางานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อม  | 6    |
| 7      | กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ (I-V curve)  | 8    |
| 8      | กราฟแสดงกำลังไฟฟ้าสูงสุด  | 10   |
| 9      | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Medpydt})_2(\text{NCS})_2]$<br>และ <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dpydt})_2(\text{NCS})_2]$  | 13   |
| 10     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $(\text{Ru}(\text{TAPNB})_2(\text{NCS})_2)$<br>และ $([\text{Ru}(\text{TAPNB})(\text{bipy})_2][\text{PF}_6]_2)$  | 14   |
| 11     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> - $\text{Ru}(\text{L1})(\text{L2})(\text{NCS})_2$ (HRS-2)  | 15   |
| 12     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{tdbpy})(\text{NCS})_2]$   | 16   |
| 13     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน T18 and N719  | 16   |
| 14     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน 1-5<br>1. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})\text{Cl}(\text{cymene})]\text{NO}_3$<br>2. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dmpy})(\text{NSC})_2]$<br>3. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dhbpy})(\text{NSC})_2]$<br>4. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dnbpy}) (\text{NSC})_2]$<br>5. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dtdbpy})(\text{NSC})_2]$ | 18   |
| 15     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{L2})(\text{NCS})_2]$ (K8) และ<br>$[\text{Ru}(\text{L})(\text{L9})(\text{NCS})_2]$ (K9)  | 19   |
| 16     | โครงสร้างของ $[\text{Ru}(\text{L2})(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ (K27) และ<br>$[\text{Ru}(\text{L1})(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ (K30) L1 คือ 4,5-diazofluorene-9-one<br>L2 คือ 1,10-phenanthroline-5,6-dione  | 20   |

### สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 17     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[RuL_1L_2(NCS)_2]$ (CS9)<br>L <sub>1</sub> คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine (dcbpyH <sub>2</sub> ) และ<br>L <sub>2</sub> คือ 4,4'-bis(dihexylmethyl)-2,2'-bipyridine | 20   |
| 18     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[RuL_1L_2(NCS)_2]$ (CS23)<br>L <sub>1</sub> คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine และ<br>L <sub>2</sub> คือ (2,4,6-trimethylbenzyl)-2-(2'-pyridylbenzimidazol)            | 21   |
| 19     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ru(dcbpyH_2)(L)(NCS)_2]$ และ Z907  | 22   |
| 20     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ru(dcbpyH_2)(L)(NCS)_2]$ L คือ<br><i>N,N</i> -di-(2-pyridyl)-dodecylamine หรือ <i>N,N</i> -di-(2-pyridyl)-tetradecylamine  | 23   |
| 21     | โครงสร้างของสารประกอบ $[Ru(dcbpyH_2)(abtpy)(NCS)_2]$   | 23   |
| 22     | เครื่องยูวี- วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Specord S100   | 30   |
| 23     | การกำจัดแก๊สออกซิเจนด้วยการแทนที่ด้วยแก๊สอาร์กอน   | 30   |
| 24     | เครื่อง luminescence spectrometer รุ่น LS55  | 31   |
| 25     | เครื่อง Modulation technique with digital storage oscilloscope   | 32   |
| 26     | (ก) แสดงโวลแทมโมแกรมเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี<br>(ข) โวลแทมโมแกรมปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible couple)   | 34   |
| 27     | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ลิแกนด์ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)<br>pyridine(deazpy)  | 36   |
| 28     | โครงสร้างของลิแกนด์ deazpy และตำแหน่งกลุ่มโปรตอน   | 38   |
| 29     | สเปกตรัม <sup>1</sup> H- NMR ของลิแกนด์ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)<br>pyridine (deazpy)   | 41   |
| 30     | โครงสร้างของลิแกนด์ 2-(phenylazo)pyridine (azpy)<br>และลิแกนด์ 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)  | 42   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 31     | สเปกตรัม IR ของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)   | 43   |
| 32     | โครงสร้างแบบทรานส์ของผลึกเดี่ยวลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylamino phenylazo) pyridine(deazpy)  | 44   |
| 33     | อันตรกิริยา ( $\pi$ - $\pi$ stacking) ระหว่างโมเลกุลของวงพิริดีนและวงฟีนิลต่างระนาบกันแบบ edge – to – face   | 45   |
| 34     | การทรานซิชันของอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้น (excited state) ในตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูง   | 50   |
| 35     | สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo) pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ   | 51   |
| 36     | สเปกตรัมการเปล่งแสงของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo) pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนอะซีโตไนไตรล์และเอทานอล   | 53   |
| 37     | สเปกตรัมการเปล่งแสงของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 330 350 360 370 และ 380 นาโนเมตร  | 54   |
| 38     | การเปรียบเทียบการกระตุ้น การดูดกลืนแสง การเปล่งแสงของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน เทียบกับการคำนวณจำลองตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ( <i>trans</i> -deazpy) และสเปกตรัมการกระตุ้น ( <i>cis</i> -deazpy) | 55   |
| 39     | สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ deazpy และ coumarin 6  | 56   |
| 40     | สเปกตรัมการเปล่งแสงของลิแกนด์ deazpy และ coumarin 6  | 57   |
| 41     | molecular orbital ของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo) pyridine (deazpy)  | 57   |
| 42     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(dcbpyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]: N3  | 58   |



### สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 43     | การทรานซิชันของออร์บิทัลจากสถานะพื้น (HOMO) ไปยังสถานะกระตุ้น (LUMO) ของสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่มีลิแกนด์ deazpy กับ N <sub>3</sub> ซึ่งเป็นสื่อเชื่อมทางการค้า | 59   |
| 44     | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo) pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์  | 62   |
| 45     | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารตั้งต้น N,N-Diethyl -1,4- nitrosoaniline ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์   | 63   |
| 46     | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl   | 64   |
| 47     | โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ที่ระบุตำแหน่งโปรตอนและตำแหน่งคาร์บอน   | 66   |
| 48     | สเปกตรัม <sup>1</sup> H NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-d <sub>4</sub> ) (300 MHz)                                 | 70   |
| 49     | สเปกตรัม <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-d <sub>4</sub> ) (300 MHz)            | 71   |
| 50     | สเปกตรัม <sup>13</sup> C NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-d <sub>4</sub> ) (300 MHz)                                | 76   |
| 51     | สเปกตรัม DEPT 9 ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-d <sub>4</sub> ) (300 MHz)   | 77   |
| 52     | สเปกตรัม DEPT 135 ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-d <sub>4</sub> ) (300 MHz)   | 78   |
| 53     | <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C HMQC NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-d <sub>4</sub> ) (300 MHz)                    | 79   |
| 54     | HMBC NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-d <sub>4</sub> ) (300 MHz)  | 80   |
| 55     | สเปกตรัม IR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl  | 83   |
| 56     | การแตกโมเลกุลาร์ไอออนที่ 1 จากเทคนิค ES-MS   | 85   |
| 57     | การแตกโมเลกุลาร์ไอออนที่ 2 จากเทคนิค ES-MS   | 85   |

### สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 58     | การแตกโมเลกุลาร์ไอออนที่ 3 จากเทคนิค ES-MS   | 86   |
| 59     | ES-MS ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl   | 87   |
| 60     | สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเชิงซ้อน [Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl ความเข้มข้น $1 \times 10^{-5}$ M ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์    | 90   |
| 61     | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน  | 94   |
| 62     | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)( <i>p</i> -cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์  | 95   |
| 63     | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่มีการเปลี่ยนแปลงความเร็วของการสแกน 50 100 250 และ 500 mV/s ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์   | 96   |
| 64     | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่มีการเปลี่ยนแปลงความเร็วของการสแกน 50 100 250 และ 500 mV/s ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน   | 97   |
| 65     | ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารตั้งต้น [RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -cymene)] <sub>2</sub> ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน                                      | 98   |
| 66     | การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]   | 99   |
| 67     | การทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีใช้ซิลิกาเจล เป็นเฟสอยู่กับที่  | 100  |
| 68     | <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ในตัวทำละลาย DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>     | 101  |
| 69     | การทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีใช้ sephadex-LH20 เป็นเฟสอยู่กับที่   | 101  |
| 70     | <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ในตัวทำละลาย Methanol- <i>d</i> <sub>4</sub> | 102  |
| 71     | <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ในตัวทำละลาย Methanol- <i>d</i> <sub>4</sub> | 103  |
| 72     | สเปกตรัม IR สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]  | 104  |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 73     | สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเชิงซ้อน<br>[Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ความเข้มข้น 2.8x10 <sup>-5</sup> M ในตัวทำละลาย<br>เมทานอล  | 105  |
| 74     | แบบจำลองสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(dcb)(deazpy)(SCN) <sub>2</sub> ]  | 106  |
| 75     | การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )Cl]Cl  | 106  |
| 76     | <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )Cl]Cl ในตัวทำละลาย Methanol-d <sub>4</sub>   | 107  |
| 77     | <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )Cl]Cl ในตัวทำละลาย Methanol-d <sub>4</sub>   | 109  |
| 78     | สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(deazpy)(dcbpyH <sub>2</sub> )Cl]Cl ความเข้มข้น 2x10 <sup>-5</sup> M<br>ในตัวทำละลายเมทานอล  |      |
| 79     | TLC ก่อนและหลังแก๊วคอลัมน์โครมาโทกราฟี   | 109  |
| 80     | ไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ของ <i>bis</i> -deazpy  |      |
| 81     | กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ (I-V curve)   | 112  |
| 82     | (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(dcbpyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]: N3<br>(ข) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน<br>[Ru(dcbpyH <sub>2</sub> )(deazpy)(NCS) <sub>2</sub> ] | 113  |
| 83     | การทรานซิชันของออร์บิทัลจากสถานะพื้น (HOMO)<br>ไปยังสถานะกระตุ้น (LUMO) ของสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียม<br>ที่มีลิแกนด์ deazpy N3 และ TiO <sub>2</sub>   | 114  |

### สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

|                      |   |  |
|----------------------|---|--|
| azpy                 | = | 2-(phenylazo)pyridine  |
| deazpy               | = | 2-(4'- <i>N,N</i> -diethylaminophenylazo)pyridine  |
| dc bpyH <sub>2</sub> | = | 4,4'-dicarboxylic acid -2,2-bipyridine   |
| SCE                  | = | ขั้วไฟฟ้าคาโทดอิ่มตัว  |
| Hz                   | = | เฮิรตซ์  |
| Å                    | = | หน่วยอังสตรอม  |
| °                    | = | องศา   |
| ppm                  | = | หน่วยความเข้มข้นส่วนในล้านส่วน   |
| δ                    | = | chemical shift   |
| Φ                    | = | ควอนตัมยิลด์   |
| mV/s                 | = | มิลลิโวลต์ต่อวินาที  |
| V                    | = | โวลต์  |
| A                    | = | แอมแปร์  |
| mmol                 | = | มิลลิโมล   |
| A.R. grade           | = | Analytical reagent grade   |
| rel. abun            | = | relative abundance   |
| λ                    | = | ความยาวคลื่น   |
| ε                    | = | สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง<br>(molar extinction coefficient, M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) |
| nm                   | = | นาโนเมตร   |

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำ

พลังงานไฟฟ้าถูกนำมาใช้ประโยชน์จนถือเป็นส่วนหนึ่งที่สำคัญในการดำรงชีวิตของผู้คนในปัจจุบัน ซึ่งการผลิตกระแสไฟฟ้าทั้งในอดีตและปัจจุบันยังคงอาศัยทรัพยากรจากธรรมชาติอย่างเชื้อเพลิงฟอสซิล อันได้แก่ ปิโตรเลียม ถ่านหิน และถ่านหิน แต่ปัจจุบันพบว่าแหล่งพลังงานดังกล่าวมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ และกำลังจะหมดไปในไม่ช้า ประกอบกับการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิด แก๊สเรือนกระจก (green house gas) ส่งผลต่อภาวะโลกร้อน (global warming) ซึ่งเป็นปัญหาที่ทั่วโลกประสบอยู่ในปัจจุบัน นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรทั่วโลกจึงให้ความสนใจในการพัฒนาการผลิตกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานอื่นๆ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานชีวมวล และพลังงานนิวเคลียร์ เป็นต้น

ปัจจุบันการผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ได้รับความนิยมและสนใจมากยิ่งขึ้น ทั้งนี้เพราะถือเป็นพลังงานสะอาดที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมมากที่สุดเมื่อเทียบกับพลังงานทดแทนชนิดอื่นๆ นอกจากนี้ยังเป็นพลังงานที่มีความคุ้มค่าในระยะยาว จึงได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ออกมาหลายรูปแบบ ที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เป็นเซลล์โฟโตโวลตาอิก (photovoltaic cell) ที่ผลิตจากสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึกซิลิกอน (silicon crystal) แต่ต้นทุนการผลิตเซลล์ประเภทนี้มีราคาสูง ประกอบกับความไม่เสถียรของเซลล์ต่อความชื้น

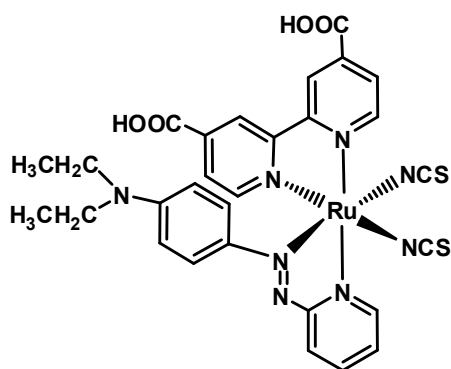
เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดใช้สีย้อมเป็นเซนซิไทเซอร์เคลือบบนสารกึ่งตัวนำจึงเป็นทางเลือกใหม่ที่ได้รับความสนใจในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมาจนถึงปัจจุบัน ซึ่งเซลล์ต้นแบบเป็นของ Grätzel M. (Polo *et al.*, 2006) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีองค์ประกอบหลักเป็นสารกึ่งตัวนำที่เป็นโลหะออกไซด์ที่เคลือบด้วยสารเซนซิไทเซอร์ซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด โดยเซนซิไทเซอร์นี้ เป็นได้ทั้งสีย้อมของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ส่วนโลหะออกไซด์นิยมใช้  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งมีความแตกต่างระหว่างแถบการนำกับแถบวาเลนซ์ ประมาณ 3-3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) แสงอาทิตย์ที่ส่องมายัง โลกนั้นมีพลังงานในช่วงวิสิเบิลถึงช่วงอินฟราเรดซึ่งไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band) ให้เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำ (conduction band) ได้ จึงจำเป็นต้องใช้สีย้อมในการเป็นโมเลกุลเซนซิไทเซอร์โดยทำหน้าที่ในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลแล้วส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังแถบการนำของโลหะออกไซด์ พบว่าปัจจุบันความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดประมาณ 10% (Funaki *et*

*al.*, 2008) และประสิทธิภาพเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-8% (Lagref *et al.*, 2008) นักวิจัยมีความพยายามในการปรับปรุงคุณภาพของสีย้อมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าและเป็นการสร้างทางเลือกในการผลิตเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม การปรับปรุงประสิทธิภาพมีหลายวิธี เช่น การปรับปรุงความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ยาวขึ้นครอบคลุมช่วงใกล้อินฟราเรด (near infrared) ปรับปรุงการส่งผ่านอิเล็กตรอนของโมเลกุลเซนซิไทเซอร์ (Tachibana *et al.*, 2002) การปรับปรุงความสามารถในการดูดซับโมเลกุลเซนซิไทเซอร์บนโลหะออกไซด์ (Kim *et al.*, 2008) ความพยายามลดการแข่งขันการส่งผ่านอิเล็กตรอนย้อนกลับ (back electron transfer) (Kang *et al.*, 2004) การปรับปรุงค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และยืดอายุการทำงานของสารอิเล็กโทรไลต์ (Flores *et al.*, 2007) เป็นต้น

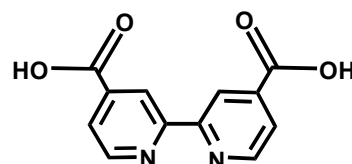
ในงานวิจัยชิ้นนี้เป็นการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) และปรับปรุงความสามารถในการดูดกลืนแสงและการส่งผ่านอิเล็กตรอนของสีย้อมซึ่งทำหน้าที่เป็นโมเลกุลเซนซิไทเซอร์ โดยการสังเคราะห์สีย้อมชนิดใหม่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมประจุ 2+ (Ru(II)) ในโครงสร้าง [Ru(dcbpyH<sub>2</sub>)(deazpy)(NCS)<sub>2</sub>] (รูปที่ 1) เมื่อ dcbpyH<sub>2</sub> คือ ลิแกนด์ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine (รูปที่ 2) ซึ่งเป็นลิแกนด์หมู่หลักที่สามารถเกิดพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) กับพื้นผิวของ TiO<sub>2</sub> และ deazpy คือ ลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo) pyridine (รูปที่ 3) เป็นทั้งหมดให้และรับอิเล็กตรอนในกลุ่มเอโซอิมิน (azoimine) (-N=N-C=N-) ซึ่งยังไม่มียงานวิจัยที่ศึกษาการเป็นเซนซิไทเซอร์ของลิแกนด์กลุ่มนี้มาก่อน โดยคาดว่ากรณีลิแกนด์ในกลุ่มเอโซอิมินเป็นองค์ประกอบร่วมจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลได้เพิ่มขึ้นด้วยความยาวคลื่นยาวมากขึ้น และให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (molar extinction coefficient,  $\epsilon$ ) ที่สูง ซึ่งมุ่งหวังว่าจะเป็นเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า เมื่อเทียบกับสีย้อมทางการค้าอย่าง N3 (รูปที่ 4) หรือ N719 (รูปที่ 5)

ลิแกนด์ 2-phenylazopyridine (azpy) เป็นลิแกนด์ในกลุ่มเอโซอิมิน (azoimine) ที่เป็นที่รู้จักและนำมาใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนอย่างแพร่หลาย ซึ่งพบว่าคุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ชนิดนี้ที่ความยาวคลื่น 320 และ 450 นาโนเมตร จากการทรานซิชันแบบ  $\pi-\pi^*$  และ  $n-\pi^*$  ตามลำดับ โดยลิแกนด์ชนิดนี้ไม่มีคุณสมบัติในการเปล่งแสง แต่อย่างไรก็ตามในการปรับปรุงโครงสร้างของลิแกนด์ โดยการเติมหมู่แทนที่เป็นอัลคิลอะนิลีน (alkylaniline, -NR<sub>2</sub> เมื่อ R คือ -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) เกิดเป็นโครงสร้างของ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo) pyridine (deazpy) พบว่ามีคุณสมบัติการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงที่เปลี่ยนไปโดย deazpy สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตไอโซเมอไรเซชัน (photoisomerization) ของโครงสร้างจาก *trans*- ไป

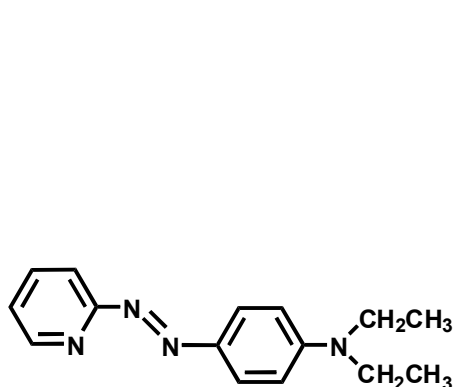
เป็น *cis*- ของ N บนวงแหวนพริดีนกับ N ของหมู่ azo (-N=N-) โดยการศึกษาด้วยเทคนิค Luminescence และศึกษาการคำนวณทางทฤษฎีด้วยวิธี Density Functional Theory และ Time-dependent Density Functional Theory (DFT/TDDFT) เพื่อยืนยันการมีคุณสมบัติการเกิดการโฟโตไอโซเมอไรเซชัน (photoisomerization) มีลิแกนด์ที่มีหมู่แทนที่เป็นอัลคิลอะนิลีน (alkyl aniline) บนวงแหวนฟีนิล (phenyl) เป็นส่วนประกอบของหมู่ให้อิเล็กตรอน (e-donating group) ที่คอนจูเกตอยู่กับหมู่รับอิเล็กตรอนในไฮบริดเดียวกันนั้น มีโอกาสที่จะเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นยาวในช่วงวิสิเบิลถึง near IR (Jiang *et al.*, 2008) ได้มากขึ้น สารประกอบเชิงซ้อนของรูทีเนียมกับลิแกนด์ที่มีสมบัติในการเป็นตัวรับไพออิเล็กทรอนิกส์ ( $\pi$ -electron) นั้นมีคุณสมบัติในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีจากการทรานซิชันจาก  $t_{2g}$  (HOMO) ออร์บิทัลไปยัง  $\pi^*$  (LUMO) ออร์บิทัลของลิแกนด์ เกิดเป็นสารประกอบที่มีความเสถียร



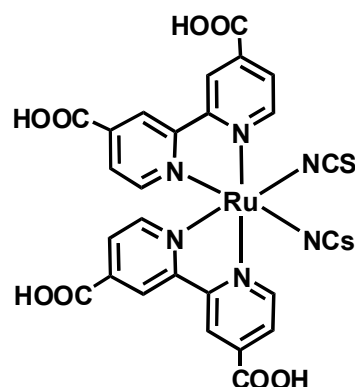
รูปที่ 1  $[Ru(dcbpyH_2)(deazpy)(NCS)_2]$



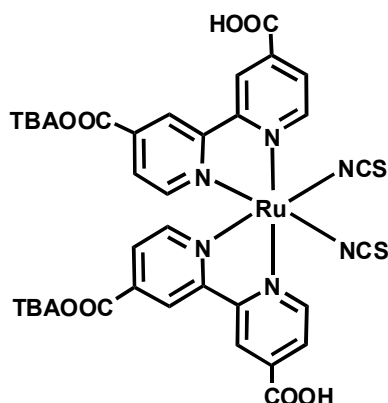
รูปที่ 2 4,4'-dicarboxylic-2,2'-bipyridine



รูปที่ 3 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine



รูปที่ 4  $[Ru(dcbpyH_2)_2(NCS)_2]: N3$



รูปที่ 5  $[Ru(dcbpyTBA)_2(NCS)_2]$ : N719

## 1.1.2 องค์ประกอบและหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อม

### 1.1.2.1 องค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อม

1.1.2.1.1 โฟโตอิเล็กโทรด (Photoelectrode) ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำในกลุ่มโลหะออกไซด์และเซนซิไทเซอร์ชนิดสีย้อม

◆ สารกึ่งตัวนำในกลุ่มโลหะออกไซด์ จะต้องไม่ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล มีความแตกต่างของแถบพลังงานกว้างกว่า 3 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) โดยค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำต้องมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันที่สถานะกระตุ้นของเซนซิไทเซอร์หรือในทางตรงข้ามค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารกึ่งตัวนำต้องน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของเซนซิไทเซอร์หรือหากกล่าวในแง่ของระดับพลังงาน ระดับพลังงานแถบการนำไฟฟ้า (conduction band, CB) ของโลหะออกไซด์ต้องอยู่ต่ำกว่าระดับพลังงานของเซนซิไทเซอร์ที่สถานะกระตุ้น สารกึ่งตัวนำในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่นิยมใช้มากที่สุดคือไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ในรูปของอนาเทส ซึ่งมีค่าความแตกต่างของพลังงาน ( $E_g$ ) เท่ากับ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตรงกับค่าขอบเขตการดูดกลืนแสง (absorption edge,  $\lambda_g$ ) เท่ากับ 400 นาโนเมตร และมีค่าดัชนีหักเหแสงสูง ช่วยให้แสงเกิดการสะท้อนไปมาทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงของสีย้อม

◆ เซนซิไทเซอร์ชนิดสีย้อม (dye sensitizer) ทำหน้าที่ดูดกลืนแสง วิสิเบิล เซนซิไทเซอร์ชนิดสีย้อมจะต้องมีคุณสมบัติที่สำคัญดังนี้

- มีความเสถียรเมื่ออยู่ในสถานะที่ถูกออกไซด์ที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น



- ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลของเซนซิไทเซอร์ในสถานะกระตุ้น  $E^0(D^*/D^+)$  จะต้องมีค่าเป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นขอบเขตของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ (Conduction band edge) ซึ่งหาได้จากสมการที่ 1.1

$$E^0(D^+, D^*) = E^0(D^+/D) - E_{00}(D - D^*) \quad (1.1)$$

เมื่อ  $E^0(D^+, D^*)$  คือ ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น

$E^0(D^+/D)$  คือ ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโมเลกุลที่สถานะพื้น

$E_{00}(D - D^*)$  คือ zero-zero transition เป็นความแตกต่างของพลังงานระหว่างสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นต่างก็มีระดับพลังงานของการสั่นมีค่าเป็นศูนย์

- ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สถานะพื้น  $E^0(D/D^+)$  จะต้องมีค่าเป็นมากกว่าศักย์ไฟฟ้าที่สถานะพื้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งโดยทั่วไปใช้  $I^-/I_3^-$  เพื่อสามารถรับอิเล็กตรอนคืนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์

- มีค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ในช่วงวิสิเบิลสูง และสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลกว้างครอบคลุมใกล้อินฟราเรด (near infrared)

- ราคาถูก

1.1.2.1.2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) คุณสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีดังนี้

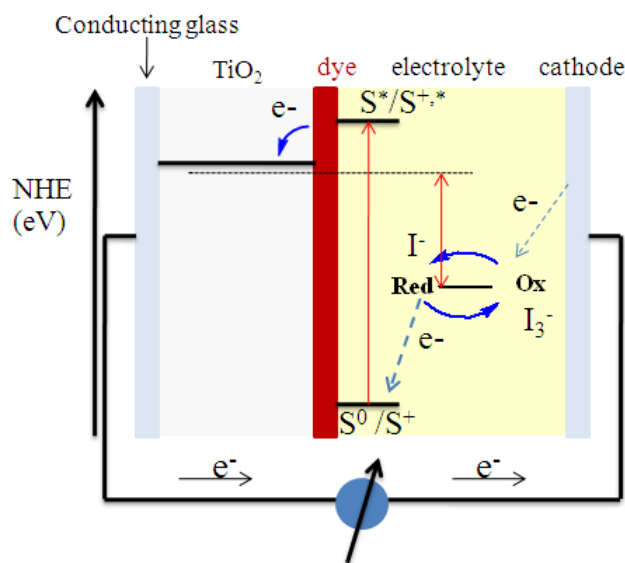
- ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล
- มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย เพื่อชดเชยอิเล็กตรอนให้แก่เซนซิไทเซอร์ที่อยู่ในรูปตัวออกซิไดซ์ที่สถานะพื้นได้อย่างรวดเร็ว สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อม คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในระบบ  $I^-/I_3^-$  และต้องสามารถรับอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทด (cathode) ซึ่งนิยมใช้โลหะแพลตตินัม (Pt) เป็นวัสดุ

1.1.2.1.3 เคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (Counter electrode, CE) ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากภายนอกกลับเข้าสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ เคาน์เตอร์อิเล็กโทรดต้องมีคุณสมบัติดังนี้

- มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี
- มีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวสูง
- มีความเป็นรูพรุนสูง

1.1.2.1.4 แก้วเคลือบด้วยสารนำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent Conducting Oxide glass) สารนำไฟฟ้าโปร่งแสงมีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าได้ดี แต่ในขณะที่เดียวกันก็ยอมให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านได้ ซึ่งในอุตสาหกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์มักใช้ Fluorine-doped-tin oxide (FTO) หรือ Indium-doped-tin oxide (ITO) ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง แต่เนื่องจากในกระบวนการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมจะต้องมีการให้ความร้อนประมาณ 450 °C ในการเตรียมชั้นฟิล์มของสารกึ่งตัวนำแบบแถบพลังงานกว้าง ซึ่งพบว่าการใช้ ITO นั้นจะไม่มีประสิทธิภาพเมื่อผ่านอุณหภูมิสูงทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับค่าความต้านทานเริ่มต้น จะส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลง ดังนั้นจึงมีการใช้สารทินออกไซด์ที่เจือด้วยสารฟลูออรีน (SnO<sub>2</sub> : F) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง เป็นชั้นฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งแสง (เอกสารประกอบการสอนรายวิชา 324-418, นรารักษ์)

#### 1.1.2.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อม

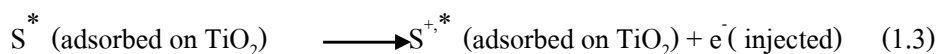


รูปที่ 6 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อม

(รูปจาก Photovoltaics International journal)

อิเล็กตรอนในสถานะพื้นของเซนซิไทเซอร์จะดูดกลืนแสงแล้วเคลื่อนที่ไปยังสถานะกระตุ้นที่มีระดับพลังงานสูงขึ้น (สมการที่ 1.2) อิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นเคลื่อนที่ต่อไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำและออกสู่วงจรภายนอก (สมการที่ 1.3) ไปยังแคโทดอิเล็กโทรดและถูกส่งต่อไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อรีดิวซ์ I<sub>3</sub><sup>-</sup> ไปเป็น I<sup>-</sup> ที่ขั้วแคโทด (สมการที่ 1.4 ปฏิกริยาไป

ข้างหน้า) ต่อมาตัวรีดิวซ์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่งอิเล็กตรอนกลับคืนสู่โมเลกุลสี่ข้อมที่สถานะพื้น (สมการที่ 1.5) ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (สมการที่ 1.4 ปฏิกิริยาย้อนกลับ) โดยเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่พื้นผิว  $\text{TiO}_2$



(Nazeeruddin *et al.*, 2004)

### 1.1.3 ตัวแปรสำหรับการวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี่ข้อม

การทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์กับแสงอาทิตย์โดยตรงนั้นมีปัญหาในการควบคุมทิศทางและความเข้มของแสงที่ตกกระทบ ทำให้การคำนวณประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ นักวิทยาศาสตร์จึงได้กำหนดสภาวะมาตรฐานขึ้นเพื่อทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์เบื้องต้น (Standard Testing Condition, STC) ที่ AM = 1.5 (ตรงกับมุม  $\theta = 37^\circ$ ) และความเข้มแสงเท่ากับ  $1,000 \text{ w/m}^2$  ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 1.6 (เอกสารประกอบการสอนรายวิชา 324-418, นราธิวาส)

$$\text{Air mass} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1.6)$$

เมื่อ  $\theta$  คือ มุมที่เกิดขึ้นเมื่อดวงอาทิตย์เคลื่อนที่เบี่ยงเบนจากตำแหน่งแถบ zenith (กลางศีรษะในเวลาเที่ยงวัน)

#### 1.1.3.1 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ( Short circuit current, $i_{sc}$ )

คือ ค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรของเซลล์เมื่อมีความต้านทานต่ำที่สุด (หรือเป็นศูนย์) ซึ่งก็คือกระแสที่เกิดขึ้นเมื่อเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์อยู่ในสภาพลัดวงจร (short circuit) แสดงดังสมการที่ 1.7

$$I(\text{at } V=0) = i_{sc} \quad (1.7)$$

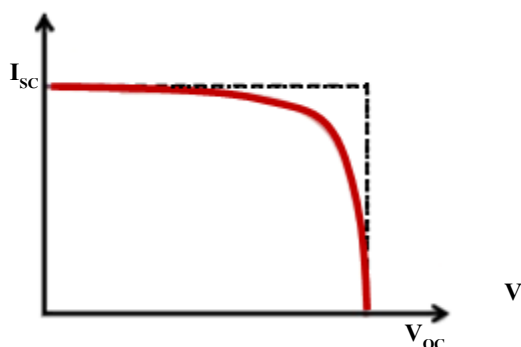
### 1.1.3.2 ความต่างศักย์ไฟฟ้าในวงจรเปิด ( $V_{oc}$ )

คือ ค่าความต่างศักย์เมื่อเซลล์แสงอาทิตย์อยู่ในสภาพวงจรเปิด (open circuit) เกิดขึ้นเมื่อไม่มีกระแสไฟฟ้าผ่านเข้ามาในวงจร แสดงดังสมการที่ 1.8

$$V \text{ (at } I=0) = V_{oc} \quad (1.8)$$

### 1.1.3.3 กราฟกระแสและความต่างศักย์ (I-V curve)

ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ พิจารณาจากเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (I-V curve) โดยเส้นโค้งดังกล่าวเป็นการพลอตระหว่างค่ากระแส (I) ซึ่งไหลผ่านเซลล์แสงอาทิตย์และความต่างศักย์ (V) ที่ปลายทั้งสองของเซลล์



รูปที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ (I-V curve)

### 1.1.3.4 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงโมโนโครมาติกเป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Monochromatic Photon to Current Conversion Efficiency, IPCE)

เนื่องจากเซนซิไทเซอร์มีความสามารถในการดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่น ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า จึงมีค่าไม่เท่ากันทุกความยาวคลื่น ดังนั้นประสิทธิภาพในแต่ละความยาวคลื่นกำหนดโดยค่า ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงโมโนโครมาติก เป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Monochromatic Photon to Current Conversion Efficiency หรือ IPCE) สามารถคำนวณได้ดังแสดงในสมการที่ 1.9

$$IPCE = \frac{(1.25 \times 10^3) \times i_{sc}}{I_{inc} \times \lambda} \quad (1.9)$$

|       |           |     |   |
|-------|-----------|-----|---|
| เมื่อ | $i_{sc}$  | คือ | ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ( $\mu A/cm^2$ )        |
|       | $I_{inc}$ | คือ | ความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบบต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ( $W/cm^2$ ) |
|       | $\lambda$ | คือ | ความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบบ (nm)                         |

ถ้า IPCE สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 1.10

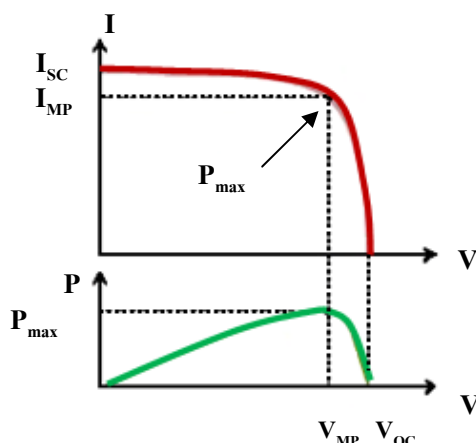
$$IPCE = LHE(\lambda)\phi_{inj}\eta \quad (1.10)$$

|       |                    |     |  |
|-------|--------------------|-----|--|
| เมื่อ | $LHE(\lambda)$     | คือ | ประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงซึ่งขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบบ                        |
|       | ค่า $LHE(\lambda)$ |     | คำนวณดังสมการที่ 1.11  |
|       |                    |     | $LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\Gamma\sigma(\lambda)}$ <span style="float: right;">(1.11)</span> |

|       |                       |     |   |
|-------|-----------------------|-----|---|
| เมื่อ | $\Gamma$              | คือ | จำนวน โมลของเซนซิไทเซอร์ต่อตารางเซนติเมตร ( $mol/cm^2$ )  |
|       | $\sigma(\lambda)$     | คือ | พื้นที่หน้าตัดของการดูดกลืนแสง ( $cm^2/mol$ )   |
|       | ค่า $\sigma(\lambda)$ |     | คำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$ หรือ $cm^2/L$ ) คูณด้วย $1000 cm^3/L$ |
|       | $\phi_{inj}$          | คือ | ค่าควอนตัมยิลด์ (quantum yield) ในการส่งผ่านอิเล็กตรอน  |
|       | $\eta$                | คือ | ประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก   |

#### 1.1.3.5 กำลังสูงสุด (Maximum Power ( $P_{MAX}$ )) กระแสไฟฟ้าที่กำลังสูงสุด (Current at $P_{max}$ ( $I_{MP}$ )) ความต่างศักย์ที่กำลังสูงสุด (Voltage at $P_{max}$ ( $V_{MP}$ ))

กำลังไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีหน่วยเป็นวัตต์ คำนวณได้จากสมการ  $P = IV$  และกำลังไฟฟ้าสูงสุดได้จากเส้นโค้งในกราฟที่พล็อตระหว่างกระแสไฟฟ้า ( $I$ ) กับความต่างศักย์ ( $V$ ) แสดงดังรูปที่ 9 ค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าที่จุดที่เกิดกำลังสูงสุดแทนด้วย  $V_{MP}$  และ  $I_{MP}$  ตามลำดับ



รูปที่ 8 กราฟแสดงกำลังไฟฟ้าสูงสุด

#### 1.1.3.5 Fill Factor (FF)

Fill Factor เป็นปัจจัยสำคัญในการวัดคุณภาพเซลล์แสงอาทิตย์ สามารถคำนวณได้จากการเปรียบเทียบกำลังสูงสุดที่ได้จากการทดลอง ( $P_{MAX}$ ) กับกำลังไฟฟ้าที่ได้จากทฤษฎี ( $P_T$ ) แสดงดังสมการที่ 1.12

$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} = \frac{I_{MP} V_{MP}}{i_{SC} V_{OC}} \quad (1.12)$$

|       |           |     |   |
|-------|-----------|-----|---|
| เมื่อ | $P_{max}$ | คือ | กำลังสูงสุดที่หาได้จากเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของกระแสและความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยทำการหาพื้นที่ใต้เส้นโค้งที่ทำให้กำลังมีค่าสูงสุด |
|       | $I_{MP}$  | คือ | กระแสไฟฟ้าที่วัดได้สูงสุดในวงจร ( $\mu A$ )   |
|       | $V_{MP}$  | คือ | ความต่างศักย์สูงสุดที่วัดได้ (V)  |
|       | $i_{SC}$  | คือ | ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ( $\mu A/cm^2$ )   |
|       | $V_{OC}$  | คือ | ความต่างศักย์เมื่อทำการเปิดวงจร (V)   |

#### 1.1.3.6 Energy conversion efficiency ( $\eta$ )

ค่าประสิทธิภาพการส่งอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอก ( $\eta$ ) หรือประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า คือ อัตราส่วนระหว่าง Power output ( $P_{out}$ ) กับ Power input ( $P_{in}$ ) ซึ่งค่า  $P_{out}$  ได้จากค่า  $P_{max}$  แสดงดังสมการที่ 1.13 และ 1.14

$$\eta = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \Rightarrow \eta_{\text{max}} = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} \quad (1.13)$$

หรือ

$$\eta = \frac{i_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}} \times \text{FF}}{P_{\text{in}}} \quad (1.14)$$

|       |                  |     |  |
|-------|------------------|-----|--|
| เมื่อ | $P_{\text{max}}$ | คือ | กำลังสูงสุดที่หาได้จากเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของ<br>กระแสและความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยทำการหาพื้นที่ใต้<br>เส้นโค้งที่ทำให้ค่ากำลังมีค่าสูงสุด |
|       | $i_{\text{SC}}$  | คือ | ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )  |
|       | $V_{\text{OC}}$  | คือ | ความต่างศักย์เมื่อทำการเปิดวงจร (V)  |
|       | $I_{\text{inc}}$ | คือ | ความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบต่อหนึ่งหน่วย<br>พื้นที่ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )   |

#### 1.1.4 ปัจจัยที่ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลง

##### 1.1.4.1 การเกิดกระแสมืด (dark current)

กระแสมืด (dark current) เกิดจากอิเล็กตรอนในแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ (ที่กระโดดมาจากเซนซิไทเซอร์) เคลื่อนที่ไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (ตัวออกซิไดซ์,  $\text{I}_3^-$ ) แทนการเคลื่อนที่ออกสู่วงจรภายนอก เนื่องจากระดับพลังงานของตัวออกซิไดซ์ ( $\text{I}_3^-$ ) อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งการเกิดปรากฏการณ์นี้จะทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลง กลไกการเกิดกระแสมืดแสดงดังสมการที่ 1.15



##### 1.1.4.2 การถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืน (back electron transfer)

การถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืนเกิดจากอิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้นไม่ได้เคลื่อนที่ต่อไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ แต่กลับมารวมกับโมเลกุลของสีย้อม (เซนซิไทเซอร์) ที่ถูกออกซิไดซ์ที่สถานะพื้น ( $\text{S}^+$ ) เนื่องจากตัวรีดิวซ์ มีระดับพลังงานต่ำกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ

ทำให้อิเล็กตรอนในแถบการนำของสารกึ่งตัวนำสามารถถ่ายเทกลับมาให้กับ  $S^+$  กลไกการเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับคืนแสดงดังสมการที่ 1.16



CB คือ Conduction band      MO คือ Metal oxide

(เอกสารประกอบการสอน รายวิชา 324-418 , นราธิวาส)

## 1.2 การตรวจเอกสาร

รูทีเนียม(II)ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในการนำมาสังเคราะห์สีย้อมเพื่อใช้เป็นเซนซิไทเซอร์สำหรับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ ตารางที่ 1.1 เป็นการแสดงคุณสมบัติทั่วไปของโลหะไอออนชนิดนี้

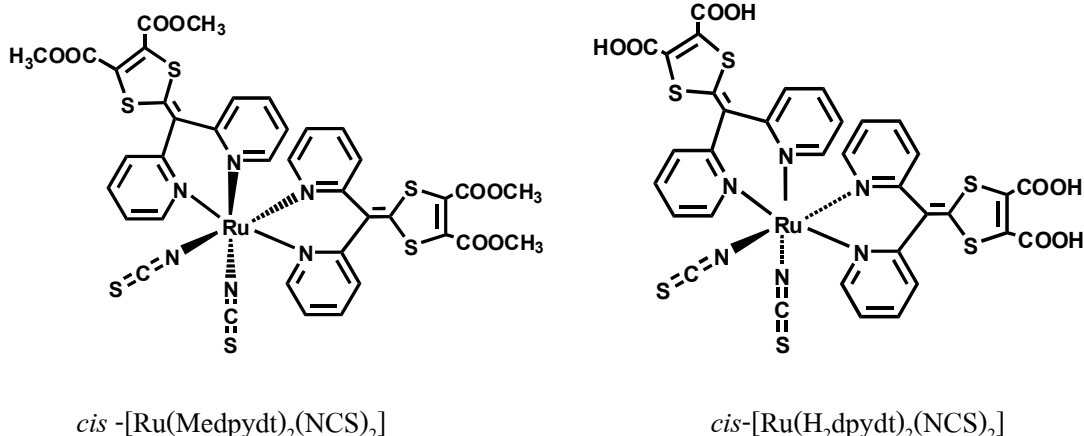
ตารางที่ 1.1 สมบัติโดยทั่วไปของรูทีเนียม

| สมบัติโดยทั่วไป       | คุณลักษณะ              |
|-----------------------|------------------------|
| สัญลักษณ์ทางเคมี      | Ru                     |
| ลักษณะทางกายภาพ       | ของแข็งสีขาวเงินมันวาว |
| เลขอะตอม              | 44                     |
| มวลอะตอม              | 101.07 (2) กรัม/โมล    |
| การจัดเรียงอิเล็กตรอน | $[Kr] 4d^7 5s^1$       |



### 1.2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

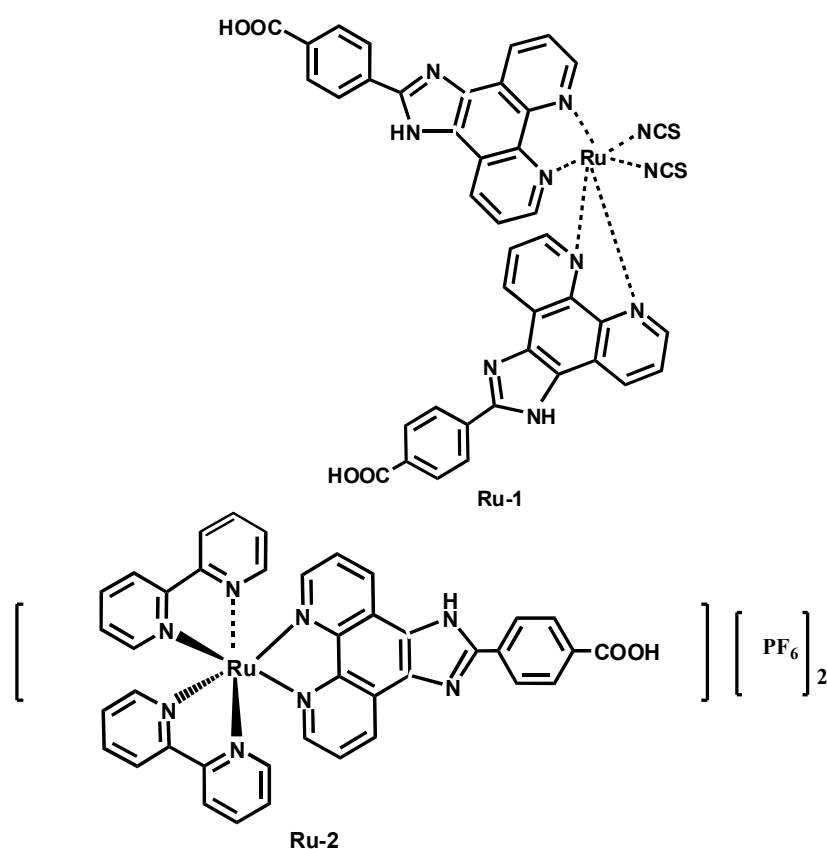
Chen Y. และคณะ (2009) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนสำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง ในโครงสร้าง  $cis-[Ru(\text{medpydt})_2(\text{NCS})_2]$  และ  $cis-[Ru(\text{H}_2\text{dpydt})_2(\text{NCS})_2]$  เมื่อ  $\text{medpydt}$  คือ dimethyl-2-(di(2-pyridyl)methylene)-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylic และ  $\text{H}_2\text{dpydt}$  คือ 2-(di(2-pyridyl)methylene)-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylate ศึกษาการเกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ระหว่าง carbomethoxy กับวงพิริดีนที่อยู่ใกล้เคียง ศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า พบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสลัดวงจร ( $i_{sc}$ ) เท่ากับ  $1.58 \text{ mA/cm}^2$  ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของวงจรเปิด ( $V_{oc}$ ) เท่ากับ  $490 \text{ mV}$  ค่า fill factor (ff) เท่ากับ  $0.65$  และประสิทธิภาพการส่งอิเล็กตรอนออกนอกวงจร ( $\eta$ ) เท่ากับ  $0.5\%$  และในอนาคตจะมีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนขึ้นใหม่ที่มีลิแกนด์เป็นพิริดีนที่มีระบบคอนจูเกตเพิ่มขึ้นเพื่อจะทำให้ประสิทธิภาพดีขึ้นกว่าเดิม ลักษณะโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $cis-[Ru(\text{Medpydt})_2(\text{NCS})_2]$  และ  $cis-[Ru(\text{H}_2\text{dpydt})_2(\text{NCS})_2]$

Hsu Y. C. และคณะ(2005) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ที่มีลิแกนด์ phenanthrenyl (TAPNB) สำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง ในโครงสร้าง  $(\text{Ru}(\text{TAPNB})_2(\text{NCS})_2)$  (Ru-1) และ  $([\text{Ru}(\text{TAPNB})(\text{bipy})_2][\text{PF}_6]_2)$  (Ru-2) เมื่อ TAPNB

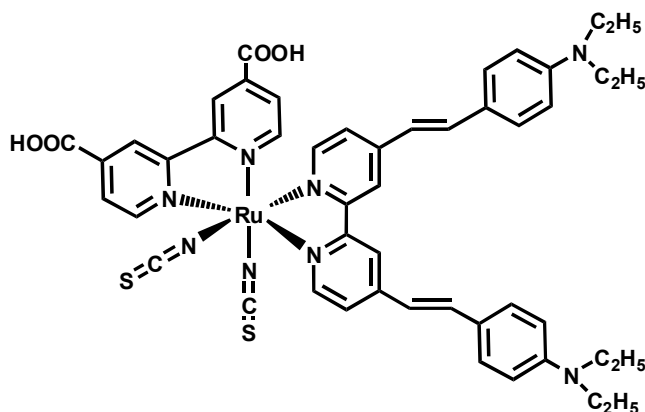
คือ 4-(1H-1,3,7,8-tetraaza-cyclopenta[1]phenantren-2-yl)benzoic acid เปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่มีลิแกนด์ 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ซึ่งในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Ru-2 มีการแทนที่หมู่ NCS ด้วยลิแกนด์ bipyridyl พบว่าพลังงานการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบ metal to ligand charge transfer (MLCT) ( $\text{Ru} \longrightarrow \text{TAPNB}$ ) เพิ่มขึ้นทำให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นน้อยลง (blue shift) และจากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ทั้งสองชนิดต่ำกว่าประสิทธิภาพของ N3 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Ru-1 และ Ru-2

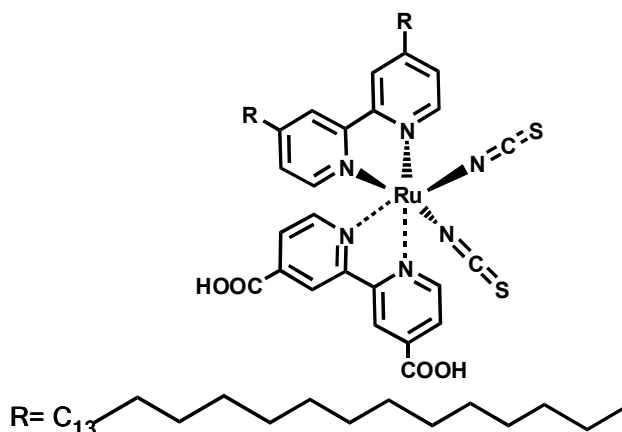
Jiang K. J. และคณะ (2008) ได้ศึกษาประสิทธิภาพของเซนซีไทเซอรับบนพื้นผิว  $\text{TiO}_2$  ระดับนาโนซึ่งใช้สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูง (molar extinction coefficient) สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ก็คือ  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{L1})(\text{L2})(\text{NCS})_2]$  เมื่อ L1 คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine ( $\text{dc bpyH}_2$ ) และ L2 คือ 4,4'-bis[*p*-diethylamino]- $\alpha$ -styryl]2,2'-bipyridine เมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( molar extinction

coefficient) กับสี่ข้อมที่เป็นสารอินทรีย์พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มีค่าสูงกว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าเท่ากับ 8.65% ภายใต้ AM เท่ากับ 1 และเปรียบเทียบกับ N3 เมื่อใช้สภาวะเดียวกันพบว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าของ N3 เท่ากับ 8.35% ลักษณะ โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 11



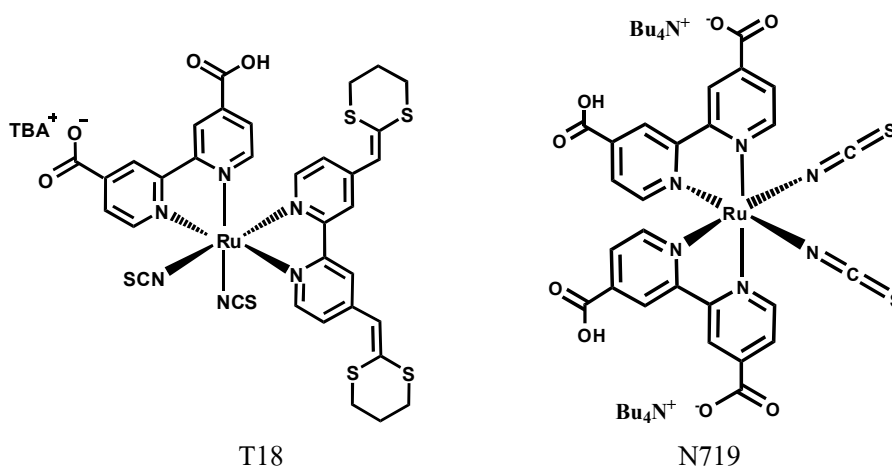
รูปที่ 11 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $cis\text{-Ru(L1)(L2)(NCS)}_2$  (HRS-2)

Kawano R. และคณะ (2007) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่ไม่ชอบน้ำสำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสงในโครงสร้าง  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{tdbpy})(\text{NCS})_2]$  (N621) เมื่อ  $\text{H}_2\text{dcbpy}$  คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine และ  $\text{tdbpy}$  คือ 4,4'-tridecyl-2,2'-bipyridine ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน N621 เปรียบเทียบกับ N918 และ N3 พบว่าประสิทธิภาพของ N3 N621 และ N918 เท่ากับ 2.68% 3.51% และ 2.4% ตามลำดับ และเมื่อมีการเพิ่มความยาวของหมู่อัลคิล (alkyl) จาก tridecyl ไปเป็น octadecyl ผลปรากฏว่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ลดต่ำลง โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 12



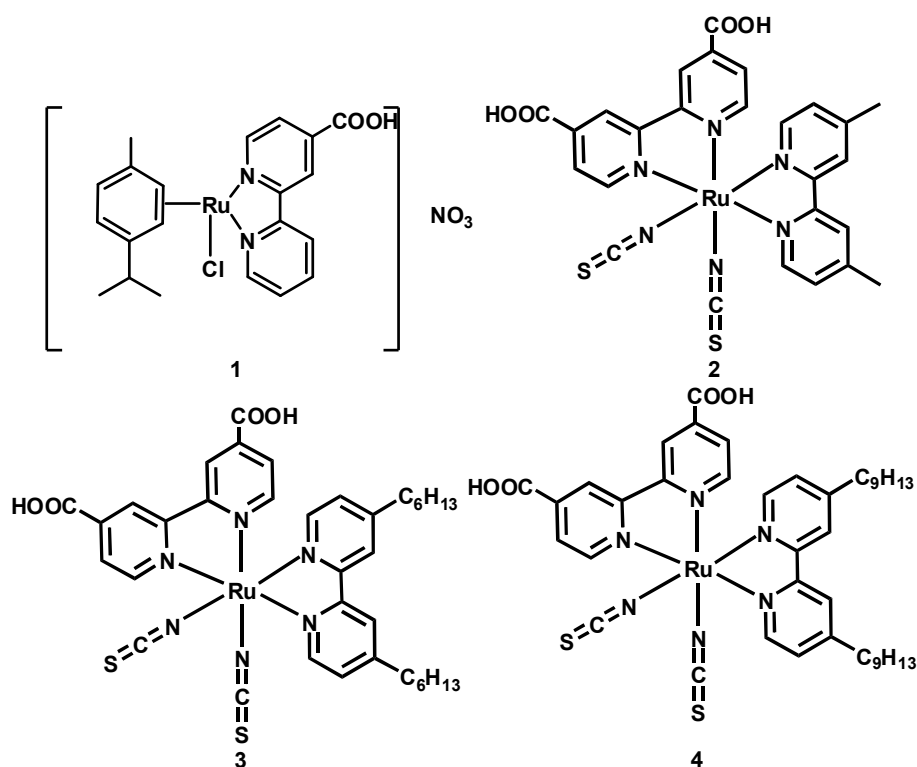
รูปที่ 12 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(H_2dcbpy)(tdbpy)(NCS)_2]$  (N621)

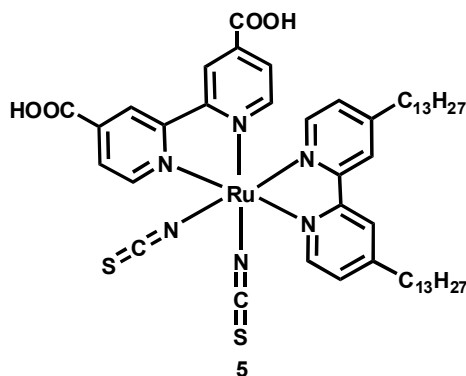
Kisserwan H. และ Ghaddar T. H. (2010) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน รูทีเนียมชนิดใหม่สำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง ในโครงสร้าง *cis*-bis (thiocyanato) (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato{4,4'-bis(1,3-dithian-2-ylidenemethyl)-2,2'-bipyridine} ruthenium (II) mono-tetrabutylammonium salt (T18) เป็นการปรับปรุงหมู่ไบปิรีดีนซึ่งเป็นลิแกนด์หมุ่รอง เมื่อศึกษาการดูดกลืนแสงพบว่าสารประกอบเชิงซ้อน T18 ให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ยาวกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน *cis*-bis(thiocyanato)bis-(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium salt (N719) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 13



รูปที่ 13 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน T18 and N719

Nazeeruddin Md. K. และคณะ (2004) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ซึ่งไม่ชอบน้ำสำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ในโครงสร้างดังต่อไปนี้ คือ  $[\text{Ru}(\text{dcbpH}_2\text{y})\text{Cl}(\text{cymene})]\text{NO}_3$  (1)  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dmpy})(\text{NSC})_2]$  (2)  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dhbpy})(\text{NSC})_2]$  (3)  $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{dnbpy})(\text{NSC})_2]$  (4) และ  $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{dtdbpy})(\text{NSC})_2]$  (5) โดยใช้ dichloro(p-cymene)ruthenium(II)dimer เป็นสารตั้งต้น และศึกษาประสิทธิภาพการถ่ายโอนประจุจากสารประกอบเชิงซ้อนไปยัง  $\text{TiO}_2$  พบว่าประสิทธิภาพสูงกว่า  $85 \pm 5 \%$  และอยู่ในช่วงวิลิเบิล ภายใต้ค่า AM เท่ากับ 1.5 ซึ่งเป็นค่ามาตรฐาน โดยใช้ 0.6 M BMII 0.05M  $\text{I}_3^-$  0.1 M LiI 0.5 M tert-butyl pyridine กับ acetonitrile ในอัตราส่วน 1:1 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเท่า 8.6% ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 14

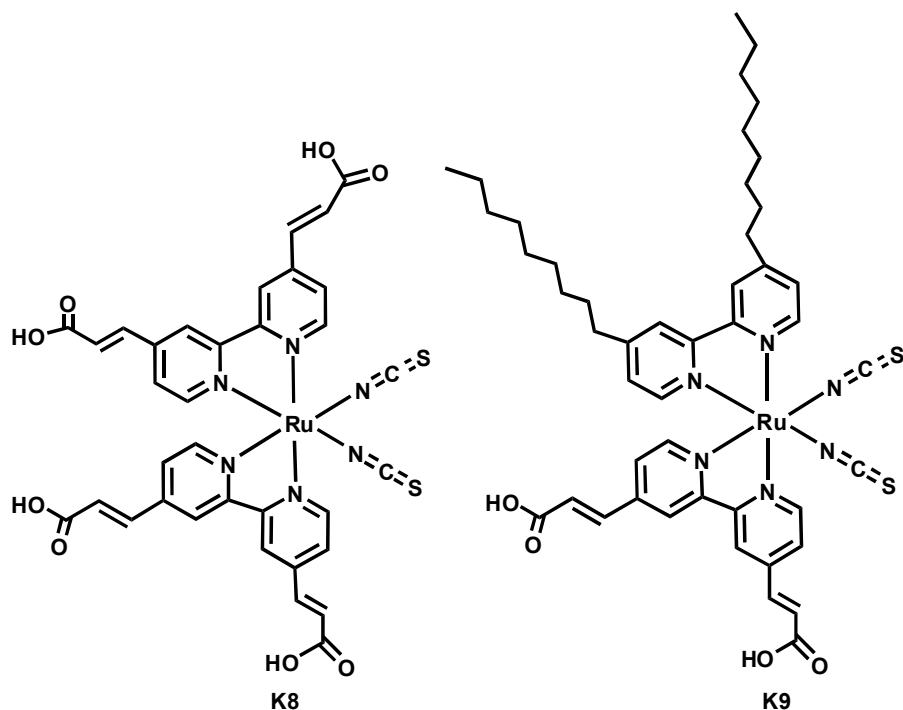




รูปที่ 14 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน 1-5

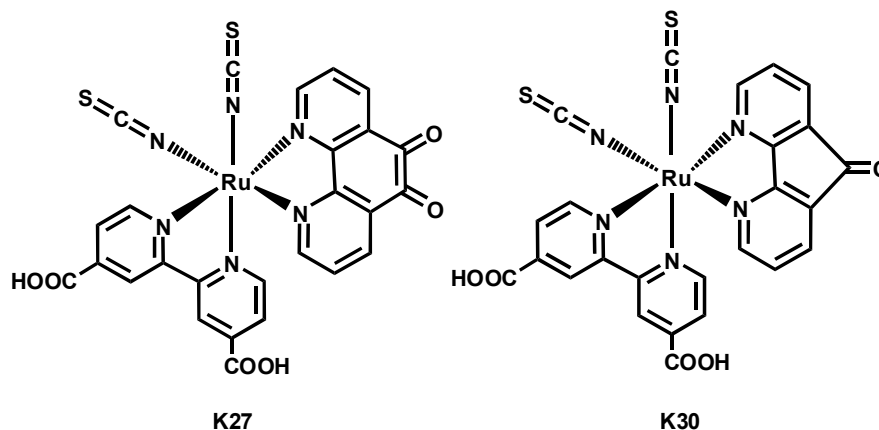
1.  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})\text{Cl}(\text{cymene})]\text{NO}_3$
2.  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dmpy})(\text{NSC})_2]$
3.  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dhbpy})(\text{NSC})_2]$
4.  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dnbpy})(\text{NSC})_2]$
5.  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dtbpy})(\text{NSC})_2]$

Nazeeruddin Md. K. และคณะ (2005) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ สำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง ในโครงสร้าง  $[\text{Ru}(\text{L}2)(\text{NCS})_2]$  (K8) และ  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}9)(\text{NCS})_2]$  เมื่อ L และ L2 คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine ( $\text{dcbpyH}_2$ ) L9 คือ 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี ศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า พบว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Photon to Current Conversion Efficiency, IPCE) เท่ากับ  $75 \pm 5\%$  ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ( $i_{sc}$ ) ของสารประกอบเชิงซ้อน K8 และ K9 เท่ากับ  $18 \pm 0.5$  และ  $16.5 \pm 0.5 \text{ mA/cm}^2$  ตามลำดับ ค่าศักย์ไฟฟ้าในวงจรเปิดเท่ากับ  $640 \pm 50$  และ  $666 \pm 50 \text{ V}$  ตามลำดับ ค่า Fill factor เท่ากับ  $0.75 \pm 0.05$  และ  $0.71 \pm 0.05$  ตามลำดับ และประสิทธิภาพรวมเท่ากับ  $8.64 \pm 0.5\%$  และ  $7.81 \pm 0.5\%$  ตามลำดับ โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 15



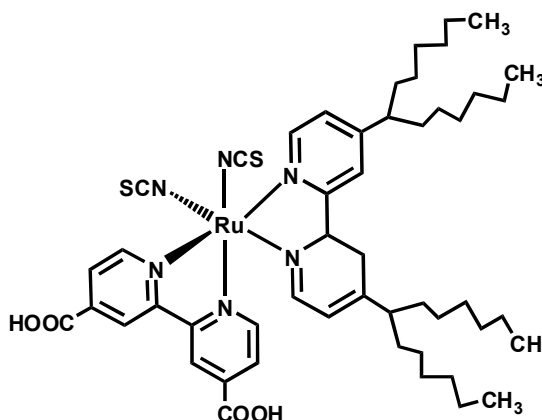
รูปที่ 15 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{L}2)(\text{NCS})_2]$  (K8) และ  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}9)(\text{NCS})_2]$  (K9)

Ocakoglu K. และคณะ (2007) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ 2 ชนิด คือ  $[\text{Ru}(\text{L}1)(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$  (K27) และ  $[\text{Ru}(\text{L}2)(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$  (K30) เมื่อ  $\text{H}_2\text{dcbpy}$  คือ 4,4'-dicarboxy acid-2,2'-bipyridine L1 คือ 4,5-diazofluorene-9-one L2 คือ 1,10-phenanthroline-5,6-dione โดยใช้ dichloro(*p*-cymene)ruthenium (II)dimer เป็นสารตั้งต้น และได้ยืนยันโครงสร้างสารด้วยเทคนิค IR  $^1\text{H}$  NMR ศึกษาสมบัติเชิงแสงทั้งการดูดกลืนแสง การเปล่งแสง ช่วงชีวิตการเปล่งแสง และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี วัดค่าระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ศึกษาปฏิกิริยาการระงับแสงฟลูออเรสเซนซ์ (quenching reaction) โดยใช้ *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid (EP-PDI) เปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองชนิด พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของ K27 และ K30 ต่ำกว่าของ EP-PDI ลักษณะโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 โครงสร้างของ  $[Ru(L2)(H_2dcbpy)(NCS)_2]$  (K27) และ  $[Ru(L1)(H_2dcbpy)(NCS)_2]$  (K30)

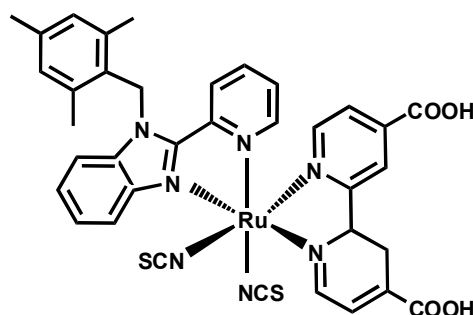
Sahin C. และคณะ (2008) สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่ไม่ชอบน้ำโดยใช้ dichloro(p-cymene) ruthenium(II)dimer เป็นสารตั้งต้น ในโครงสร้าง  $[RuL_1L_2(NCS)_2]$  (CS9) เมื่อ L1 คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine ( $dcbpyH_2$ ) และ L2 คือ 4,4'-bis(diethylmethyl)-2,2'-bipyridine ยืนยันโครงสร้างโดยใช้เทคนิค FTIR,  $^1H$ -NMR, UV-Vis ศึกษาประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากเซนซีไทเซอร์ไปยังพื้นผิว  $TiO_2$  ระดับนาโน ภายใต้ AM เท่ากับ 1.5 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วย 0.6 M N-methyl-N-butyl imidazolium iodide (BMII) 0.1 M LiI 0.05 M  $I_2$  0.5 M 4-tert-butyl pyridine (TBP) ในอะซีโตไนไตรล์ ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเท่ากับ 5.68% ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[RuL_1L_2(NCS)_2]$  (CS9)

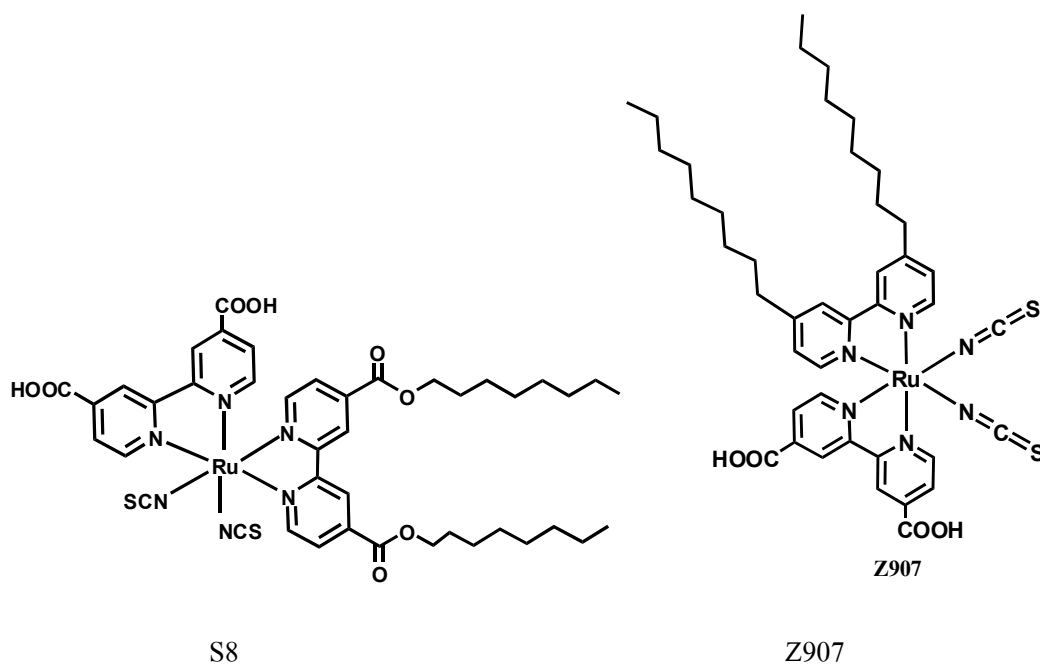


Sahin C. และคณะ (2010) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ สำหรับเป็นเซนซีไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม ในโครงสร้าง  $[RuL_1L_2(NCS)_2]$  (CS23) เมื่อ  $L_1$  คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine และ  $L_2$  คือ (2,4,6-trimethylbenzyl)-2-(2'-pyridyl)benzimidazol ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี โดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ศึกษาการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากเซนซีไทเซอร์ไปยังพื้นผิว  $TiO_2$  ระดับนาโน ภายใต้ AM เท่ากับ 1.5 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ( $i_{sc}$ ) เท่ากับ  $9.47 \text{ mA/cm}^2$  ค่าศักย์ไฟฟ้าในวงจรเปิด ( $V_{oc}$ ) เท่ากับ 600 mV และค่า Fill factor เท่ากับ 3.4% โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 18



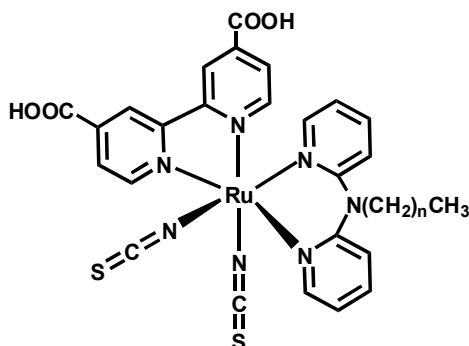
รูปที่ 18 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[RuL_1L_2(NCS)_2]$  (CS23)

Song H. Y. และคณะ (2009) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ที่ไม่ชอบน้ำสำหรับเป็นเซนซีไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม ในโครงสร้าง  $[Ru(dcbpyH_2)(L)(NCS)_2]$  (S8) เมื่อ  $dcbpyH_2$  คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine และ L คือ 4,4'-dicarboxy-octyl-2,2'-bipyridine ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ เทคนิค UV-Vis FTIR และ  $^1H$  NMR ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ศึกษาประสิทธิภาพการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากเซนซีไทเซอร์ไปยังพื้นผิว  $TiO_2$  พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ( $i_{sc}$ ) เท่ากับ  $13.02 \text{ mA/cm}^2$  ค่าศักย์ไฟฟ้าในวงจรเปิด ( $V_{oc}$ ) เท่ากับ 0.6 V ค่า Fill factor เท่ากับ 0.69 และประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเท่ากับ 5.36% เมื่อเปรียบเทียบกับ Z907 พบว่าค่า Fill factor ของ S8 สูงกว่าเมื่อทดสอบในสภาวะเดียวกัน โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 19



รูปที่ 19 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน S8 และ Z907

Wang P. และคณะ (2004) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ สำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม ในโครงสร้าง  $[Ru(dcbpyH_2)(L)(NCS)_2]$  เมื่อ  $dcbpyH_2$  คือ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine และ L คือ *N,N*-di-(2-pyridyl)-dodecylamine หรือ *N,N*-di-(2-pyridyl)-tetradecylamine ขึ้นชั้นโครงสร้างด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี ได้แก่ เทคนิค UV-Vis ART- FTIR และ  $^1H$ -NMR ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี จากการศึกษาการดูดกลืนแสงพบว่า สารประกอบเชิงซ้อน I เป็นเซนซิไทเซอร์ที่ดีกว่าสารประกอบเชิงซ้อน II เพราะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงครอบคลุมถึงความยาวคลื่นประมาณ 620 นาโนเมตร การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่สองชนิดนี้มีความประสบความสำเร็จในการปรับปรุงพัฒนาสีย้อมที่จะใช้เป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม เพราะให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเท่ากับ 8.2% โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 20

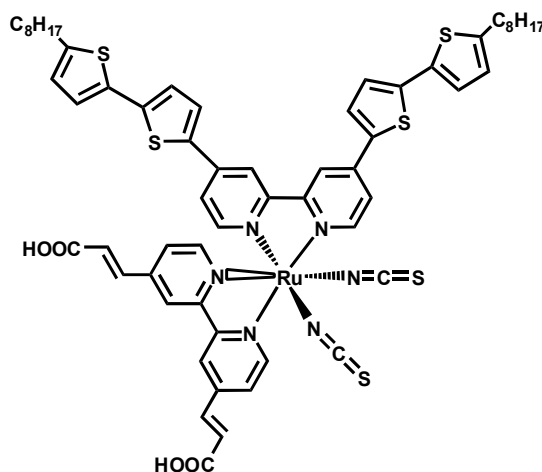


(1) Complex I    n = 13

(2) Complex II    n = 11

### รูปที่ 20 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน I และ II

Wu S. J. และคณะ (2010) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่มีหมู่ไวนิลอยู่ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิกกับวงไพรีดีน สำหรับเป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม ในโครงสร้าง  $[\text{Ru}(\text{dcvbpvH}_2)(\text{abtpy})(\text{NCS})_2](\text{CYC-B5})$  เมื่อ  $\text{dcvbpvH}_2$  คือ 4,4'-dicarboxyvinyl-2,2'-bipyridine และ  $\text{abtpy}$  คือ alkyl-bithiophenes substituted bipyridine พบว่าสารประกอบชนิดนี้ให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับ  $2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ที่ความยาวคลื่น 562 นาโนเมตร ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเท่ากับ 9.12% โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 21



### รูปที่ 21 โครงสร้างของสารประกอบ CYC-B5

### 1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ ยืนยันโครงสร้าง และศึกษาสมบัติเชิงแสงของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) และสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่มีลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

2. เพื่อศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ ในการเป็นเซนซิไทเซอร์ของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม

**บทที่ 2**  
**วิธีการวิจัย**

**2.1 วัสดุดิบ**

**2.1.1 สารเคมี**

**บริษัท Fluka**

- 2.1.1.1 2-อะมิโนไพริดีน (2-aminopyridine,  $C_5H_5N$ , A.R. grade)
- 2.1.1.2 เตตระบิวทิลแอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAH),  $C_{16}H_{36}F_6NP$ , A.R. grade)

**บริษัท Merck**

- 2.1.1.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodiumhydroxide (NaOH), A.R. grade)
- 2.1.1.4 ซิลิกาเจล ขนาดอนุภาค 0.063-0.200 มิลลิเมตร (silica gel mesh 0.063-0.200 mm, A.R. grade)

**บริษัท Sigma Aldrich**

- 2.1.1.5 *N,N*-ไดเอทิล -1,4- ไนโตรโซอะนิลีน (*N,N*-Diethyl -1,4-nitrosoaniline,  $ONC_6HN(C_2H_5)_2$ , A.R. grade)
- 2.1.1.6 ไดคลอโร (พี-ไซมีน) รูทีเนียม ไดเมอร์ (Dichloro (*p*-cymene)ruthenium dimer,  $C_{20}H_{28}C_{14}Ru_2$ , A.R. grade)
- 2.1.1.7 เฟอโรซีน (Ferrocene,  $Fe(C_5H_5)_2$ , A.R. grade)
- 2.1.1.8 4,4'-ไดคาร์บอกซิลิก-2,2'-ไบไพริดีน (4,4'-Dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine,  $C_{12}H_8N_2O_4$ , A.R. grade)

**บริษัท GE Healthcare**

- 2.1.1.9 เซฟาเดกซ์ แอล-เอช 20 (sephadex LH-20, A.R. grade)

**2.1.2 ตัวทำละลาย**

**บริษัท Merck**

- 2.1.2.1 เบนซีน (Benzene,  $C_6H_6$ , A.R. grade)
- 2.1.2.2 เฮกเซน (Hexane,  $C_6H_{12}$ , A.R. grade)
- 2.1.2.3 เมทานอล (Methanol,  $CH_3OH$ , A.R. grade)
- 2.1.2.4 ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane,  $CH_2Cl_2$ , A.R. grade)

**บริษัท Lab Scan**

- 2.1.2.5 อะซิโตน (Acetone,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , A.R. grade)
- 2.1.2.6 อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , A.R. grade)
- 2.1.2.7 คลอโรฟอร์ม (Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ , A.R. grade)
- 2.1.2.8 ไดเมทิลฟอร์มามาไมด์ (Dimethylformamide (DMF),  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , A.R. grade)
- 2.1.2.9 ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , A.R. grade)
- 2.1.2.10 เอทานอล (Ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , AR grade)
- 2.1.2.11 เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate, AR grade)

**บริษัท BHD**

- 2.1.2.12 ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide (DMSO),  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , A.R. grade)
- 2.1.2.13 เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran , THF A.R. grade)

**2.2 การเตรียมลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน****2.2.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ 2-(4'-N,N- diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)**

ละลาย 2-aminopyridine (0.501 กรัม, 0.005 โมล) ด้วยเบนซีน 5.0 มิลลิลิตร ในขวดกั่นกลมโดยคนตลอดเวลา เติมเบนซีนอีก 5.0 มิลลิลิตร เพื่อชะ 2-aminopyridine ที่อาจติดอยู่ที่ผิวด้านข้างขวด เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 25 M ปริมาตร 6.0 มิลลิลิตร ที่ละลายอย่างช้าๆ (ประมาณ 20 วินาทีต่อหนึ่งหยด) ภายใต้การควบคุมอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส และคนตลอดเวลา ทิ้งไว้ 5 นาที เติม *N,N*-diethyl-1,4-nitrosoaniline (0.801 กรัม, 0.005 โมล ที่บดละเอียด) อย่างช้าๆ หลังจากนั้นรีฟลักซ์เป็นเวลา 11 ชั่วโมง วางทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง สกัดด้วยเบนซีนปริมาตร 25.0 มิลลิลิตร นำไปประเหยให้เหลือปริมาตรประมาณ 5.0 มิลลิลิตร ทำให้บริสุทธิ์ด้วยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยเฟสอยู่กับที่คือ ซิลิกาเจล ขนาดอนุภาค 100 มิลลิเมตร เฟสเคลื่อนที่เป็นตัวทำละลายผสมระหว่าง เฮกเซน : เอทิลอะซิเตต อัตราส่วน 9:1, 8:2 และ 7:3 ตามลำดับ

### 2.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl

ละลาย dichloro(*p*-cymene)ruthenium (II) dimer (0.306 กรัม 0.5 มิลลิโมล) ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวเรน (THF) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมลิแกนด์ deazpy (0.254 กรัม 1.0 มิลลิโมล) สีของสารผสมจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเขียวเข้ม คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง กรองตะกอนออกและล้างตะกอนด้วย THF และกรองอีกครั้ง นำตะกอนที่ได้ละลายในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร ตกตะกอนด้วย ไดเอทิลอีเทอร์ ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร

### 2.2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] เมื่อ dcbpyH<sub>2</sub> คือ 4,4' - dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine และ deazpy คือ 2-(4'-*N,N*-diethylamino phenylazo) pyridine

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] โดยการปรับปรุงวิธีการของ Sahin และคณะ ซึ่งสังเคราะห์ผ่านสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH<sub>2</sub>) Cl]Cl โดยละลาย [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl (60 มิลลิกรัม 0.1 มิลลิโมล) ในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) 50 มิลลิลิตร เติมลิแกนด์ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine (dcbpyH<sub>2</sub>) (0.08 กรัม 0.032 มิลลิโมล) รีฟลักซ์ของผสมที่อุณหภูมิ 155 – 156 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง กรองขณะร้อนเพื่อแยกส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยา นำส่วนที่เป็นน้ำระเหยตัวทำละลายออก ละลายของแข็งด้วยเมทานอล ตกตะกอนด้วย ไดเอทิลอีเทอร์ หลังจากนั้นละลาย [Ru(deazpy)(dcbpyH<sub>2</sub>)Cl]Cl (67 มิลลิกรัม 0.1 มิลลิโมล) ในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) 50 มิลลิลิตร เติมลิแกนด์แอมโมเนียมไทโอไซยานเนต มากเกินพอ (10.0 มิลลิโมล, 0.81 กรัม) รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 145-146 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง วางทิ้งไว้ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง นำไประเหยตัวทำละลายออก เติมน้ำลงไปปริมาตร 20 มิลลิลิตร กรองแบบลดความดันโดยใช้ sinter glass ขนาดรูพรุน 4-4.5 ไมโครเมตร ล้างตะกอนด้วยเมทานอลและไดเอทิลอีเทอร์ ตามลำดับ

## 2.3 การยืนยันโครงสร้างของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน

### 2.3.1 นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (NMR spectroscopy)

การยืนยันโครงสร้างลิแกนด์ deazpy และสารประกอบเชิงซ้อน ใช้เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$   $^{13}\text{C-NMR}$  ซึ่งเป็นเทคนิคพื้นฐานในการวิเคราะห์จำนวนโปรตอนและคาร์บอนที่มีอยู่ในโครงสร้าง ตัวทำละลายที่ใช้คือ คลอโรฟอร์ม-ดี ( $\text{CDCl}_3$ ) และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ( $\text{DMSO-}d_6$ ) โดยใช้เครื่องรุ่น BRUKER AVANCE 300 FT-NMR ความถี่ 300 MHz

### 2.3.2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Elemental analysis)

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C, H, N ในลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อน เป็นการตรวจสอบยืนยันจำนวน C, H และ N ให้สอดคล้องกับโครงสร้างของสารประกอบ ใช้ตัวอย่างในการทดสอบ 20 มิลลิกรัม โดยใช้ CHNS-O Analyzer, CEvInstruments Flash EA 1112 Series, Thermo Quest, Italy

### 2.3.3 พูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)

IR เป็นเทคนิคที่ใช้ในการยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในโครงสร้างของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน โดยสัญญาณที่ปรากฏเป็นการสั่นของพันธะภายในโมเลกุลที่ความถี่ต่างกัน การสั่นของโมเลกุลมี 2 ประเภท คือ การสั่นแบบยืด (stretching) และการสั่นแบบงอ (bending) การทดลองนี้เตรียมตัวอย่างโดยใช้ KBr บดกับสารตัวอย่างและอัดเป็นแผ่นบาง ใช้เครื่อง FTIR รุ่น BX Perkin Elmer FTIR จากเลขคลื่น  $4000$  ถึง  $400\text{ cm}^{-1}$

### 2.3.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (Single crystal X-ray Diffractometry)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างของผลึก ทดสอบโดยใช้เครื่อง Bruker APEX diffractometer โดยใช้โปรแกรม SHLEXL97



### 2.3.5 แมสสเปกโทรสโกปี (Mass Spectroscopy)

แมสสเปกโทรสโกปี เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบ โดยมีหลักการ คือ ทำให้สารกลายเป็นไอออน แล้วแยกไอออนต่างๆออกจากกันตามค่าประจุมวล (m/z) (วัชรินทร์, 2550) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์มวลโมเลกุลเพื่อยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ทดสอบโดยใช้เทคนิค ES-MS. ใช้ตัวอย่าง 20 มิลลิกรัม

## 2.4 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง

### 2.4.1 การศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน

เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาหาค่าการดูดกลืนแสงของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อนในการทดลองนี้คือ เครื่อง ยูวี-วิสิเบิลรุ่น Specord S100 แสดงคังรูปที่ 22 โดยมีหลอดควิที่-เรียมและทั้งสแตนเป็นแหล่งกำเนิดแสงซึ่งครอบคลุมในช่วงยูวีและวิสิเบิลตามลำดับ เตรียมสารตัวอย่างของลิแกนด์ให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ โดยละลายลิแกนด์ deazpy 0.0025 กรัม (มวลโมเลกุลของ deazpy เท่ากับ 254.21 กรัม/โมล) ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ได้แก่ เฮกเซน ไคคลอโรโรมีเทน อะซิโตไนไตรล์ เอทานอล ใช้ควิเวตขนาด 1 x 1 (เซนติเมตร)<sup>2</sup> ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) คำนวณได้จากสมการของ Lambert และ Beer (Lambert – Beer 's Law) แสดงดังสมการที่ 2.1

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

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง

b คือ ความยาวของทางเดินแสงซึ่งเป็นความกว้างของควิเวต (cm)

c คือ ความเข้มข้น (mol/L, M)

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

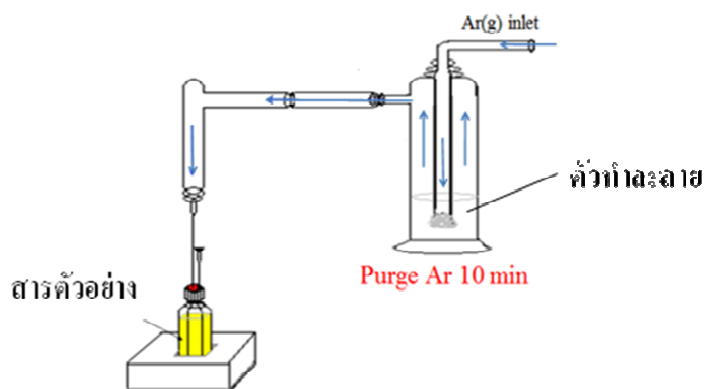


รูปที่ 22 เครื่องยูวี- วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Specord S100

#### 2.4.2 การศึกษาคุณสมบัติการเปล่งแสง

ศึกษาคุณสมบัติการเปล่งแสงโดยใช้เครื่อง luminescence spectrometer รุ่น LS55 ดังรูปที่ 24 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer โดยมี Xenon เป็นแหล่งกำเนิดแสงซึ่งครอบคลุมความยาวคลื่นในช่วง 250 – 800 นาโนเมตร

เตรียมสารละลายตั้งต้นของลิแกนด์ deazpy ในตัวทำละลาย ไคคลอโรมีเทนและอะซิโตนไนไตรล์ ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ โดยชั่ง deazpy 0.0013 กรัม (มวลโมเลกุลของ deazpy เท่ากับ 254.21 กรัม/โมล) เจือจางให้มีความเข้มข้นเท่ากับ  $5 \times 10^{-3}$  โมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ และเตรียมให้มีความเข้มข้น  $1 \times 10^{-6}$  โมลาร์ ในตัวทำละลายไคคลอโรมีเทน นำสารละลาย deazpy ที่เจือจางแล้วกำจัดออกซิเจน โดยการแทนที่ด้วยแก๊สอาร์กอนดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 การกำจัดแก๊สออกซิเจนด้วยการแทนที่ด้วยแก๊สอาร์กอน

จากรูป เติมสารละลายลงในคิวเวตที่สะอาด ปิดปากคิวเวตด้วยเซพตัม (septum) ในฝาเกลียว กำจัดออกซิเจนออกโดยการแทนที่แก๊สออกซิเจนด้วยแก๊สอาร์กอนผ่านทางเข็มฉีดยายาว โดยแก๊สออกซิเจนจะถูกกำจัดออกทางเข็มฉีดยาสั้น เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้แก๊สอาร์กอนอิ่มตัวไปด้วยไอของตัวทำละลาย



รูปที่ 24 เครื่อง luminescence spectrometer รุ่น LS55

### 2.4.3 การศึกษาช่วงชีวิตของลิแกนด์ deazpy

ศึกษาช่วงชีวิตการเปล่งแสงของลิแกนด์ deazpy โดยใช้ modulation technique with digital storage oscilloscope แสดงดังรูปที่ 25 และควบคุมการทำงานโดยใช้โปรแกรม LD\_APP โดยมีรายละเอียดของเครื่องมือที่ใช้ดังนี้

- แหล่งกำเนิดแสงเป็น LED ความยาวคลื่น 370 nm
- excitation gray filter U340 nm
- long pass emission filter GG 400 nm
- ความถี่ 3-15 MHz
- Colloidal silica เป็นสารอ้างอิงของแสงจากการกระเจิง (scattering light)

(Rosspeintner A., 2006)



รูปที่ 25 เครื่อง Modulation technique with digital storage oscilloscope

#### 2.4.4 การศึกษาค่า Quantum yield

ศึกษาค่า quantum yield ของการเปล่งแสง โดยการเทียบค่ากับสารอ้างอิงมาตรฐาน coumarin 6 ในตัวทำละลายเอทานอล และคำนวณค่า quantum yield โดยใช้สมการของ Kotelevskiy (Kotelevskiy S.I., 1998) ดังแสดง

$$\Phi_S = \frac{I_S(1-10^{-OD_R})}{I_R(1-10^{-OD_S})} \left( \frac{n_S}{n_R} \right)^2 \Phi_R \quad (2.2)$$

เมื่อ  $\Phi_S$  และ  $\Phi_R$  คือ quantum yield ของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงตามลำดับ

$I_S$  และ  $I_R$  คือ ค่าที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟสเปกตรัมการเปล่งแสงของสารตัวอย่างและสารอ้างอิง ตามลำดับ

$OD_S$  และ  $OD_R$  คือ ความหนาแน่นของการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ความยาวคลื่นกระตุ้นเดียวกันตามลำดับสามารถใช้ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ได้

$n_S$  และ  $n_R$  คือ ค่าดัชนีหักเหแสง (refractive index) ของตัวทำละลายในสารตัวอย่างและสารอ้างอิงตามลำดับ ศึกษาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 25 องศาเซลเซียส

## 2.5 การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ไซคลิกโวลแทมเมตรี คือ วิธีการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า ใช้ตรวจวัดศักย์ไฟฟ้าและความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์ การศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode หรือ Auxillary electrode)

- **ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode)** โดยทั่วไปทำจากวัสดุที่นำไฟฟ้า เช่น แกลสซีคาร์บอน (glassy carbon) แพลตินัม และทองคำ เป็นต้น ซึ่งจะศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า สำหรับการศึกษาในงานวิจัยนี้ ใช้แกลสซี คาร์บอน เส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าสัมผัส 2 มิลลิเมตร

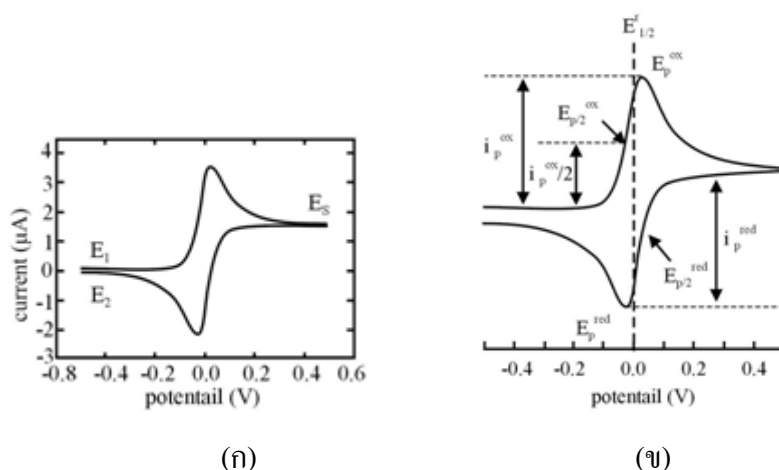
- **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)** โดยทั่วไปนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่และไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมอรัมอิ่มตัว (Saturated Calomel Reference Electrode, SCE) และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้การเทียบค่ากับสารมาตรฐานภายใน (internal standard) อย่างเฟอร์โรซีน (ferrocene) โดยอาจเทียบค่าโดยตรงกับคู่อิเล็กโทรดกลับได้ของเฟอร์โรซีน หรือเทียบศักย์ไฟฟ้าของเฟอร์โรซีนในตำแหน่งที่มีการรายงานค่าศักย์ไฟฟ้ามาก่อน เช่น คู่อิเล็กโทรดกลับได้ของเฟอร์โรซีนปรากฏที่ +0.44 V เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง SCE ในตัวทำละลาย อะซิโตนไตรล์ เป็นต้น

- **ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode หรือ auxillary electrode)** โดยทั่วไปนิยมใช้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสกว้าง ซึ่งนิยมใช้ แพลตินัม

- **สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Supporting Electrolyte)** ช่วยในการลดความต้านทานและช่วยในการนำไฟฟ้าของตัวทำละลาย สารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่วนใหญ่นิยมใช้สารประกอบไอออนิกที่ไม่มีปฏิกิริยาตอบสนองต่องานทางไฟฟ้าเคมี

ผลการศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะได้กราฟที่แสดงผล เรียกว่า โวลแทมโมแกรม แสดงดังรูปที่ 26 ก ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ และจากรูปที่ 26 ข เป็นการสแกนจากศักย์ไฟฟ้าบวกไปยังศักย์ไฟฟ้าลบจนครบรอบ ซึ่งศักย์ไฟฟ้าบวกเกิดการออกซิไดซ์สารตัวอย่างที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเป็นกระแสไฟฟ้าบวก (anodic peak current,  $I_{pa}$ ) และศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเป็นศักย์ไฟฟ้าเป็นออกซิเดชัน (anodic peak potential,

$E_{pa}$ ) ส่วนศักย์ไฟฟ้าที่เป็นการรีดิวซ์โมเลกุลที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเป็นกระแสไฟฟ้าลบ (cathodic peak current,  $I_{pc}$ ) ศักย์ไฟฟ้าเป็นศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (cathodic peak potential,  $E_{pc}$ )



รูปที่ 26 (ก) แสดงโวลแทมโมแกรมเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (ข) โวลแทมโมแกรมปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible couple)

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชันและครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน รวมเรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ทางไฟฟ้าเคมีเรียกว่า ปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible couple) หรือคู่อิเล็กโตรดที่ผันกลับได้ ศักย์ไฟฟ้าที่รายงาน ( $E_{1/2}$ ) เป็นค่าเฉลี่ย ระหว่าง  $E_{pa}$  กับ  $E_{pc}$  แสดงดังสมการที่ 2.3

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.3)$$

ในกรณีที่ค่า  $\Delta E (E_{pc} - E_{pa})$  ต่างกันมากกว่า 59 mV และค่า  $I_{pc}/I_{pa}$  มีอัตราส่วนไม่เท่ากับ 1 แต่ยังคงปรากฏศักย์ไฟฟ้า  $E_{pc}$  และ  $E_{pa}$  จากการสแกนไปข้างหน้า (forward scan) และการสแกนย้อนกลับ (reverse scan) เรียกคู่อิเล็กโตรดที่เกิดขึ้นว่า คู่อิเล็กโตรดของปฏิกิริยาเกือบผันกลับได้ (quasi-reversible couple) แต่หากคู่อิเล็กโตรดที่เกิดขึ้นไม่มีคู่อิเล็กโตรดผันกลับปรากฏเฉพาะตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า  $E_{pc}$  หรือ  $E_{pa}$  อันหนึ่งอันใด เรียกคู่อิเล็กโตรดที่เกิดขึ้นว่า คู่อิเล็กโตรดของปฏิกิริยาที่ไม่ผันกลับ (irreversible peak) แม้ว่าจะเพิ่มความเร็วของการสแกนแล้วก็ตาม

สำหรับงานวิจัยนี้ การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันของลิแกนด์ deazpy และสารประกอบเชิงซ้อน ศึกษาโดยใช้โปรแกรมของ Maclab ควบคุมการทำงานด้วยโปรแกรม ECHEM เวอร์ชัน 1.5 โดยใช้อิเล็กโทรด 3 ชนิด ดังนี้

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

ใช้ Ferrocene/Ferrocenium ( $Fc/Fc^+$ ) เป็น internal standard โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เปรียบเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าของ saturated calomel electrode (SCE) ในอะซิโตนไนไตรล์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.44 V

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : เตตระบิวทิลแอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต (tetrabutylammoniumhexafluorophosphate, TBAH) ซึ่งละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์

## 2.6 การทำเคมีคำนวณ : โดย ผศ.ดร. ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย และ นางสาวพรทิพย์ ทองยิ่ง

(ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ปี พ.ศ 2552)

การคำนวณโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนทั้งหมดใช้โปรแกรม Gaussian 03 ใช้การคำนวณของโครงสร้างที่ทำกร optimization แล้วในสารที่มีสถานะแก๊สโดยใช้ basis set PBE0:6-31G\* สเปกตรัมของ  $^1H$  NMR คำนวณโดยใช้ B3LYP/EPR-II สเปกตรัมการดูดกลืนแสงคำนวณจากอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นโดยใช้ TD-PBE0/6-31++G สเปกตรัม IR คำนวณโดยใช้โปรแกรมอะโวกาโดร

## 2.7 การวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า

(โดยกลุ่มวิจัย ผศ.ดร.วินิช พรหมอารักษ์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี)

การวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์โดยมีสารประกอบเชิงซ้อน ทดสอบโดยใช้เครื่อง Current-Voltage tester (I-V test) และเครื่อง Incident Monochromatic Photon to current Conversion Efficiency (IPCE tester)

การเตรียมเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสี่ข้อม

- ขั้วทำงาน :  $TiO_2$  เคลือบอยู่บนแผ่นแก้ว FTO และมีแผ่นแก้วใสประกบ
- ขั้วช่วย : Pt เคลือบอยู่บนแผ่นแก้ว FTO และมีแผ่นแก้วใสประกบ
- สารละลายอิเล็กโทรไลต์ : ระบบ  $I/I_3^-$  ชื่อทางการค้า EL-HSE (High Stability Electrolyte)

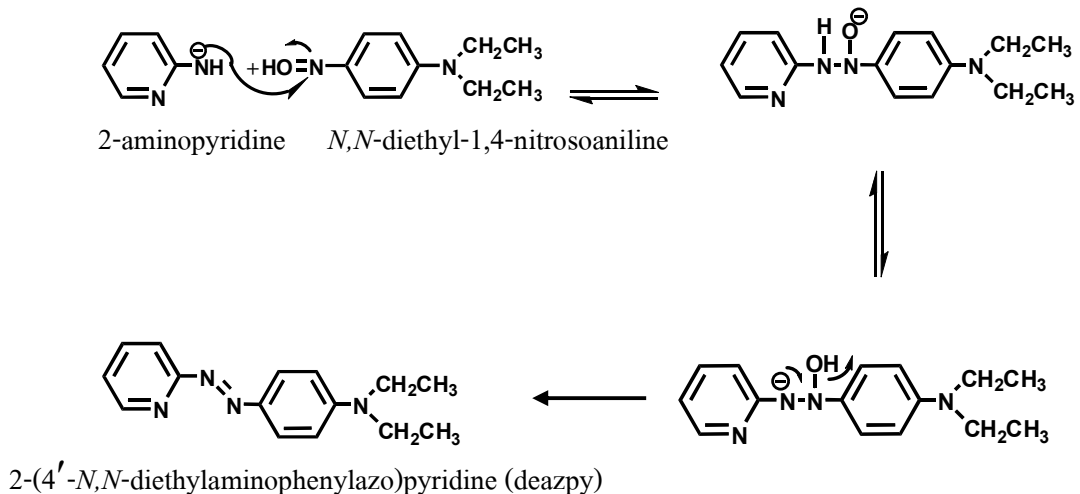
### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

##### 3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

ลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการ coupling ระหว่าง 2-aminopyridine กับ *N,N*-diethyl-1,4-nitrosoaniline ในตัวทำละลายเบนซีน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 27

ภายใต้สภาวะการทดลองดังที่กล่าวในบทที่ 2 ลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีส้ม ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 51.22 มีความเสถียรต่ออากาศและความชื้น และสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์และละลายได้เล็กน้อยในน้ำ ความสามารถในการละลายของลิแกนด์ deazpy ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 27 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)



ตารางที่ 3.1 ผลการทดสอบการละลายของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine(deazpy) ในตัวทำละลายอินทรีย์ การทดสอบใช้ลิแกนด์ 0.0010 กรัม ในตัวทำละลาย 3.0 มิลลิลิตร

| ตัวทำละลาย              | การละลาย |
|-------------------------|----------|
| เฮกเซน                  | +++      |
| โทลูอีน                 | +++      |
| เบนซีน                  | +++      |
| ไดคลอโรมีเทน            | +++      |
| คลอโรฟอร์ม              | +++      |
| เอทิล อะซิเตต           | +++      |
| อะซิโตน                 | +++      |
| อะซิโตนไนไตรล์          | +++      |
| ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) | +++      |
| ไดเมทิลซัลโฟไซด์ (DMSO) | +++      |
| เอทานอล                 | +++      |
| เมทานอล                 | +++      |
| น้ำ                     | +        |

+++ หมายถึง ละลายได้ดี

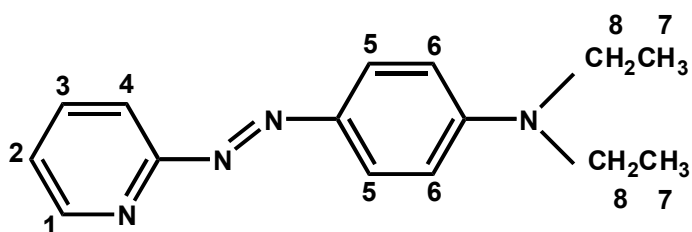
+ หมายถึง ละลายได้เล็กน้อย

การที่ลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ขั้วต่ำนั้นเป็นเพราะในโครงสร้างของลิแกนด์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยโครงสร้างส่วนที่ไม่มีขั้ว เช่น วงฟีนิล (phenyl) และหมู่อัลคิล (alkyl) และส่วนที่เป็นขั้วจากการมี N ในวงพิริดีน (pyridine) N ของเอโซ (azo group) และ N ของหมู่แทนที่อะนิลีน (aniline) บนวงฟีนิล ทำให้ deazpy สามารถละลายในตัวทำละลายมีขั้วได้ และอะตอมของไนโตรเจนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำจึงสามารถละลายในน้ำได้เล็กน้อย

### 3.1.2 การยืนยันโครงสร้างลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

#### 3.1.2.1 นิวเคลียส แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี ( $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy)

สเปกตรัม  $^1\text{H}$ -NMR ของลิแกนด์ deazpy แสดงดังรูปที่ 29 ค่า chemical shift ( $\delta$ ,ppm) และ J-coupling (Hz) แสดงดังตารางที่ 3.2 ตำแหน่งกลุ่มโปรตอนแสดงดังรูปที่ 28



รูปที่ 28 โครงสร้างของลิแกนด์ deazpy และตำแหน่งกลุ่มโปรตอน

ตารางที่ 3.2 ค่า chemical shift ( $\delta$ ,ppm) และ J-coupling (Hz) ของลิแกนด์ deazpy

| ตำแหน่ง H | $\delta$ (ppm) | จำนวน H | ลักษณะสัญญาณ | J-coupling (Hz) |
|-----------|----------------|---------|--------------|-----------------|
| 1         | 8.60           | 1       | dd           | 4.5             |
| 4         | 7.96           | 1       | dd           | 9.3             |
| 2         | 7.79           | 1       | dt           | 6.3             |
| 5         | 7.69           | 2       | d            | 7.8             |
| 3         | 7.21           | 1       | dt           | 6.3             |
| 6         | 6.66           | 2       | d            | 9.3             |
| 7         | 3.40           | 4       | q            | 7.2             |
| 8         | 1.17           | 6       | t            | 7.5             |

d = doublet dd = doublet of doublet dt = doublet of triplet t = triplet q = quatet

ลิแกนด์ deazpy แสดงสัญญาณโปรตอนทั้งหมด 8 กลุ่ม อธิบายสัญญาณที่เกิดจากการคู่ควบของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงกันในโครงสร้างได้ดังนี้

โปรตอนตำแหน่งที่ 1 ในวงพีรีดีน อยู่ใกล้กับอะตอมไนโตรเจนจะแสดงสัญญาณไปทางสนามต่ำ (lowfield) แสดงสัญญาณเป็น doublet of doublet (dd) ซึ่งคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 2 ( $J = 4.5$  Hz) และคู่ควบระยะไกล (long range coupling) กับโปรตอนตำแหน่งที่ 3 ( $J = 1.8$  Hz)

โปรตอนตำแหน่งที่ 2 ถัดจากโปรตอนตำแหน่งที่ 1 แสดงสัญญาณเป็น doublet of triplet (dt) การแยก (split) ของ triplet peak ได้จากการคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 1 และตำแหน่งที่ 3 ( $J = 6.3$  Hz) การแยกของ doublet peak ได้จากการคู่ควบระยะไกล กับโปรตอนตำแหน่งที่ 4 ( $J = 1.5$  Hz)

โปรตอนตำแหน่งที่ 3 อยู่ตรงกันข้ามกับอะตอมไนโตรเจนในวงพีรีดีน ซึ่งได้รับผลจากอะตอมไนโตรเจนน้อยกว่าโปรตอนตำแหน่งที่ 2 ค่า จึงปรากฏที่ chemical shift ที่ต่ำกว่าสัญญาณจากการคู่ควบของโปรตอนตำแหน่งที่ 2 แสดงสัญญาณเป็น doublet of triplet การแยกของ triplet peak ได้จากการคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 2 และ 4 ( $J = 6.3$  Hz) และ คู่ควบระยะไกลกับโปรตอนตำแหน่งที่ 1 ( $J = 1.5$  Hz)

โปรตอนตำแหน่งที่ 4 ถัดจากโปรตอนตำแหน่งที่ 3 และได้รับผลของอะตอมไนโตรเจนจากพันธะ เอช (N=N) แสดงสัญญาณที่สนามต่ำกว่า (lowfield) กว่าโปรตอนตำแหน่งที่ 2 และ 3 แสดงสัญญาณเป็น doublet of doublet โดยคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 3 ( $J = 9.3$  Hz) และคู่ควบระยะไกลกับโปรตอนตำแหน่งที่ 2 ( $J = 1.5$  Hz)

โปรตอนตำแหน่งที่ 5 อะตอมจะมีสิ่งแวดล้อมคล้ายคลึงกับโปรตอนตำแหน่งที่ 5' (equivalent) ในวงฟีนิล (phenyl) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่อยู่ใกล้กับไนโตรเจนจากพันธะเอชจึงแสดงสัญญาณที่สนามสูงกว่า (highfield) โปรตอนตำแหน่งที่ 4 โปรตอนตำแหน่งที่ 5 จะคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 6 แสดงสัญญาณเป็น doublet ( $J = 7.8$  Hz) สัญญาณที่ตำแหน่งนี้จึงเกิดจากสองโปรตอน

โปรตอนตำแหน่งที่ 6 อะตอมมีสิ่งแวดล้อมคล้ายคลึงกับโปรตอนตำแหน่งที่ 6' (equivalent) ในวงฟีนิล (phenyl) ซึ่งอยู่ใกล้กับเฮเทอโรอะตอมไนโตรเจนของหมู่แทนที่อะนิลีน (aniline) สัญญาณที่เกิดจากการคู่ควบกับโปรตอนในตำแหน่งที่ 5 และ 5' ( $J = 9.3$  Hz) ปรากฏที่สนามต่ำเช่นเดียวกับโปรตอนในตำแหน่งที่ 5 และ 5' แต่หากเทียบกับตำแหน่งที่เกิดสัญญาณของโปรตอนกับตำแหน่งที่ 5 และ 5' แล้วนั้นโปรตอนในตำแหน่งที่ 6 และ 6' จะปรากฏที่สนามสูงกว่าโปรตอนตำแหน่งที่ 5 และ 5' เนื่องจากความแรงในการดึงอิเล็กตรอนของ N แต่ละกลุ่มไม่เท่ากัน กล่าวคือ N จากพันธะเอชสามารถดึงอิเล็กตรอนได้ดีกว่าส่วนที่เป็น N ของหมู่อะนิลีน ( $-NR_2$ ; R = alkyl) สัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ 5 และ 5' จึงปรากฏที่สนามต่ำกว่า (lowfield) และความสูงของสัญญาณเกิดจากสองโปรตอน

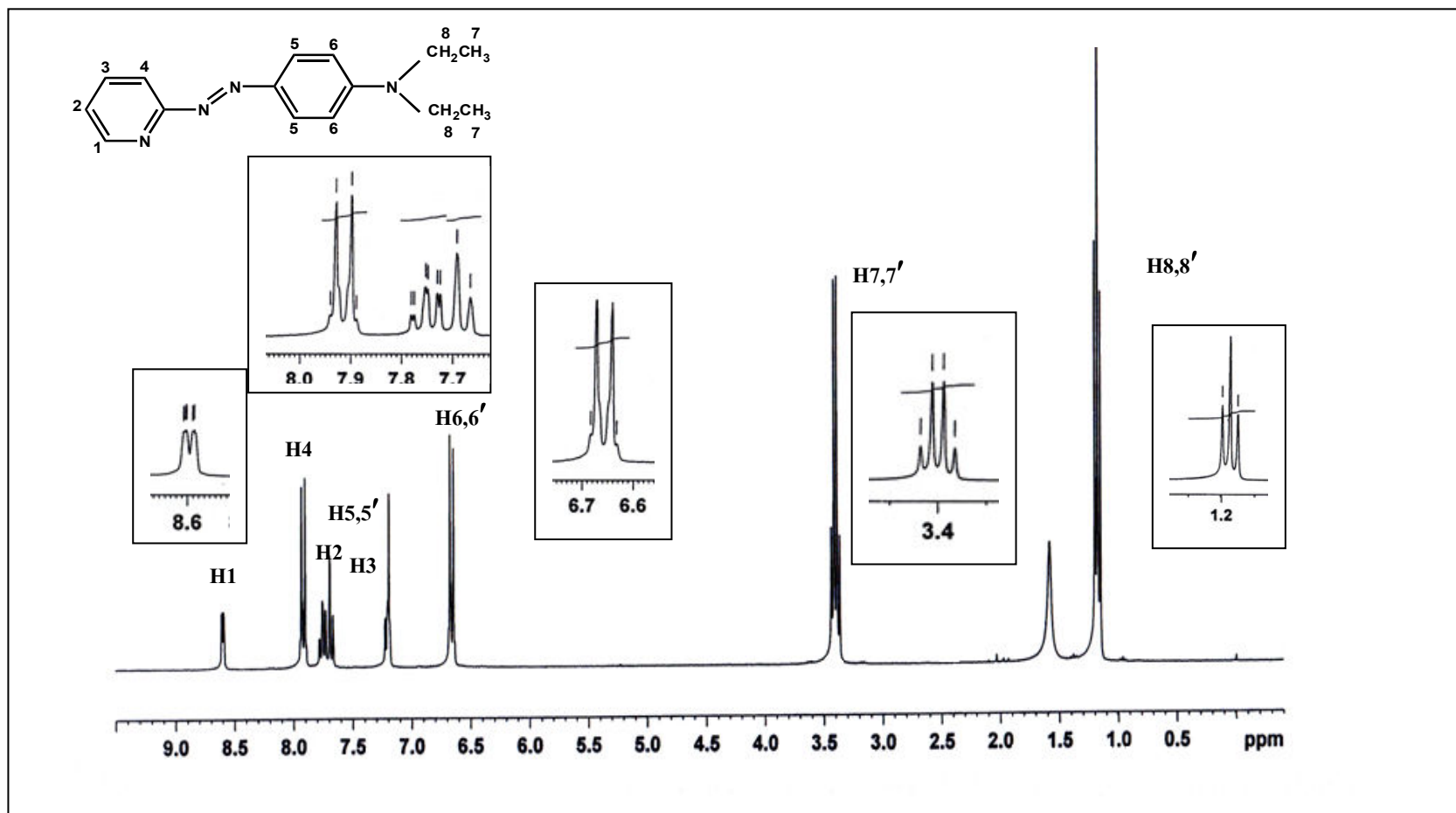
โปรตอนตำแหน่งที่ 7 เป็นโปรตอนของหมู่ methylene ( $-CH_2$ ) แสดงสัญญาณเป็น quartet ซึ่งคู่ควบกับโปรตอนในหมู่เมทิล ( $-CH_3$ ) ( $J = 7.2$  Hz)

โปรตอนตำแหน่งที่ 8 เป็นโปรตอนของหมู่เมทิล ( $-CH_3$ ) มีทั้งหมด 6 โปรตอนแสดงสัญญาณเป็น triplet ซึ่งเกิดจากการคู่ควบกับโปรตอนของหมู่ methylene ( $CH_2$ ) ( $J = 7.5$  Hz)

เมื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลอง B3LYP/EPR-II และ WP04/6-31G (d,p) ของกลุ่มวิจัย ศศ.ดร. ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย พบว่าค่า chemical shift ( $\delta$ , ppm) มีค่าใกล้เคียงกับค่า chemical shift ที่ได้จากการทดลอง และแบบจำลองจาก WP04/6-31G (d,p) ให้ผลการคำนวณที่ดีกว่าแบบจำลอง B3LYP/EPR-II เพราะค่า chemical shift ใกล้เคียงกับการทดลองมากกว่า ข้อมูลการเปรียบเทียบแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงการเปรียบเทียบค่า chemical shift ที่ได้จากการทดลองกับการคำนวณโดยใช้แบบจำลอง B3LYP/EPR-II และ WP04/6-31G (d,p)

| ตำแหน่ง H | ค่า chemical shift ( $\delta$ , ppm) |              |                 |
|-----------|--------------------------------------|--------------|-----------------|
|           | การทดลอง                             | B3LYP/EPR-II | WP04/6-31G(d,p) |
| 1-H       | 8.60                                 | 8.74         | 8.55            |
| 4-H       | 7.96                                 | 7.47         | 7.05            |
| 2-H       | 7.79                                 | 8.10         | 7.53            |
| 5-H       | 7.69                                 | 8.24         | 7.75            |
| 3-H       | 7.92                                 | 8.19         | 7.76            |
| 6-H       | 6.66                                 | 7.05         | 6.59            |
| 7-H       | 3.42                                 | 3.53         | 3.26            |
| 8-H       | 1.17                                 | 1.16         | 1.13            |



รูปที่ 29 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

### 3.1.2.2 พูเรีย์ทรานสฟอร์มอินฟารีด สเปกโตรสโกปี ( FTIR spectroscopy)

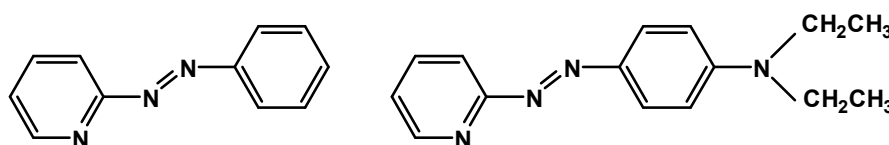
IR สเปกตรัม ของลิแกนด์ deazpy แสดงสัญญาณในช่วงความถี่ 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 31 ข้อมูลการสั่นของพันธะสำคัญที่เลขคลื่นต่างๆแสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงข้อมูล IR สเปกตรัมของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethyl aminophenylazo) pyridine (deazpy)

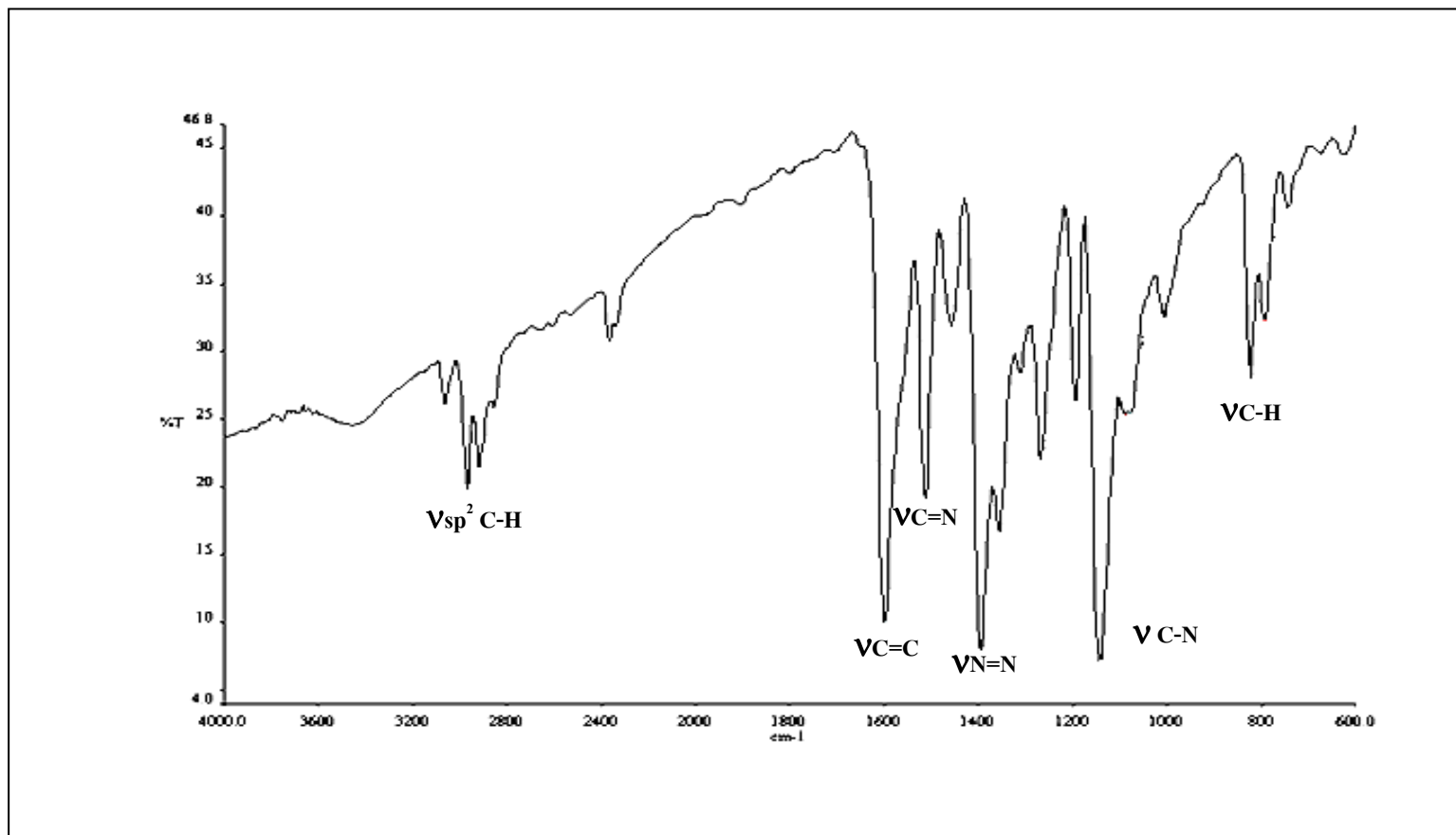
| การสั่นของพันธะ                            | ความถี่ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--|------------------------------|
| $\text{sp}^2$ C-H stretching               | 3080(s)                      |
| N=N stretching                             | 1399(s)                      |
| C=C stretching                             | 1601(s)                      |
| C=N  | 1516(s) 1460(w) 1449(m)      |
| C-H bending ของ para disubstituted benzene | 825(m)                       |

s = strong, m = medium w= weak

ความถี่ในช่วง 1600 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  เป็นการยืดของพันธะ C=C (1601  $\text{cm}^{-1}$ ) และ C=N (1516  $\text{cm}^{-1}$ ) ของวงไพริดีน และวงฟีนิล ส่วน N=N ของหมู่เอโซของลิแกนด์ deazpy ปรากฏที่เลขคลื่น 1399  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งพันธะ N=N เป็นพันธะที่สำคัญของลิแกนด์ deazpy และลิแกนด์ azpy (รูปที่ 30) จากเลขคลื่นแสดงการยืดของ N=N ของหมู่เอโซของลิแกนด์ deazpy ในงานวิจัยนี้เมื่อเปรียบเทียบกับของลิแกนด์ azpy ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่น 1420  $\text{cm}^{-1}$  (Krause and Krause, 1980) พบว่ามีความแข็งแรงกว่าพันธะของลิแกนด์ deazpy เพราะลิแกนด์ deazpy มีส่วนที่เป็นหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน ทำให้อันดับของพันธะ (bond order) ลดลง ความแข็งแรงของพันธะจึงลดลง



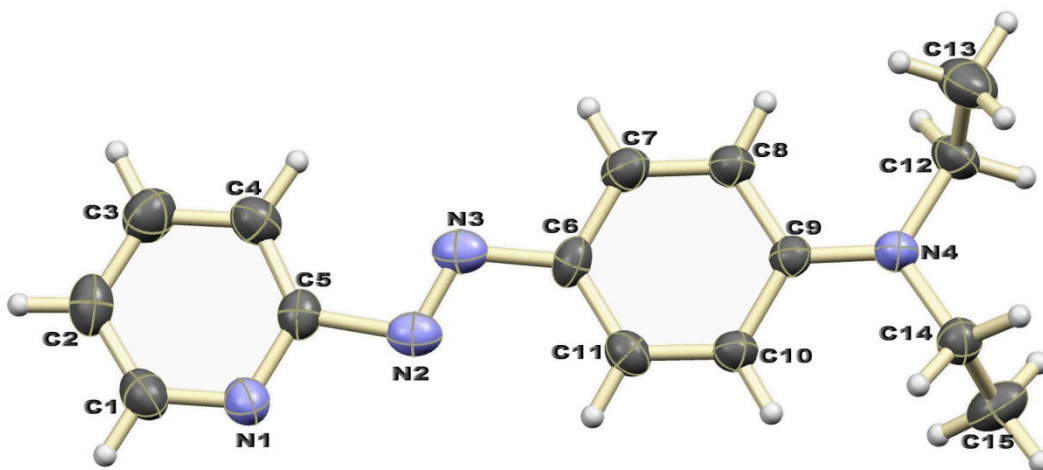
รูปที่ 30 โครงสร้างของลิแกนด์ 2-(phenylazo)pyridine (azpy) และลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)



รูปที่ 31 สเปกตรัม IR ของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

### 3.1.2.3 เอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรคโตเมตรี (X-ray Diffractometry)

ในการยืนยันโครงสร้างของลิแกนด์ deazpy โดยใช้เทคนิคเอกซ์เรย์ ดิฟแฟรคโตเมตรี (X-ray diffractometry) นั้น ผลึกเดี่ยว (single crystal) ที่ใช้ศึกษาเตรียมโดยการตกผลึกในตัวทำละลายเฮกเซนต่อเมทานอลอัตราส่วน 3:2 ผลการศึกษาพบว่าโครงสร้างของลิแกนด์อิสระเป็นแบบทรานส์ (*trans*) โดยอะตอมของไนโตรเจนในวงไพรีดีน (pyridine) อยู่ในตำแหน่งที่ตรงข้ามกับอะตอมของไนโตรเจนของหมู่อะโซ (azo) แสดงดังรูปที่ 32 ข้อมูลผลึก ความยาวพันธะ และมุมพันธะสำคัญบางส่วนแสดงในตารางที่ 3.5 ตารางที่ 3.6 และตารางที่ 3.7 การเปรียบเทียบความยาวพันธะของอะตอมไนโตรเจนของลิแกนด์ deazpy ระหว่างการคำนวณโดยใช้ PBE0/6-31G\*\* กับการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.8 (ข้อมูลความยาวพันธะและมุมพันธะทั้งหมดอยู่ในภาคผนวก)

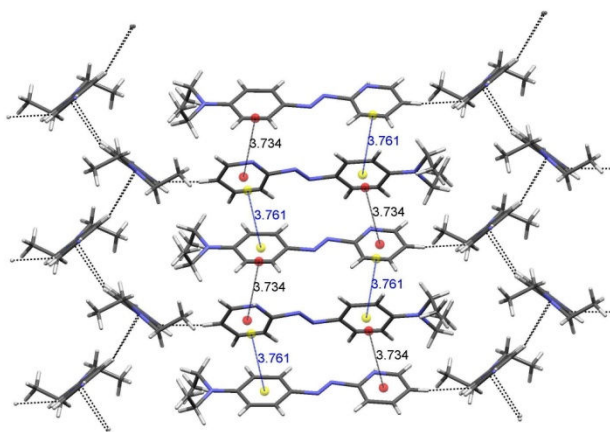


รูปที่ 32 โครงสร้างแบบทรานส์ของผลึกเดี่ยวลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

ผลการศึกษาพบว่าโครงสร้างของลิแกนด์เป็นแบบทรานส์ (*trans*) รอบพันธะของเอโซ (N=N) ซึ่งวงไพรีดีน (pyridine) และวงฟีนิล (phenyl) เกือบจะอยู่ในระนาบเดียวกัน มีมุมไดฮีดรอล (dihedral angle) รอบพันธะเอโซระหว่าง C(5)N(2)N(3)C(6) เท่ากับ  $-179.2(2)^\circ$  ซึ่งแตกต่างจากระนาบเส้นตรงน้อยมาก ( $\approx 0.1^\circ$ ) การที่วงไพรีดีนและวงฟีนิลอยู่ในระนาบเดียวกันทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากหมู่แทนที่ไดอัลคิลอะมิโน (dialkylamino substituent) ไปยังหมู่อะโซเกิดขึ้นได้ดี ความยาวพันธะของเอโซ (N=N) ซึ่งเป็นพันธะที่สำคัญเท่ากับ  $1.211(3) \text{ \AA}$  ซึ่งไม่สามารถเปรียบเทียบกับข้อมูลของลิแกนด์ azpy ในโครงสร้าง *trans* ได้เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องลิแกนด์ azpy เป็นของเหลว (จุดหลอมเหลวต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง) ดังนั้นจึงอาศัยการเปรียบเทียบกับ



ผลการทำเคมีคำนวณของโครงสร้าง *trans*-azpy พบว่าความยาวพันธะของเอโซ (N=N) ของ azpy ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่มีหมู่แทนที่ของไดอัลคิลอะมิโน (dialkylamino substituent) พันธะมีความแข็งแรงกว่าของลิแกนด์ deazpy เนื่องจากการมีหมู่แทนที่ไดอัลคิลอะมิโน (dialkylamino substituent) ทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากหมู่แทนที่บนวงพีนิลมายังพันธะเอโซ (N=N) ทำให้ความแข็งแรงของพันธะลดลง (Yoopensuk, 2012) นอกจากนี้ยังพบว่าแรงระหว่างโมเลกุลของลิแกนด์ deazpy เกิดขึ้นระหว่างอะตอม C-H... N เป็นพันธะไฮโดรเจนอย่างอ่อนระหว่างอะตอมของไนโตรเจน (pyridine) กับอะตอมของไฮโดรเจน (pyridine) ของโมเลกุลที่อยู่ติดกันและการจัดเรียงโมเลกุลของวงพีริดีนกับวงพีนิลในโครงสร้างของลิแกนด์ deazpy เป็นแบบ C(2)-H(2) ... N<sup>i</sup>(1) เมื่อระยะระหว่าง C ... N เท่ากับ 3.345 Å ( symmetry code i = -x+1, y-1/2, -z+5/2) (ข้อมูลแสดงไว้ในภาคผนวก) นอกจากนี้ยังพบอันตรกิริยาแบบ  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  stacking) ระหว่างวงพีริดีนและวงพีนิลของโมเลกุลที่อยู่ติดกันเป็นแบบ edge – to – face แสดงดังรูปที่ 33 ระยะห่างของระนาบระหว่างจุดศูนย์กลางวงพีริดีนกับวงพีนิล (centroid – centroid distance) อยู่ระหว่าง 3.734 และ 3.761 Å (ข้อมูลทั้งหมดแสดงไว้ในภาคผนวก)



รูปที่ 33 อันตรกิริยา ( $\pi$ - $\pi$  stacking) ระหว่างโมเลกุลของวงพีริดีนและวงพีนิลต่างระนาบกันแบบ edge – to – face

ตารางที่ 3.5 ข้อมูลผลึกเดี่ยวของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

| Identification code                                 | Deazpy   |
|---|--|
| Empirical formula                                   | $C_{15}H_{18}N_4$  |
| Formula weight                                      | 254.33   |
| Temperature   | 293(2) K   |
| Wavelength  | 0.71073 Å  |
| Crystal system                                      | Orthorhombic   |
| Space group   | $P2_12_12_1$ (No.19)   |
| Unit cell dimensions                                | $a = 7.4904(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$<br>$b = 9.1010(8)$ Å $\beta = 90^\circ$<br>$c = 21.0145(18)$ Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume  | 1432.6(2) Å <sup>3</sup>   |
| <i>Z</i>  | 4  |
| Density (calculated)                                | 1.179 mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient                              | 0.073 mm <sup>-1</sup>   |
| <i>F</i> (000)                                      | 544  |
| Crystal size  | 0.312 x 0.165 x 0.032 mm <sup>3</sup>  |
| Theta range for data collection                     | 1.94 to 24.99°.  |
| Index ranges  | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24  |
| Reflections collected                               | 13573  |
| Independent reflections                             | 2511 [ <i>R</i> (int) = 0.0455]  |
| Completeness to theta = 25.00°                      | 100.0 %  |
| Absorption correction                               | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                                   | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters                      | 2511 / 0 / 175   |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>            | 1.056  |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> 1 = 0.0531, <i>wR</i> 2 = 0.1056  |
| <i>R</i> indices (all data)                         | <i>R</i> 1 = 0.0801, <i>wR</i> 2 = 0.1167  |
| Largest diff. peak and hole                         | 0.237, -0.141 e.Å <sup>-3</sup>  |

ตารางที่ 3.6 ความยาวพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมในโมเลกุล 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ผลึกเดี่ยว

| พันธะ     | ความยาวพันธะ(Å) |
|-----------|-----------------|
| N(1)-C(5) | 1.313(3)        |
| N(1)-C(1) | 1.326(3)        |
| C(4)-C(5) | 1.356(4)        |
| N(2)-C(5) | 1.495(3)        |
| N(2)-N(3) | 1.211(3)        |
| N(3)-C(6) | 1.439(3)        |
| N(4)-C(9) | 1.361(3)        |

ตารางที่ 3.7 มุมพันธะบางส่วนระหว่างอะตอมในโมเลกุลของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylamino phenylazo)pyridine (deazpy) ผลึกเดี่ยว

| พันธะ           | มุมพันธะ(°) |
|-----------------|-------------|
| N(1)-C(5)-N(2)  | 110.6(2)    |
| C(4)-C(5)-N(2)  | 125.2(2)    |
| C(5)-N(2)-N(3)  | 109.1(2)    |
| N(2)-N(3)-C(6)  | 113.6(2)    |
| N(3)-C(6)-C(7)  | 114.2(2)    |
| N(3)-C(6)-C(11) | 127.0(2)    |
| C(12)-N(4)-C(9) | 122.3(2)    |
| C(13)-N(4)-C(9) | 122.8(2)    |
| C(8)-C(9)-N(4)  | 121.2(2)    |

ตารางที่ 3.8 ข้อมูลผลการเปรียบเทียบความยาวพันธะของอะตอมในโมเลกุลของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ระหว่างการคำนวณโดยใช้ PBE0/6-31G\*\* กับการทดลอง

| optimized geometry    | PBE0/6-31G**<br>(การคำนวณ) | X-ray (การทดลอง) |
|-----------------------|----------------------------|------------------|
| N(2)-N(3)             | 1.258                      | 1.211(3)         |
| N(3)-C(6)             | 1.396                      | 1.439(3)         |
| N(2)-C(5)             | 1.416                      | 1.495(3)         |
| N(1)-C(5)             | 1.335                      | 1.313(3)         |
| C(4)-C(5)             | 1.402                      | 1.356(4)         |
| C(6)-C(11)            | 1.403                      | 1.393(4)         |
| N(1)-C(1)             | 1.331                      | 1.326(3)         |
| N(4)-C(9)             | 1.371                      | 1.361(3)         |
| N(1)-C(5)-N(2)        | 113.0                      | 110.6(2)         |
| C(4)-C(5)-N(2)        | 123.8                      | 125.2(2)         |
| C(5)-N(2)-N(3)        | 113.6                      | 109.1(2)         |
| N(2)-N(3)-C(6)        | 115.0                      | 113.6(2)         |
| N(3)-C(6)-C(7)        | 116.6                      | 114.2(2)         |
| N(3)-C(6)-C(11)       | 125.1                      | 127.0(2)         |
| C(12)-N(4)-C(9)       | 121.7                      | 122.3(2)         |
| C(13)-N(4)-C(9)       | 121.9                      | 122.8(2)         |
| C(8)-C(9)-N(4)        | 121.5                      | 121.2(2)         |
| C(10)-C(9)-N(4)       | 121.2                      | 122.0(2)         |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(7)   | 0.1                        | 0.6              |
| C(4)-C(5)-N(2)-N(3)   | 0.9                        | 6.1(3)           |
| N(2)-N(3)-C(6)-C(11)  | -0.9                       | -3.2(4)          |
| C(5)-N(2)-N(3)-C(6)   | -179.9                     | -179.2(2)        |
| C(10)-C(9)-N(4)-C(13) | 3.9                        | -5.2(4)          |

### 3.1.3 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง

#### 3.1.3.1 ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo) pyridine (deazpy)

ลิแกนด์ในกลุ่มเอโซอิมีน (azoimine) จะแสดงการดูดกลืนแสงสองแถบการดูดกลืนแสง ซึ่งเป็นการทรานซิชันแบบ  $n \rightarrow \pi^*$  และ  $\pi \rightarrow \pi^*$  อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 200-500 นาโนเมตร ซึ่งการทรานซิชันแบบ  $n \rightarrow \pi^*$  ปรากฏแถบการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 200-300 นาโนเมตร ให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\epsilon$ )  $< 10,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ส่วนการทรานซิชันแบบ  $\pi \rightarrow \pi^*$  เป็นแถบการดูดกลืนแสงในช่วง 350-550 นาโนเมตร ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูง ( $\epsilon$ )  $> 10,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  สเปกตร้าการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 35 และตารางที่ 3.9

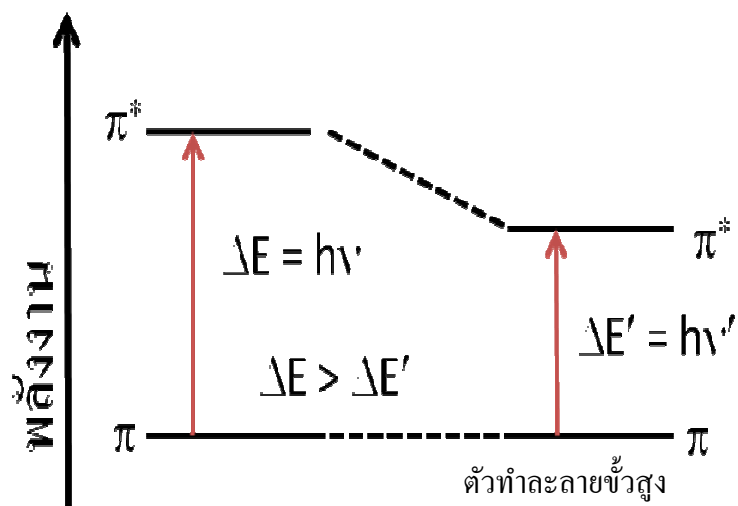
ตารางที่ 3.9 แสดงข้อมูลการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ 2-(4-N,N-diethyl aminophenylazo) pyridine (deazpy)

| ตัวทำละลาย      | ความเป็นขั้ว | ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง, nm ( $\epsilon^a \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) | ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง, nm ( $\epsilon^a \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) |
|-----------------|--------------|--|--|
| Hexane          | 2.0          | 265 (8.5)  | 411 (3.15)   |
| Dichloromethane | 9.1          | 275 (3.5)  | 436 (1.34)   |
| Acetonitrile    | 5.8          | 273 (7.0)  | 432 (2.53)   |
| Ethanol         | 5.2          | 277 (4.0)  | 440 (1.27)   |

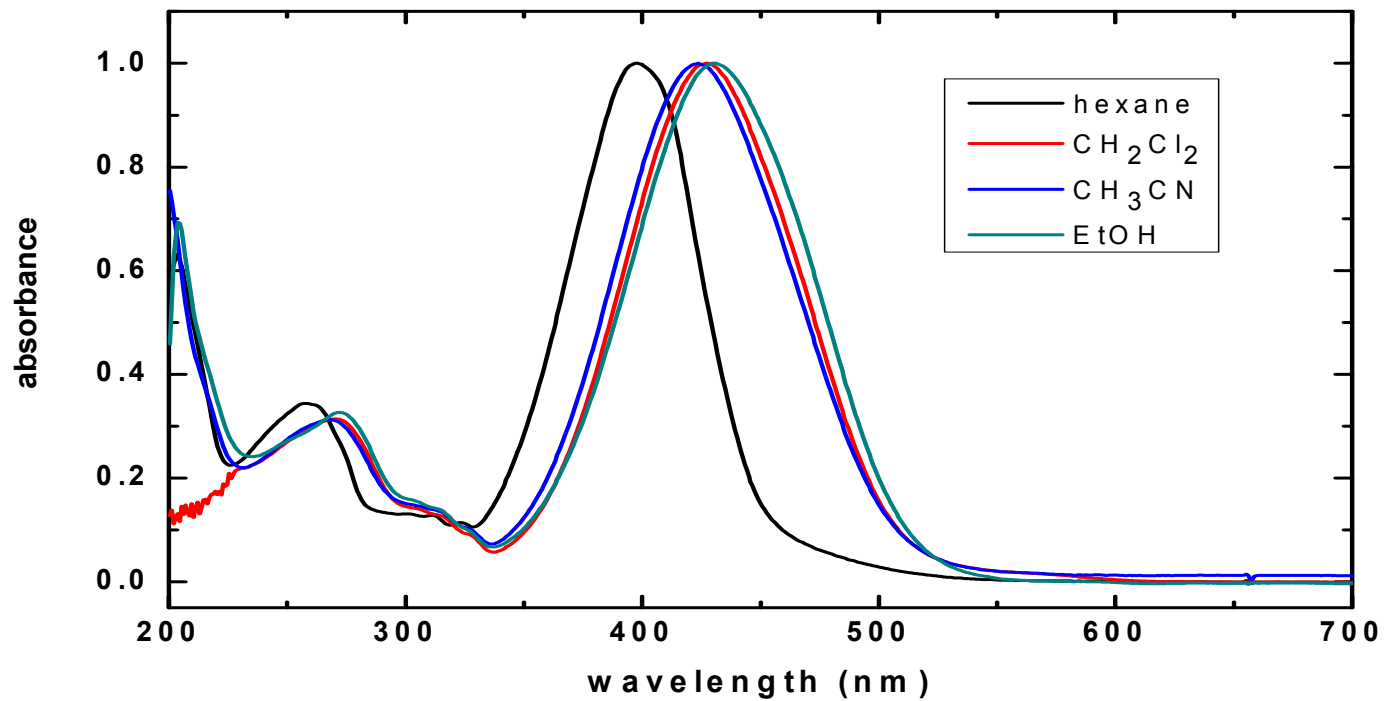
a คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( Molar Extinction coefficient)

จากตารางจะเห็นได้ว่าการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงวิลิเบิล มีค่าความยาวคลื่นสูงสุด ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ของการดูดกลืนแสงของลิแกนด์อยู่ในช่วงประมาณ 400-450 นาโนเมตร และค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (molar extinction coefficient :  $\epsilon$ ) มีค่าสูง ( $>10,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) เป็นการทรานซิชันจาก  $\pi \rightarrow \pi^*$  (allowed transition) การดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นนั้นพบว่ามีความสัมพันธ์กับความเป็นขั้วของตัวทำละลาย พบว่าค่า  $\lambda_{\text{max}}$  จะเกิด red shift ในตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วสูง แสดงให้เห็นว่าพลังงานในสถานะกระตุ้น ( $\pi^*$ , excited state) ถูก stabilized ในตัวทำละลายที่มีขั้วสูง ทำให้

พลังงานที่เกิดจากการทรานซิชันจากสถานะพื้น (ground state) ไปยัง สถานะกระตุ้น (excited state) ลดน้อยลงค่า  $\lambda_{\max}$  จึงสูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 34



รูปที่ 34 การทรานซิชันของอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้น (excited state) ในตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูง (แมน, 2535)

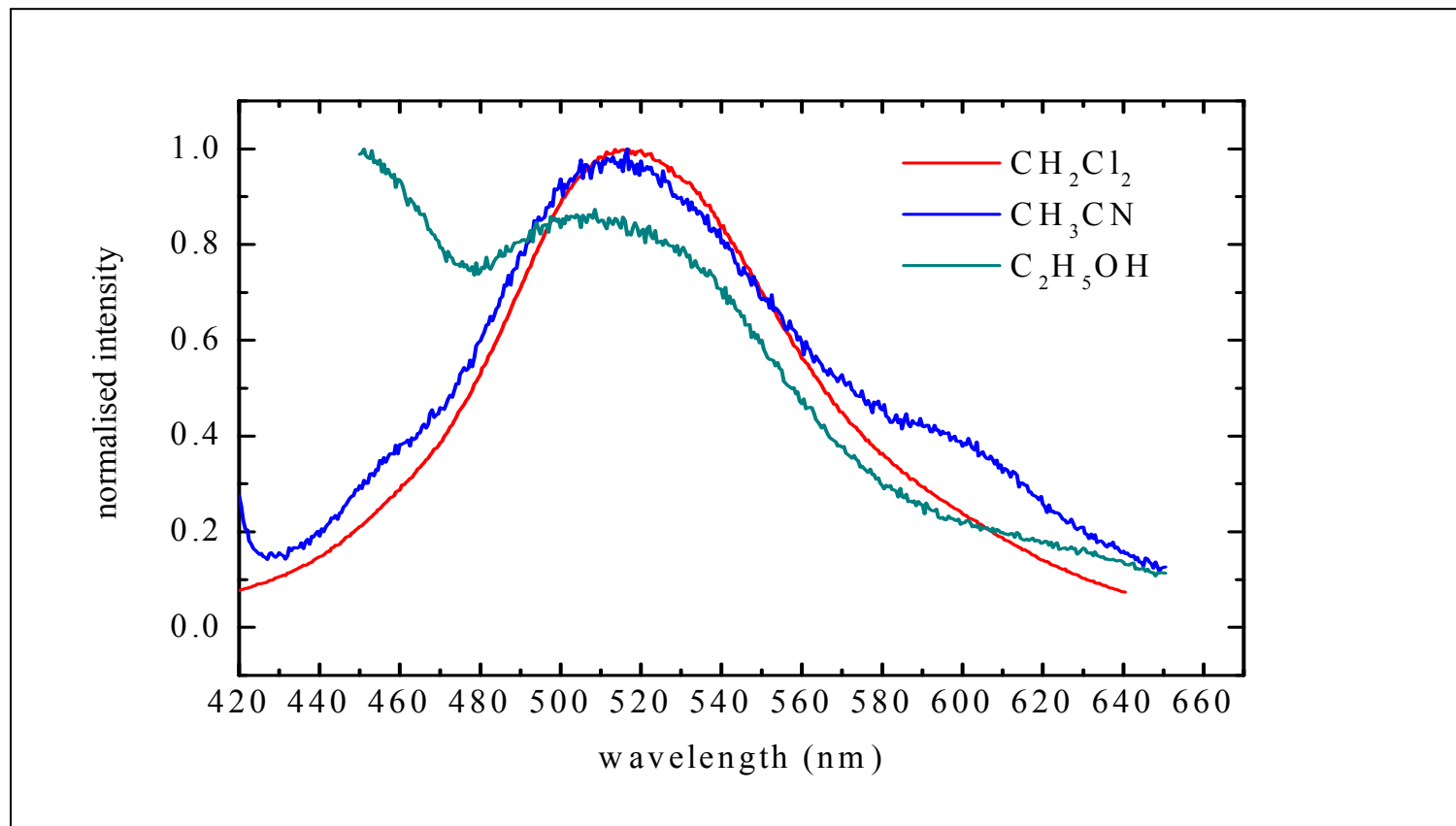


รูปที่ 35 สเปกตร้าการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

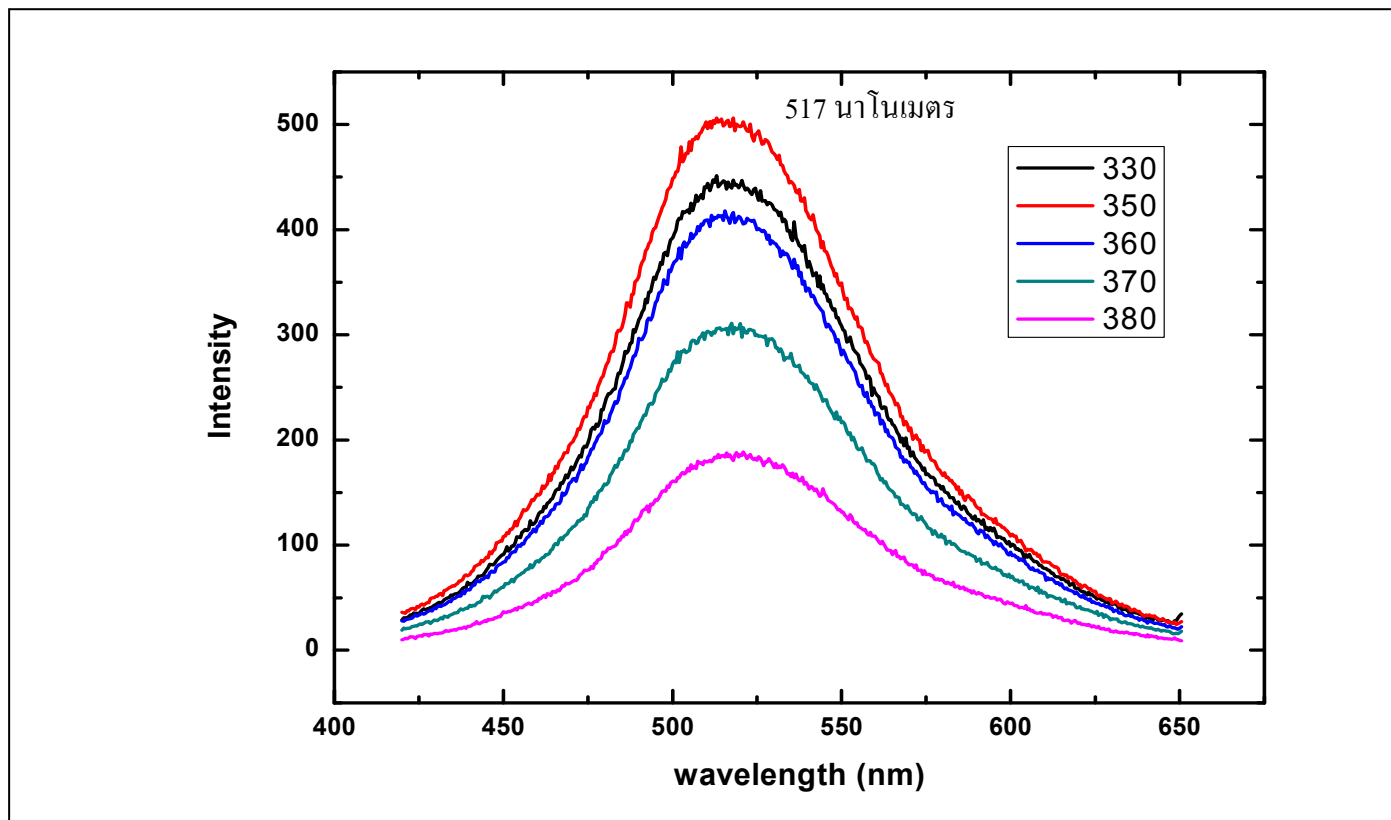
การศึกษาการเปล่งแสงของลิแกนด์ศึกษาที่อุณหภูมิห้องในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน อะซีโตไนไตรล์ และเอทานอล ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 350 นาโนเมตร พบว่าให้ค่าการเปล่งแสงดีที่สุดในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน แสดงดังรูปที่ 36 ปรากฏตำแหน่งการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด ( $\lambda_{\max}$ ) 517 นาโนเมตร และในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์จะมีแบนด์เล็ก ๆ เกิดขึ้นที่ความคลื่น 610 นาโนเมตร การทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากสภาวะพื้นไปยังสภาวะกระตุ้น ( $S_0 \longrightarrow S_1$ ) เป็นการทรานซิชันแบบ  $\pi \longrightarrow \pi^*$

ยืนยันตำแหน่งการเปล่งของลิแกนด์ deazpy โดยการเปลี่ยนความยาวคลื่นกระตุ้น แสดงดังรูปที่ 37 พบว่าเมื่อเปลี่ยนความยาวคลื่นกระตุ้นการเปล่งแสงยังคงปรากฏที่ตำแหน่งเดิม คือที่ความยาวคลื่นสูงสุด ( $\lambda_{\max}$ ) 517 นาโนเมตร และเมื่อนำสเปกตรัมการกระตุ้น การดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงเปรียบเทียบกัน พบว่าความยาวคลื่นการกระตุ้นกับความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงปรากฏในตำแหน่งที่แตกต่างกัน ความยาวคลื่นการกระตุ้นปรากฏที่ 350 นาโนเมตร ความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงปรากฏที่ 430 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 38 สาเหตุที่เกิดผลเช่นนี้เป็นเพราะการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันทำให้โครงสร้างเปลี่ยนจาก *trans* เป็น *cis* ยืนยันผลการทดลองจากการทำเคมีคำนวณ โดยกลุ่มวิจัยของ ผศ.ดร. ยุทธนา ดันดิรุ่งโรจน์ชัย พบว่าเมื่อจำลองโครงสร้างของลิแกนด์ deazpy แบบ *trans*-isomer ปรากฏตำแหน่งการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 430 นาโนเมตร (เส้นสีน้ำเงิน) โครงสร้างแบบ *cis*-isomer ปรากฏตำแหน่งการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร (เส้นสีดำ) ซึ่งผลที่ได้จากการทำเคมีคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลอง

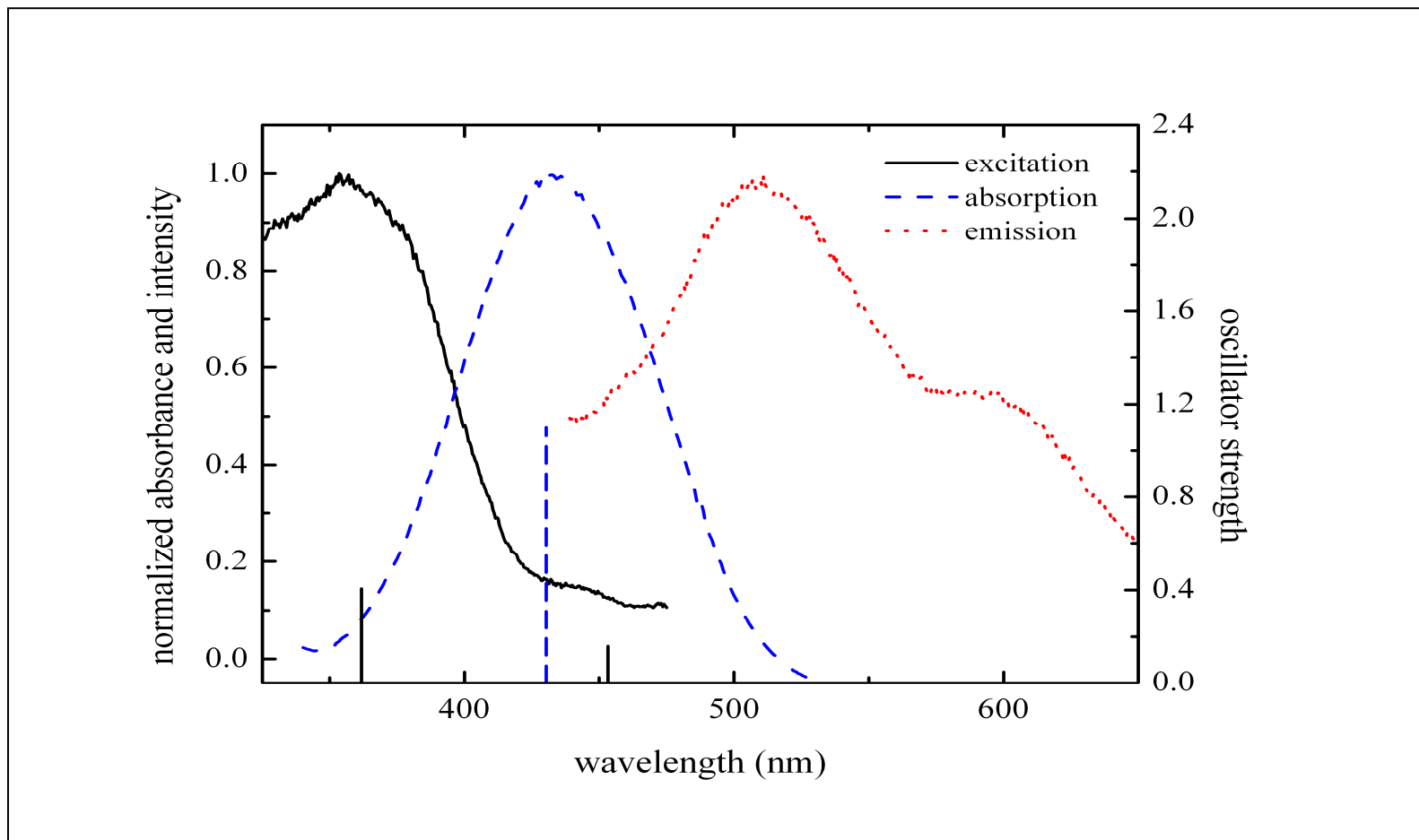




รูปที่ 36 สเปกตรัมการเปล่งแสงของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายไคคลอโรมีเทน อะซีโตไนไตรล์และเอทานอล



รูปที่ 37 สเปกตร้าการเปล่งของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลาย ไดคลอโรมีเทน ที่ความยาวคลื่น กระตุ้น 330 350 360 370 และ 380 นาโนเมตร

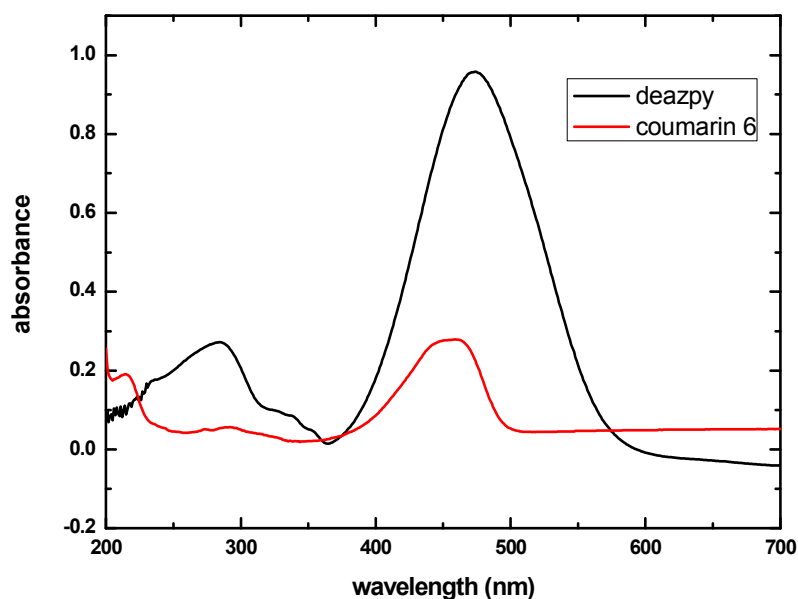


รูปที่ 38 การเปรียบเทียบการกระตุ้น การดูดกลืนแสง การเปล่งแสงของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนเทียบกับปริมาณจำลองตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (*trans*-deazpy) และสเปกตรัมการกระตุ้น (*cis*-deazpy)

การศึกษาช่วงชีวิตและควอนตัมยิลด์ (quantum yield) ที่สภาวะกระตุ้นจากการเปล่งแสงของลิแกนด์ deazpy ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน พบว่าช่วงชีวิตของลิแกนด์ที่สภาวะกระตุ้นเท่ากับ 8.3 นาโนวินาที (ns) ค่าควอนตัมยิลด์ เท่ากับ 0.18 โดยใช้ coumarin 6 ในตัวทำละลายเอทานอลเป็นสารละลายมาตรฐานอ้างอิง ซึ่งมีค่าควอนตัมยิลด์ ( $\Phi_R$ ) เท่ากับ 0.78 (Ammar, 2003) โดยใช้สมการของ Kotelevskiy (Kotelevskiy S.I., 1998) ในการคำนวณตัวแปรต่างๆมีค่าดังต่อไปนี้

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

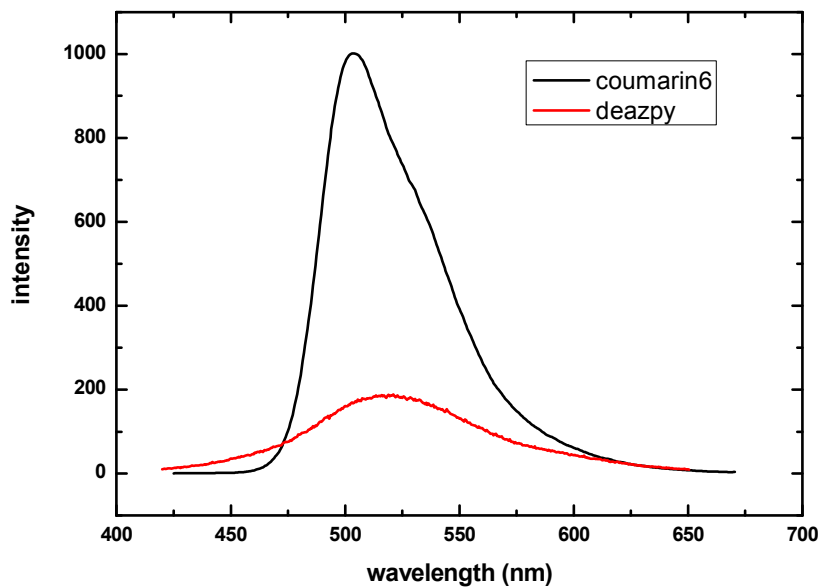
$OD_R$  และ  $OD_S$  เท่ากับ 0.021 และ 0.054 ของ coumarin 6 และลิแกนด์ deazpy ตามลำดับ ซึ่งหาได้จากค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 39



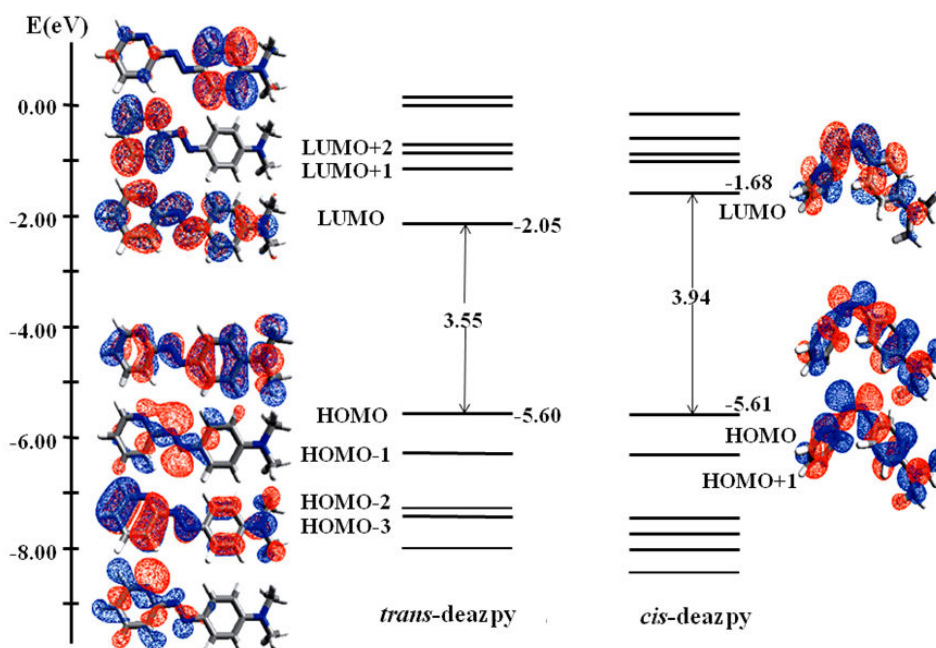
รูปที่ 39 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ deazpy และ coumarin 6

$I_R$  และ  $I_S$  เท่ากับ 60250.81 และ 31109 ของ coumarin 6 และ ลิแกนด์ deazpy ตามลำดับ ซึ่งหาได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของการเปล่งแสง แสดงดังรูปที่ 40

$n_R$  และ  $n_S$  คำนวณจากการหักเหของแสงในเอทานอลและตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนของลิแกนด์ deazpy และ coumarin 6 เท่ากับ 1.361 และ 1.424 ตามลำดับ

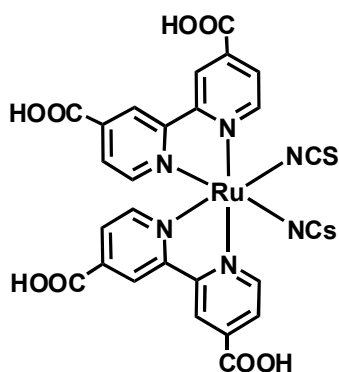


รูปที่ 40 สเปกตรัมการเปล่งแสงของลิแกนด์ deazpy และ coumarin 6



รูปที่ 41 molecular orbital ของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy)

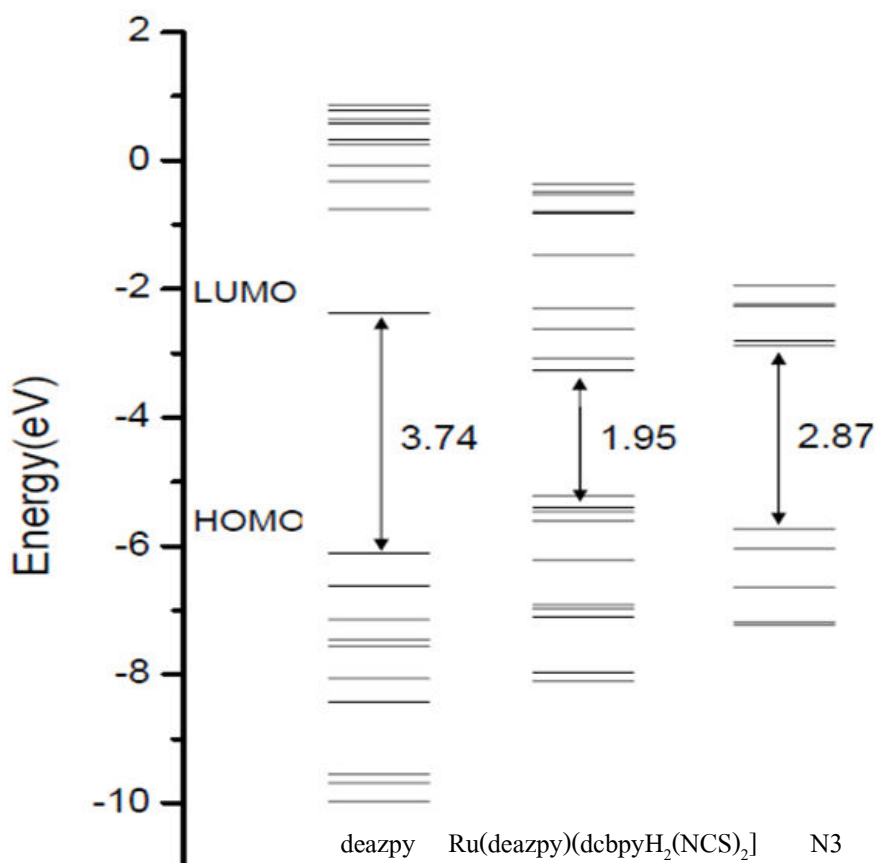
จากการทำเคมีคำนวณโดยกลุ่มวิจัยของ ผศ.ดร. ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย โดยใช้ TD-PBE0 (รูปที่ 41) ในการศึกษา HOMO-LUMO ของลิแกนด์ พบว่าที่สถานะพื้น (HOMO) ความหนาแน่นอิเล็กตรอนของลิแกนด์ deazpy จะกระจายทั่วทั้งโมเลกุล แต่เมื่อถูกกระตุ้นไปยังสถานะกระตุ้น (LUMO) อิเล็กตรอนที่บริเวณหมู่แอลคิล ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) จะเคลื่อนที่มายัง N ของหมู่ อะนิลีนและเคลื่อนที่มายังบริเวณเอโซอิมิน ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}=\text{N}$ , azoimine) และส่วนของฟิรีดินใน LUMO และ LUMO+1 ในที่สุด จากคุณสมบัติในข้อนี้เป็นปัจจัยสำคัญที่ตีประการหนึ่งในการนำลิแกนด์มาสังเคราะห์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับรูทีเนียม (II) เพื่อใช้เป็นสีย้อมในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม เพราะมีแนวโน้มของการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากส่วนของหมู่ให้อิเล็กตรอนต่อไปส่วนยังของตัวรับอิเล็กตรอนและส่งผ่านต่อไปยังส่วนที่เกิดพันธะกับโลหะรูทีเนียมอะตอมกลางตามระบบ (D- $\pi$ -A) ซึ่งการที่ลิแกนด์ deazpy มีส่วนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่ดีน่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสง จึงเป็นแนวคิดที่จะนำลิแกนด์นี้ใช้เป็นลิแกนด์หุ้มรอง (ancillary ligand) โดยมีลิแกนด์ 4,4'-dicarboxylic-2,2'-bipyridine (dc bpyH<sub>2</sub>) เป็นลิแกนด์หุ้มหลักหรือหุ้มยึดเกาะ (anchoring ligand) ของสารประกอบเชิงซ้อนของรูทีเนียมตามโมเดลของสารประกอบเชิงซ้อน N3 ที่เป็นสีย้อมทางการค้า แสดงดังรูปที่ 42 ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมเพื่อทำหน้าที่เป็นเซนซิไทเซอร์ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อม



รูปที่ 42 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{dc bpyH}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{N3}$

เมื่อทำเคมีคำนวณเปรียบเทียบระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนที่มีส่วนของลิแกนด์ deazpy กับ N3 ซึ่งเป็นสีย้อมทางการค้า พบว่าความแตกต่างของพลังงานการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจาก HOMO ไปยัง LUMO ของสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่มีลิแกนด์ deazpy (1.95 eV) ต่ำกว่าพลังงานการทรานซิชันของ N3 (2.87 eV) แสดงดังรูปที่ 43 ซึ่งดูดกลืนแสงได้ดีกว่าสีย้อมทางการค้า จึงคิดว่าน่าจะสามารเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงของสีย้อม ซึ่ง

เป็นแนวทางหนึ่งในการปรับปรุงประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามการพิจารณาความเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นเซนซิไทเซอร์นั้นยังต้องอาศัยการเปรียบเทียบค่าพลังงานระหว่างแถบการนำของ  $\text{TiO}_2$  กับ LUMO ของสารประกอบเชิงซ้อนร่วมด้วย



รูปที่ 43 การทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น (HOMO) ไปยังสถานะกระตุ้น (LUMO) ของสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่มีลิแกนด์ deazpy กับ N3 ซึ่งเป็นสื่อเชื่อมทางการค้า

### 3.1.4 ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของลิแกนด์ 2-(4'-N,N-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของลิแกนด์ deazpy โดยใช้เกลสซี่ คาร์บอน (glassy carbon) เป็นขั้วทำงาน (working electrode) ลวดแพลตตินัม (platinum wire) เป็นขั้วอ้างอิง (reference electrode) ใช้ Ferrocene/Ferrocenium ( $Fc/Fc^+$ ) เป็น internal standard โดยการเทียบศักย์ไฟฟ้ากับ ferrocene ในตัวทำละลายอะซิโตไนโตรล์ ซึ่งปรากฏคู่พีคผันกลับได้ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.44 V เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง SCE (Ocakoglu K., 2007) และแผ่นแพลตตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) ทำการทดลองในตัวทำละลายอะซิโตไนโตรล์ ( $CH_3CN$ ) ใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต (tetrabutylammoniumhexafluorophosphate, TBAH) ความเข้มข้น 0.1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ความเร็วของการสแกน (scan rate) 50 มิลลิโวลต์/วินาที ค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) คำนวณได้เมื่อเกิดคู่พีคที่ผันกลับได้ (reversible couple) และกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible couple) จากค่าเฉลี่ยของศักย์ไฟฟ้าบวก (cathodic peak potential,  $E_{pc}$ ) และศักย์ไฟฟ้าลบ (anodic peak potential,  $E_{pa}$ ) ( $E_{1/2} = E_{pa} + E_{pc}/2$ ) และค่า  $\Delta E$  คำนวณได้จากความแตกต่างของพีคทั้งสอง ข้อมูลค่าศักย์ไฟฟ้าของลิแกนด์ deazpy แสดงดังตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 ข้อมูลค่าศักย์ไฟฟ้าของลิแกนด์ deazpy ในตัวทำละลายอะซิโตไนโตรล์ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ TBAH ความเข้มข้น 0.1 M ที่ scan rate 50 mV/s โดยใช้ Ferrocene /Ferrocenium ( $Fc/Fc^+$ ) เป็น internal standard ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.44 V

| สารประกอบ | $E_{1/2}$ (V) ( $\Delta E_p$ (V)) |              |                      |              |
|-----------|-----------------------------------|--------------|----------------------|--------------|
|           | ออกซิเดชัน (oxidation)            |              | รีดักชัน (reduction) |              |
|           | I                                 | II           | I                    | II           |
| Deazpy    | 1.00 (0.008)                      | 1.26 (0.008) | -1.33 (0.19)         | -0.95 (0.04) |

จากผลการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.8 V ถึง +1.8 V ด้วยความเร็วของการสแกนเท่ากับ 50 mV/s พบว่าโวลแทมโมแกรมที่ได้ แสดงสัญญาณทั้งในช่วงศักย์ไฟฟ้าบวก (oxidation range) และศักย์ไฟฟ้าลบ (reduction range) ให้ข้อมูลที่สำคัญในแต่ละช่วงดังนี้



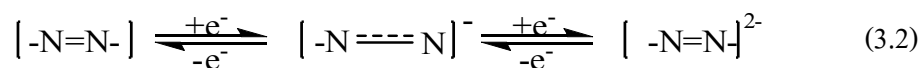
### ช่วงออกซิเดชัน (Oxidation range)

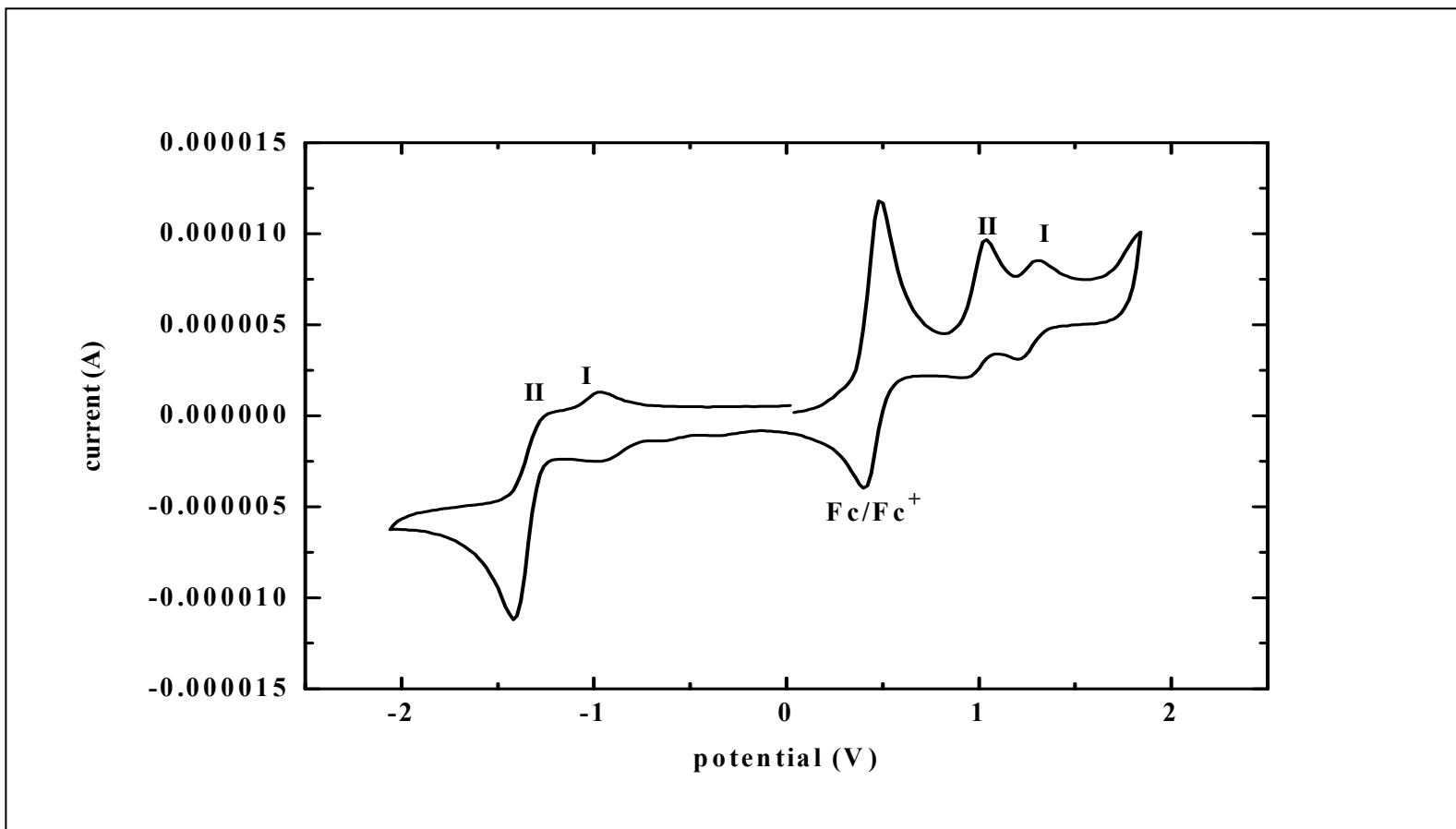
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ deazpy ศึกษาในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.00 ถึง +1.8 V ที่ความเร็วของการสแกน (scan rate) 50 mV/s แสดงดังรูปที่ 44

โวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ deazpy ปรากฏสัญญาณ 2 ตำแหน่ง เป็นคู่ฟิลแบบกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible couple) (II) ค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ 1.00 V อีกตำแหน่งหนึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (irreversible couple) (I) ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1.33 V ทั้งสองตำแหน่งของสัญญาณเป็นของหมู่แทนที่ไดอัลคิลอะมิโน (dialkylamino substituent) โดยเปรียบเทียบกับโวลแทมโมแกรมของ *N,N*-diethyl-1,4-nitrosoaniline ซึ่งเป็นสารตั้งต้น แสดงดังรูปที่ 45 ปฏิกิริยาเป็นแบบกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible couple) เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $[\text{NC}_2\text{H}_5]/[\text{NC}_2\text{H}_5]^+$

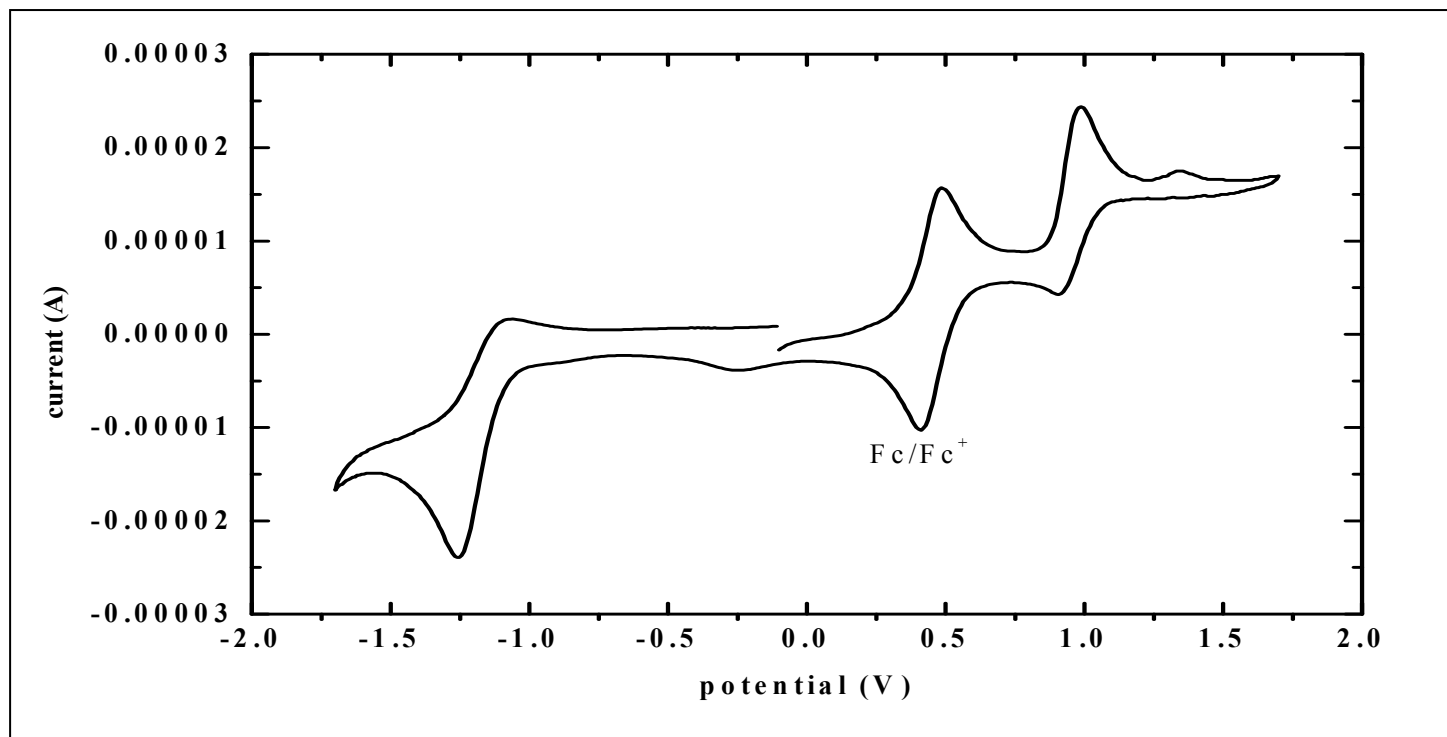
### ช่วงรีดักชัน (reduction range)

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ deazpy แสดงสัญญาณ 2 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่งปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible couple) (I) ค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ -0.95 V และปฏิกิริยากึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible couple) (II) ค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ -1.33 V ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยารีดักชันของหมู่เอโซ (-N=N-) แสดงดังสมการที่ 3.2





รูปที่ 44 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์

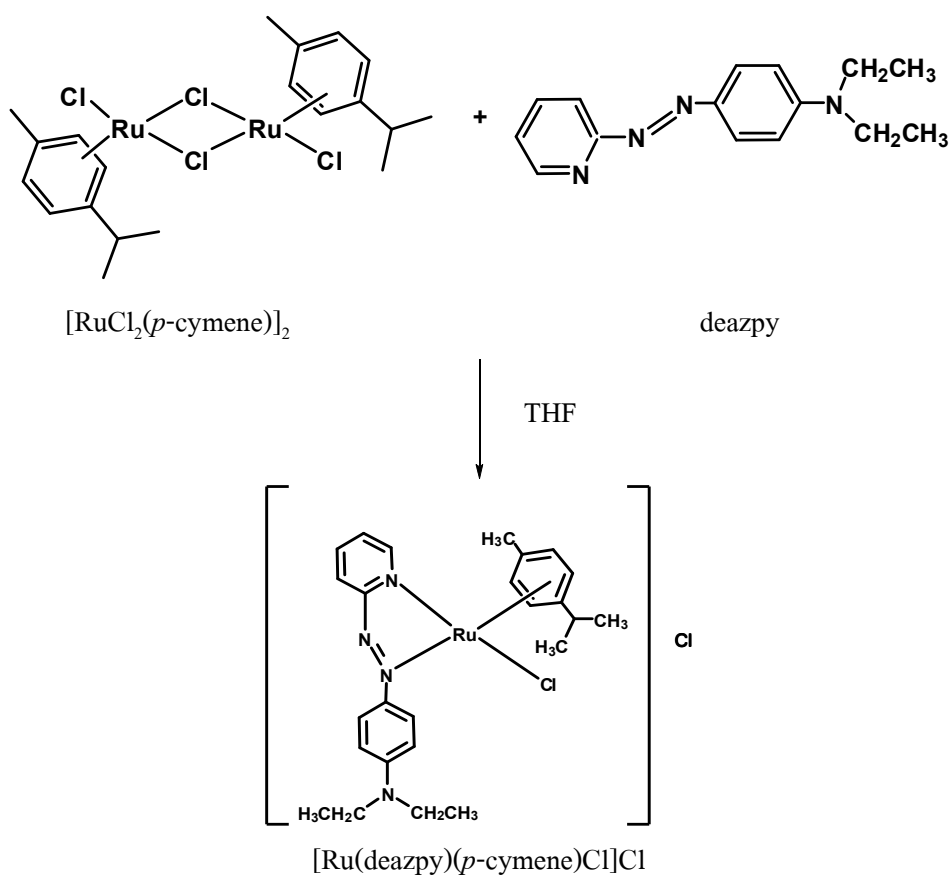


รูปที่ 45 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารตั้งต้น *N,N*-Diethyl-1,4-nitrosoaniline ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์

### 3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$

จากคุณสมบัติในการมีลิแกนด์ deazpy เป็นลิแกนด์หมู่รองในการสังเคราะห์ที่สั่มแล้วช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงนั้นจึงเป็นแนวคิดที่จะสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดใหม่ขึ้น โดยเริ่มต้นจากการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเริ่มต้นในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dc bpy})_2(\text{NCS})_2]$  สังเคราะห์จากการปรับปรุงวิธีการทดลองของ Sahin และคณะ (Sahin *et al.*, 2010)

สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์  $p\text{-cymene}$  ใน  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  ด้วยลิแกนด์ deazpy ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 46 สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเขียวเข้ม เสถียรต่ออากาศและความชื้น สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์และน้ำแสดงดังตารางที่ 3.11 ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 74.25



รูปที่ 46 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$

ตารางที่ 3.11 ผลการทดสอบการละลายของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายอินทรีย์

| ตัวทำละลาย               | การละลาย |
|--------------------------|----------|
| เฮกเซน                   | +++      |
| โทลูอิน                  | +++      |
| เบนซีน                   | +++      |
| ไดคลอโรมีเทน             | +++      |
| คลอโรฟอร์ม               | +++      |
| เอทิล อะซิเตต            | +++      |
| อะซีโตน                  | +++      |
| อะซีโตนไนไตรล์           | +++      |
| ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)  | +++      |
| ไดเมทิลซัลโฟกไซค์ (DMSO) | +++      |
| เอทานอล                  | +++      |
| เมทานอล                  | +++      |
| น้ำ                      | +++      |

+++ หมายถึง ละลายได้ดี

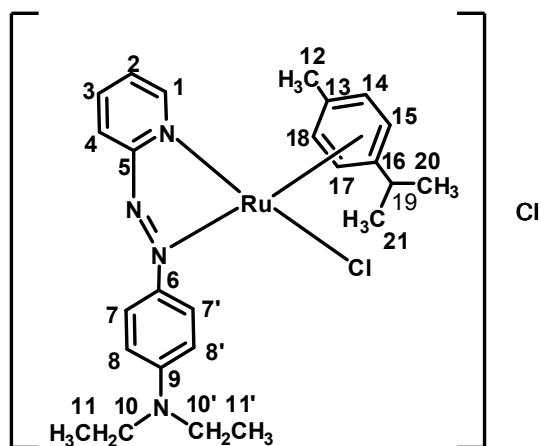
### 3.2.1 การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl

#### 3.2.1.1 นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (NMR spectroscopy 1D และ 2D)

การยืนยันโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ด้วยเทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่สำคัญในการตรวจวัดจำนวนโปรตอนและคาร์บอนที่มีอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบ โดยโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ยืนยันด้วย 1D และ 2D NMR ได้แก่  $^1\text{H-NMR}$   $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY NMR  $^{13}\text{C-NMR}$  DEPT NMR และ  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  HMQC NMR  $^{13}\text{C-}^{13}\text{C}$  HMBC NMR โดยทดสอบในตัวทำละลายเมทานอลดี (methanol- $d_4$ )

จากสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  (รูปที่ 48) ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl แสดงสัญญาณของลิแกนด์ 2 กลุ่มสัญญาณ คือ กลุ่มสัญญาณของลิแกนด์ deazpy พบ 8 สัญญาณ จำนวน 18 โปรตอน และกลุ่มสัญญาณของลิแกนด์ *p*-cymenene 8 สัญญาณ จำนวน 14 โปรตอน ข้อมูลค่า chemical shift และ ค่า J-coupling แสดงดังตารางที่ 3.13 ตำแหน่งกลุ่ม

โปรตอนแสดงดังรูปที่ 47 ยืนยันความสัมพันธ์ของตำแหน่งโปรตอนกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 49



รูปที่ 47 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ตำแหน่งโปรตอนและคาร์บอน

ตารางที่ 3.12 ข้อมูล  $^1\text{H-NMR}$  และการยืนยันโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$  ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลาย  $\text{MeOD-}d_4$

| ตำแหน่ง | $\delta_{\text{H}}$<br>(ppm) | J-coupling<br>(Hz) | ลักษณะ<br>สัญญาณ | จำนวน<br>โปรตอน | $^1\text{H-}^1\text{H}$<br>COSY |
|---------|------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|---------------------------------|
| 1       | 9.11                         | 5.4                | d                | 1H              | H-2                             |
| 2       | 7.52                         | 6.4                | dt               | 1H              | H-1                             |
| 3       | 8.13                         | 4.8                | d                | 1H              | H-2                             |
| 4       | 8.19                         | 8.4                | d                | 1H              | H-3                             |
| 5       | -                            | -                  | -                | -               | -                               |
| 6       | -                            | -                  | -                | -               | -                               |
| 7,7'    | 8.16                         | 9.6                | d                | 2H              | H-8                             |
| 8,8'    | 6.93                         | 9.6                | d                | 2H              | H-7                             |
| 9       | -                            | -                  | -                | -               | -                               |
| 10,10'  | 3.64                         | 7.2                | q                | 4H              | H-11                            |
| 11,11'  | 1.27                         | 7.2                | t                | 6H              | H-10                            |
| 12      | 2.26                         | -                  | s                | 3H              | -                               |
| 13      | -                            | -                  | -                | -               | -                               |
| 14      | 5.86                         | 6.6                | d                | 1H              | H-15                            |
| 15      | 5.88                         | 3.9                | d                | 1H              | -                               |
| 16      | -                            | -                  | -                | -               | -                               |
| 17      | 6.07                         | 6.3                | d                | 1H              | H-14                            |
| 18      | 5.91                         | 6.6                | d                | 1H              | H-17                            |
| 19      | 2.35                         | -                  | m                | 1H              | H-20                            |
| 20      | 0.86                         | 6.9                | d                | 3H              | H-19                            |
| 21      | 0.92                         | 6.9                | d                | 3H              | H-19                            |

d = doublet dd = doublet of doublet dt = doublet of triplet t = triplet q = quartet

อธิบายสัญญาณที่เกิดจากการควบคู่ของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง ในโครงสร้างได้ดังนี้

โปรตอนตำแหน่งที่ 1 ( $\delta_{\text{H}} = 9.11$  ppm) ในวงพีรีดีน อยู่ใกล้กับอะตอมของไนโตรเจน แสดงสัญญาณไปทางสนามต่ำ (low field) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) ซึ่งคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 2 ด้วยค่า ( $J = 5.4$  Hz) ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY พบว่าคู่ควบเฉพาะโปรตอนตำแหน่งที่ 2 เท่านั้น

โปรตอนตำแหน่งที่ 2 ( $\delta_{\text{H}} = 7.52$  ppm) ในวงพีรีดีน ถัดจากโปรตอนตำแหน่งที่ 1 แสดงสัญญาณเป็น doublet of triplet (dt) การแยกของ triplet peak ได้จากการคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 1 และตำแหน่งที่ 3 และการแยกของ double peak เกิดจากการคู่ควบระยะไกล (long range coupling) กับโปรตอนตำแหน่งที่ 4 ( $J = 6.4$  Hz)

โปรตอนตำแหน่งที่ 3 ( $\delta_{\text{H}} = 8.13$  ppm) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 4 ( $J = 4.8$  Hz) ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY พบว่าการคู่ควบเฉพาะโปรตอนตำแหน่งที่ 4 เท่านั้น

โปรตอนตำแหน่งที่ 4 ( $\delta_{\text{H}} = 8.19$  ppm) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 3 ( $J = 8.4$  Hz) โปรตอนตำแหน่งนี้ได้รับผลของอะตอมไนโตรเจนจากหมู่เอโซทำให้ค่า chemical shift สูงกว่าโปรตอนตำแหน่งที่ 2 และตำแหน่งที่ 3

โปรตอนตำแหน่งที่ 7 และ 7' ( $\delta_{\text{H}} = 8.16$  ppm) ในวงฟีนิล อะตอมมีสิ่งแวดล้อมคล้ายคลึงกัน (equivalent) อยู่ใกล้กับอะตอมของไนโตรเจนจากหมู่เอโซ แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) ซึ่งคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 8 ( $J = 9.6$  Hz) ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY พบว่าเกิดการคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 8

โปรตอนตำแหน่งที่ 8 และ 8' ( $\delta_{\text{H}} = 6.93$  ppm) ในวงฟีนิล อะตอมมีสิ่งแวดล้อมคล้ายคลึงกัน (equivalent) อยู่ใกล้กับอะตอมไนโตรเจนจากหมู่แทนที่ไดอัลคิลอะนีนีน (dialkylaniline substituent) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) ซึ่งคู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 7 ( $J = 9.6$  Hz)

โปรตอนตำแหน่งที่ 10 และ 10' ( $\delta_{\text{H}} = 3.64$  ppm) เป็นของโปรตอนในหมู่เมทิลีน (methylene,  $-\text{CH}_2-$ ) แสดงสัญญาณเป็น quartet ของ 4 โปรตอน คู่ควบกับโปรตอนในหมู่เมทิล (methyl,  $-\text{CH}_3-$ ) ( $J = 7.2$  Hz)



โปรตอนตำแหน่งที่ 11 และ 11' ( $\delta_{\text{H}} = 1.27 \text{ ppm}$ ) เป็นโปรตอนในหมู่เมทิลเมทิล (methyl,  $-\text{CH}_3$ ) แสดงสัญญาณเป็น triplet ของ 6 โปรตอนคู่ควบกับโปรตอนในหมู่เมทิลีน (methylene,  $-\text{CH}_2$ ) ( $J=7.2 \text{ Hz}$ )

โปรตอนตำแหน่งที่ 12 ( $\delta_{\text{H}} = 2.26 \text{ ppm}$ ) เป็นโปรตอนในหมู่เมทิล (methyl,  $-\text{CH}_3$ ) เป็นหมู่ที่แทนที่บนวง ฟีนิลของลิแกนค์ *p*-cymene แสดงสัญญาณเป็น singlet ความสูงสัญญาณจากจำนวนโปรตอน 3 โปรตอน

โปรตอนตำแหน่งที่ 14 ( $\delta_{\text{H}} = 5.86 \text{ ppm}$ ) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 15 ( $J = 6.6 \text{ Hz}$ ) ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY

โปรตอนตำแหน่งที่ 15 ( $\delta_{\text{H}} = 5.88 \text{ ppm}$ ) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 14 ( $J = 3.9 \text{ Hz}$ ) ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY

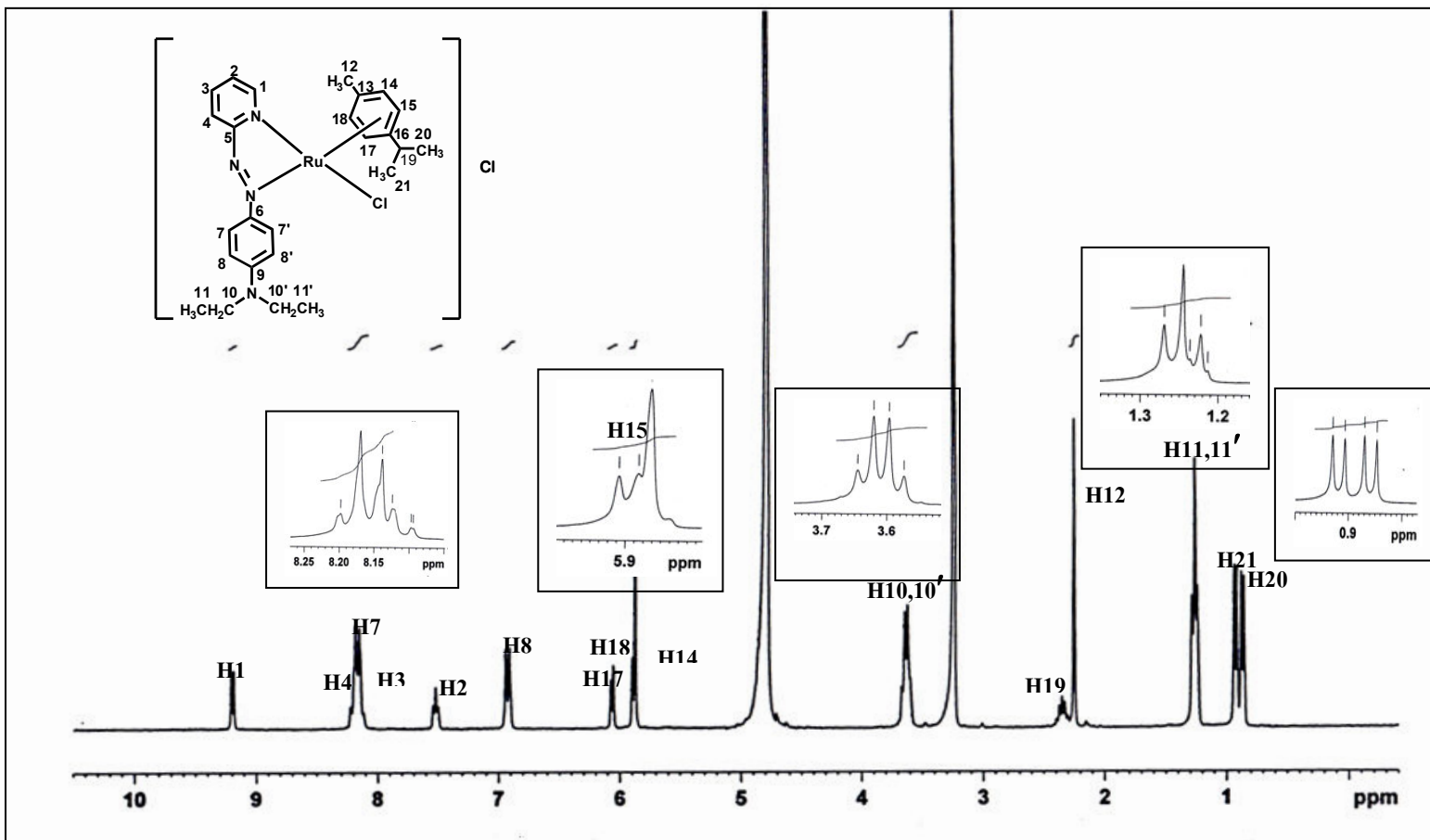
โปรตอนตำแหน่งที่ 17 ( $\delta_{\text{H}} = 6.07 \text{ ppm}$ ) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 18 ( $J = 6.3 \text{ Hz}$ ) ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY

โปรตอนตำแหน่งที่ 18 ( $\delta_{\text{H}} = 5.91 \text{ ppm}$ ) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 17 ( $J=6.6 \text{ Hz}$ ) ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY

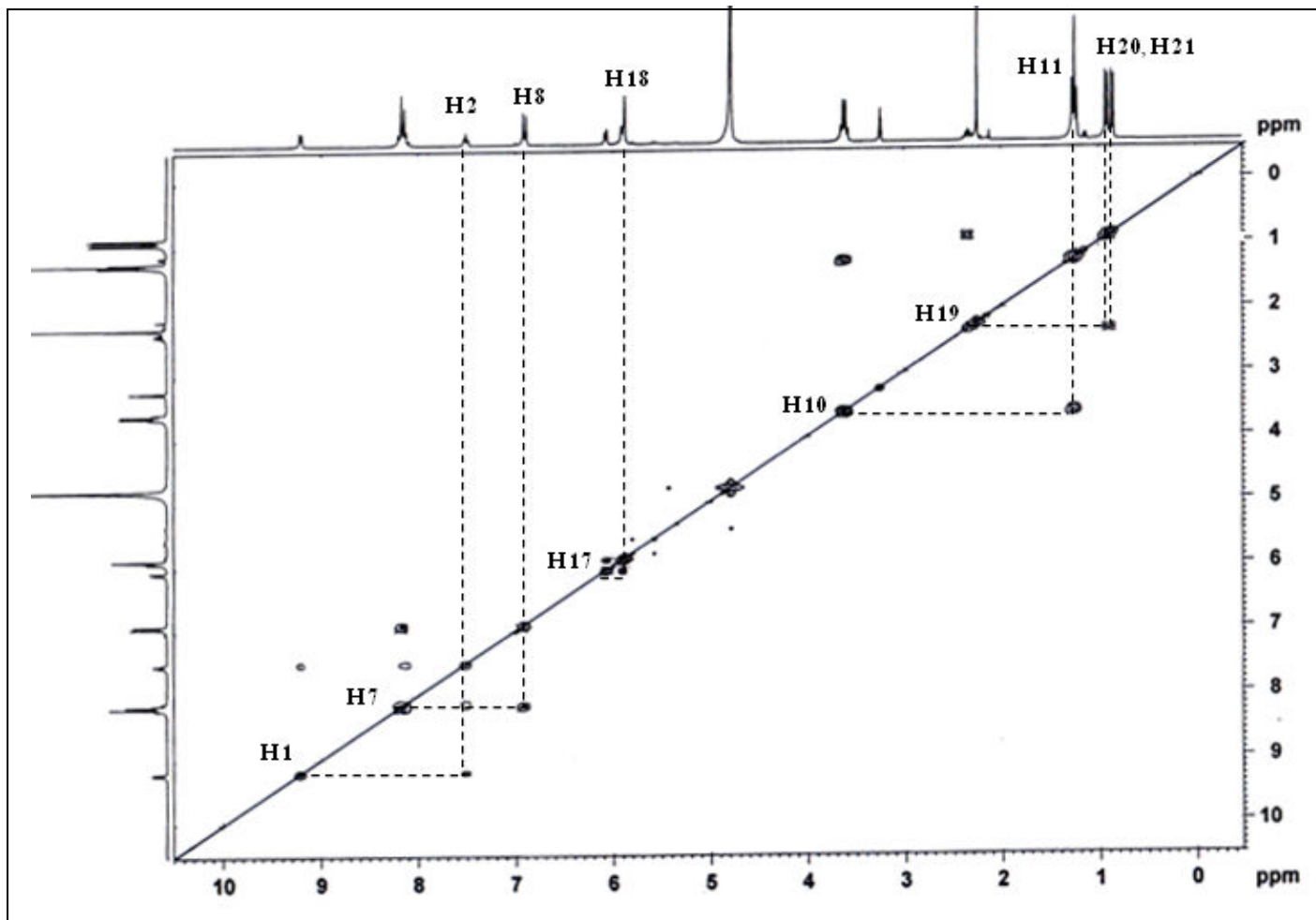
โปรตอนตำแหน่งที่ 19 ( $\delta_{\text{H}} = 2.35 \text{ ppm}$ ) แสดงสัญญาณเป็น multiplet (m) คู่ควบกับโปรตอนหมู่เมทิล (methyl,  $-\text{CH}_3$ ) 6 โปรตอน ยืนยันการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงด้วย  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY

โปรตอนตำแหน่งที่ 20 ( $\delta_{\text{H}} = 0.86 \text{ ppm}$ ) เป็นโปรตอนในหมู่เมทิล (methyl,  $-\text{CH}_3$ ) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 19 ( $J=6.9 \text{ Hz}$ )

โปรตอนตำแหน่งที่ 21 ( $\delta_{\text{H}} = 0.92 \text{ ppm}$ ) เป็นโปรตอนในหมู่เมทิล (methyl,  $-\text{CH}_3$ ) แสดงสัญญาณเป็น doublet (d) คู่ควบกับโปรตอนตำแหน่งที่ 19 ( $J = 6.9 \text{ Hz}$ )



รูปที่ 48 สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลายเมทานอล ( $\text{methanol-}d_4$ ) (300 MHz)



รูปที่ 49 สเปกตรัม <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-*d*<sub>4</sub>) (300 MHz)

สเปกตรัม  $^{13}\text{C-NMR}$  ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  แสดงดังรูปที่ 50 ข้อมูลค่า chemical shift ของ  $^{13}\text{C-NMR}$  แสดงดังตารางที่ 3.13 พบสัญญาณของคาร์บอนทั้งหมด 21 สัญญาณ ซึ่งเป็นควอเทอร์นารีคาร์บอน (quaternary carbon, C) 5 สัญญาณ เมไธน์คาร์บอน (methyne carbon, CH) 13 สัญญาณ เมทิลีนคาร์บอน (methylene carbon,  $\text{CH}_2$ ) 2 สัญญาณ เมทิลคาร์บอน (methyl carbon,  $\text{CH}_3$ ) 5 สัญญาณ ยืนยันชนิดของคาร์บอนด้วย DEPT 90 และ DEPT 135 ซึ่ง DEPT 90 แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) ส่วน DEPT 135 แสดงสัญญาณทั้ง เมไธน์คาร์บอน (CH) เมทิลีนคาร์บอน ( $\text{CH}_2$ ) และเมทิลคาร์บอน ( $\text{CH}_3$ ) แสดงดังรูปที่ 51 และรูปที่ 52 ตามลำดับ ยืนยันความสัมพันธ์ตำแหน่งโปรตอนกับตำแหน่งของคาร์บอนด้วย  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  HMQC NMR สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 53 และยืนยันความสัมพันธ์ตำแหน่งของคาร์บอนกับคาร์บอนข้างเคียงด้วย HMBC NMR ซึ่งสามารถมองเห็นคาร์บอนข้างเคียงได้ไกลถึงสามตำแหน่ง แสดงดังรูปที่ 54 ข้อมูลแสดงดังตารางที่ 3.14

ตารางที่ 3.13 แสดงข้อมูลค่า chemical shift  $^{13}\text{C}$  NMR และชนิดของคาร์บอนของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$

| สัญญาณ                             | ตำแหน่งค่า chemical shift ของสัญญาณ (ppm)  |
|------------------------------------|--|
| Quaternary carbon (C)              | $\delta_{\text{C}}$ 106.48, $\delta_{\text{C}}$ 108.40, $\delta_{\text{C}}$ 146.67, $\delta_{\text{C}}$ 154.04 และ $\delta_{\text{C}}$ 164.16  |
| methyne carbon (CH)                | $\delta_{\text{C}}$ 153.44, $\delta_{\text{C}}$ 140.75, $\delta_{\text{C}}$ 129.10(x2), $\delta_{\text{C}}$ 124.93, $\delta_{\text{C}}$ 124.08, $\delta_{\text{C}}$ 111.87 (x2), $\delta_{\text{C}}$ 89.54, $\delta_{\text{C}}$ 89.26, $\delta_{\text{C}}$ 87.17, $\delta_{\text{C}}$ 86.96, และ $\delta_{\text{C}}$ 31.02 |
| methylene carbon ( $\text{CH}_2$ ) | ( $\delta_{\text{C}}$ 45.20 (x2))  |
| methyl carbon ( $\text{CH}_3$ )    | $\delta_{\text{C}}$ 20.85, $\delta_{\text{C}}$ 20.79, $\delta_{\text{C}}$ 17.80, และ $\delta_{\text{C}}$ 11.75 (x2)  |

ตารางที่ 3.14 ข้อมูลแสดง  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC DEPT 90 DEPT 135 และ HMBC NMR ของ สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลายเมทานอล ( $\text{methanol-}d_4$ )

| ตำแหน่ง | $\delta_{\text{H}}$ (ppm) | $^{13}\text{C}$ HMQC<br>( $\delta_{\text{C}}$ , ppm) | DEPT 90     | DEPT 135   | HMBC          |
|---------|---------------------------|--|-------------|------------|---------------|
| 1       | 9.11                      | 153.44(CH)   | 153.44      |            | C-2, C-3, C-5 |
| 2       | 7.52                      | 124.93(CH)   | 124.93      |            | C-1, C-4, C-5 |
| 3       | 8.13                      | 140.75(CH)   | 140.75      |            | C-2, C-5      |
| 4       | 8.19                      | 124.08(CH)   | 124.08      |            | C-1, C-2, C-5 |
| 5       | -                         | 164.16(C)  | -           |            | -             |
| 6       | -                         | 154.04(C)  | -           |            | -             |
| 7,7'    | 8.16                      | 129.10(CH)   | 129.10 (x2) |            | C-6, C-9      |
| 8,8'    | 6.93                      | 111.87(CH)   | 111.87 (x2) |            | C-9           |
| 9       | -                         | 146.67(C)  | -           |            | -             |
| 10,10'  | 3.64                      | 45.20(CH <sub>2</sub> )                              | -           | 45.20 (x2) | C-11          |
| 11,11'  | 1.27                      | 11.75(CH <sub>3</sub> )                              | -           | 11.75 (x2) | C-10          |
| 12      | 2.26                      | 17.80 (CH <sub>3</sub> )                             | -           | 17.80      | C-13, C-14    |
| 13      | -                         | 108.40(C)  | -           |            | -             |
| 14      | 5.86                      | 86.96(CH)  | -           |            | C-13, C-16    |
| 15      | 5.88                      | 89.54(CH)  | 89.96       |            | C-14, C-16    |
| 16      | -                         | 106.48(C)  | -           |            | -             |
| 17      | 6.07                      | 89.26(CH)  | 89.26       |            | C-13, C-16    |
| 18      | 5.91                      | 87.17 (CH)   | 87.71       |            | C-14          |
| 19      | 2.35                      | 31.02(CH)  | 31.02       | -          | C-15, C-16    |
| 20      | 0.86                      | 20.79(CH <sub>3</sub> )                              | -           | 20.79      | C-19, C-21    |
| 21      | 0.92                      | 20.85(CH <sub>3</sub> )                              | -           | 20.85      | C-19, C-20    |

จากการยืนยันความสัมพันธ์ของโปรตอนกับตำแหน่งของคาร์บอนด้วย  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC NMR และยืนยันความสัมพันธ์ตำแหน่งของคาร์บอนกับคาร์บอนข้างเคียงด้วย HMBC NMR อธิบายความสัมพันธ์ได้ดังต่อไปนี้

โปรตอนตำแหน่งที่ 1 ( $\delta_{\text{H}} = 9.11$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 153.44 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 124.93 (C2) 140.75 (C3) และ 164.16 (C5) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 2 ( $\delta_{\text{H}} = 7.52$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 124.93 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 124.08 (C4) 153.44 (C1) และ 164.16 (C5) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 3 ( $\delta_{\text{H}} = 8.13$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 140.75 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 124.93 (C2) และ 164.16 (C5) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 4 ( $\delta_{\text{H}} = 9.11$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 124.08 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 153.44 (C1) 124.93 (C2) และ 164.16 (C5) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 7 และ 7' ( $\delta_{\text{H}} = 8.16$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 129.10 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 154.04 (C6) และ 146.67 (C9) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 8 และ 8' ( $\delta_{\text{H}} = 6.93$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 111.87 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 146.67 (C9) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 10 และ 10' ( $\delta_{\text{H}} = 3.64$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 45.20 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 11.75 (C11) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 11 และ 11' ( $\delta_{\text{H}} = 1.27$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 11.75 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 45.20 (C10) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 12 ( $\delta_{\text{H}} = 2.26$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 17.80 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 108.4 (C13) และ 89.96 (C14) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 14 ( $\delta_{\text{H}} = 5.86$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 89.96 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 108.4 (C13) และ 89.54 (C15) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 15 ( $\delta_{\text{H}} = 5.88$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 89.54 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 17.80 (C12) และ 106.48 (C16) ppm

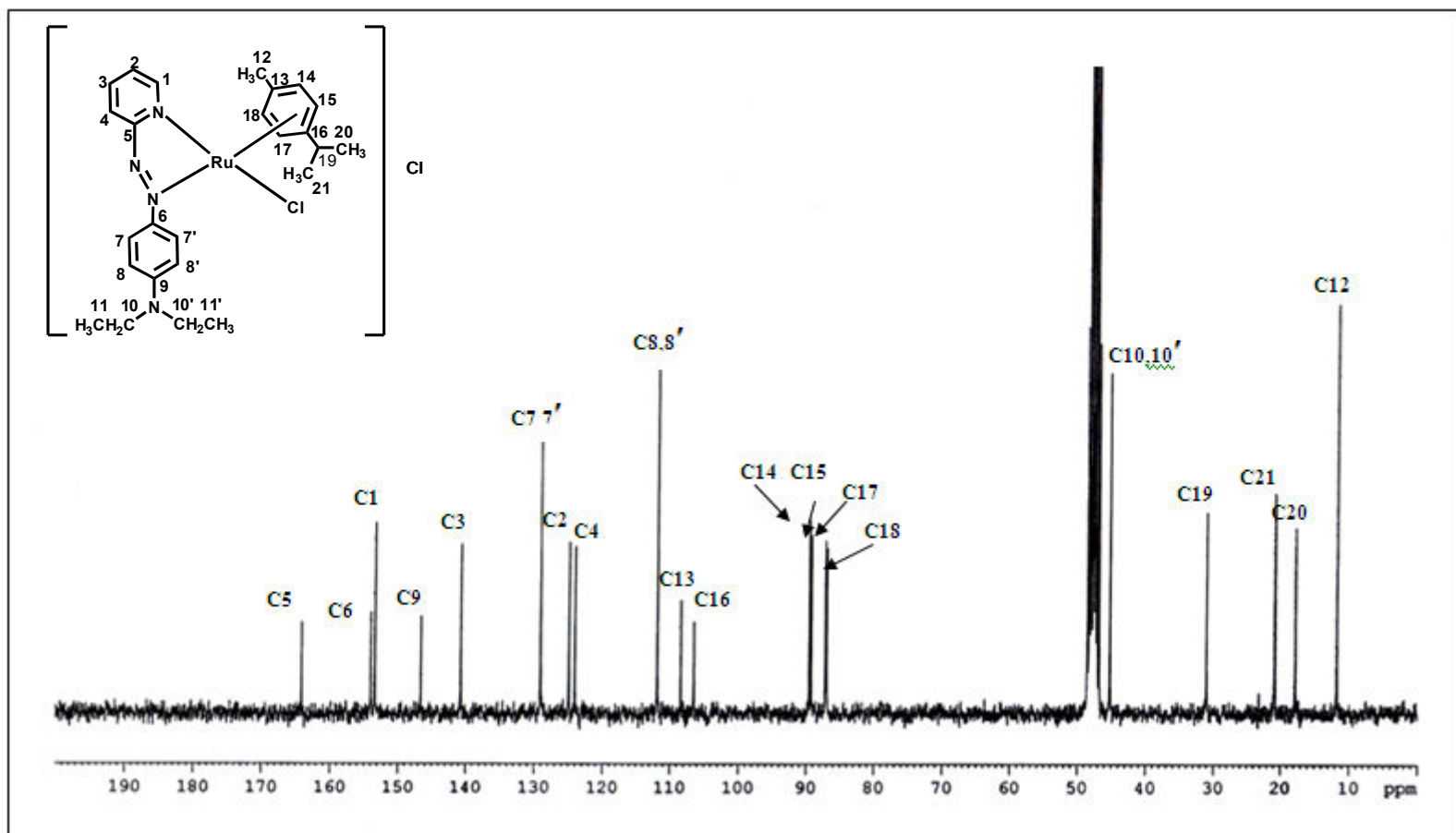
โปรตอนตำแหน่งที่ 17 ( $\delta_{\text{H}} = 6.07$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 89.26 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 108.4 (C13) และ 106.48 (C16) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 18 ( $\delta_{\text{H}} = 5.91$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 87.17 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 89.96 (C16) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 19 ( $\delta_{\text{H}} = 2.35$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 31.02 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 89.54 (C15) 106.48 (C16) และ 89.26 (C17) ppm

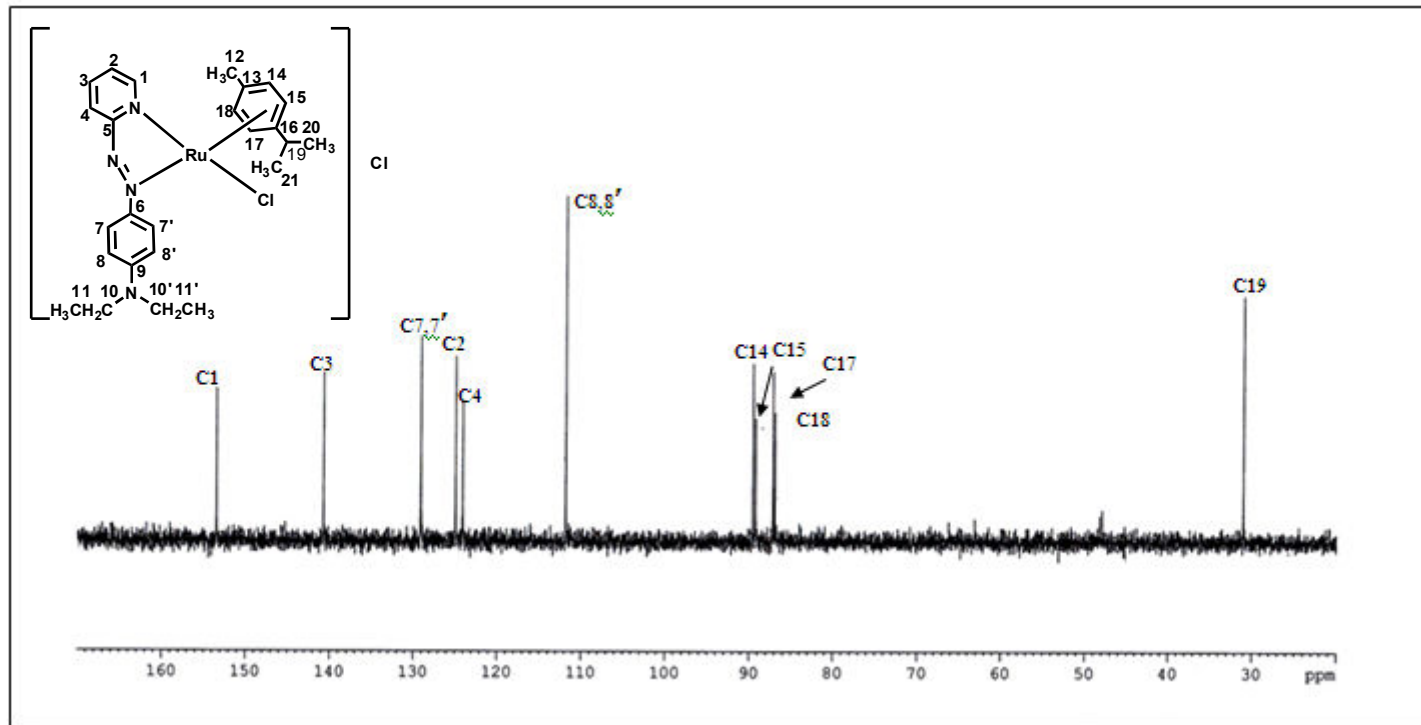
โปรตอนตำแหน่งที่ 20 ( $\delta_{\text{H}} = 0.86$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 20.79 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 31.02 (C19) และ 20.85 (C21) ppm

โปรตอนตำแหน่งที่ 21 ( $\delta_{\text{H}} = 0.92$  ppm) ตรงกับคาร์บอนค่า chemical shift เท่ากับ 20.85 ppm และอยู่ใกล้กับคาร์บอนตำแหน่งที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 31.02 (C19) และ 20.79 (C20) ppm

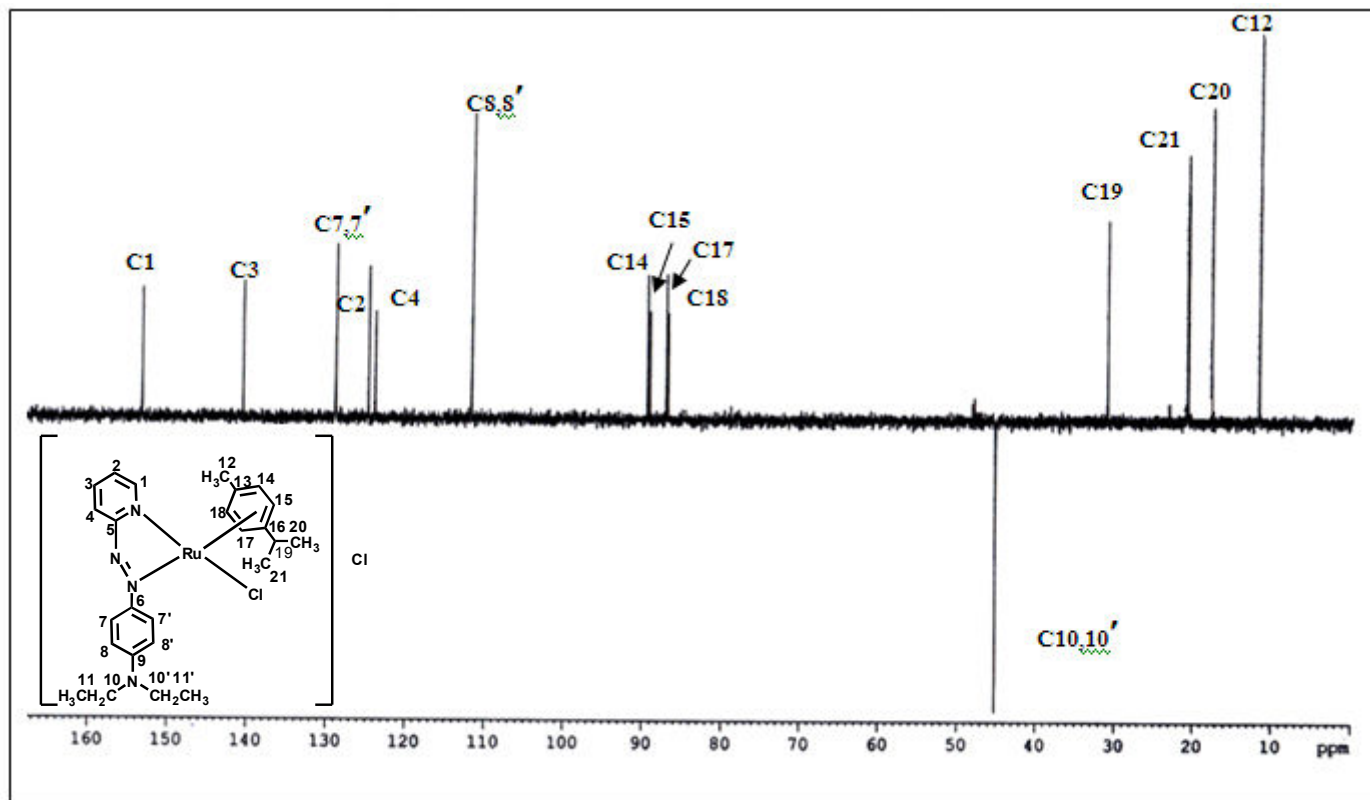


รูปที่ 50 สเปกตรัม  $^{13}C$  NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(\text{deazpy})(p\text{-cymene})Cl]Cl$  ในตัวทำละลายเมทานอล ( $\text{methanol-}d_4$ ) (300 MHz)

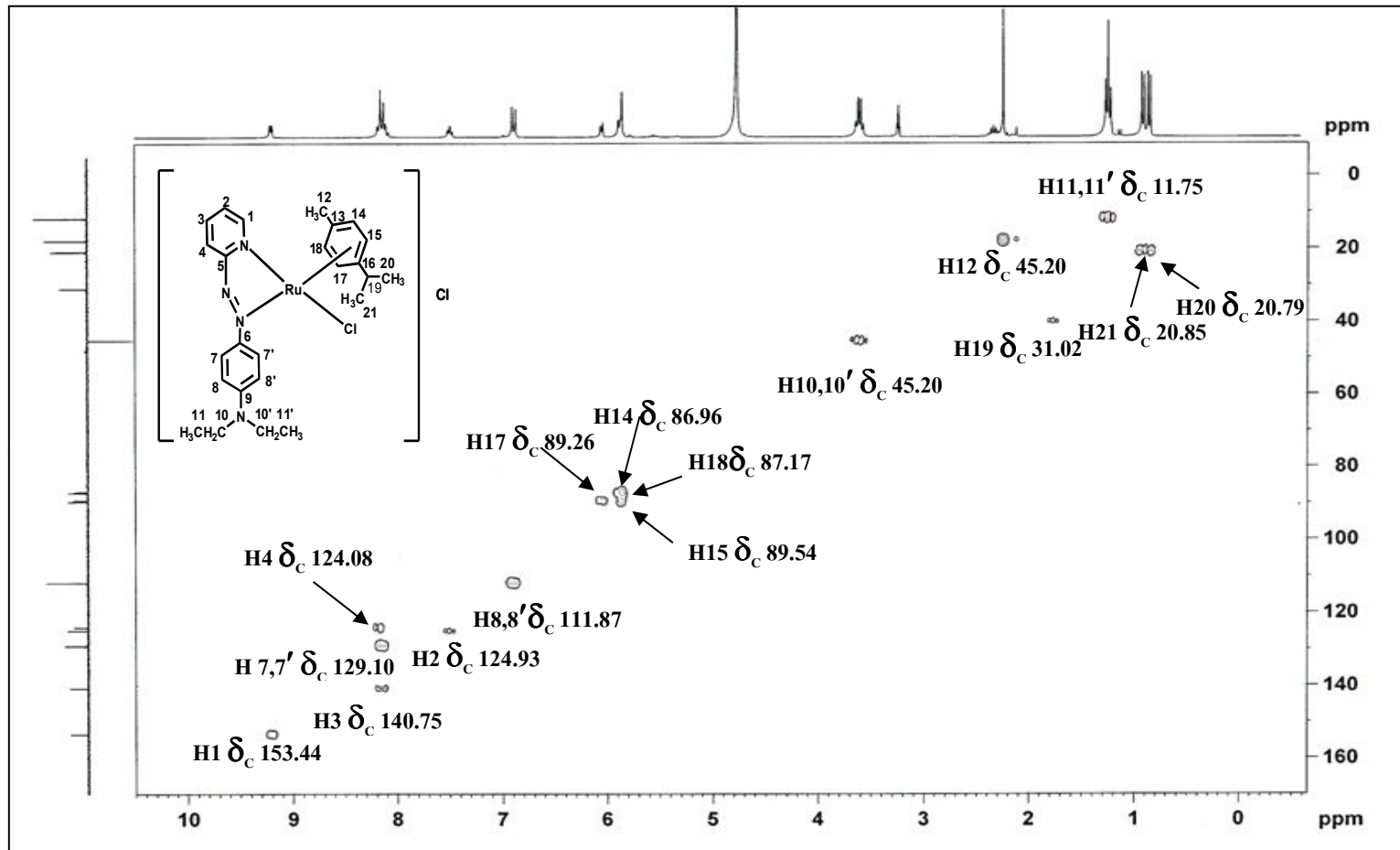




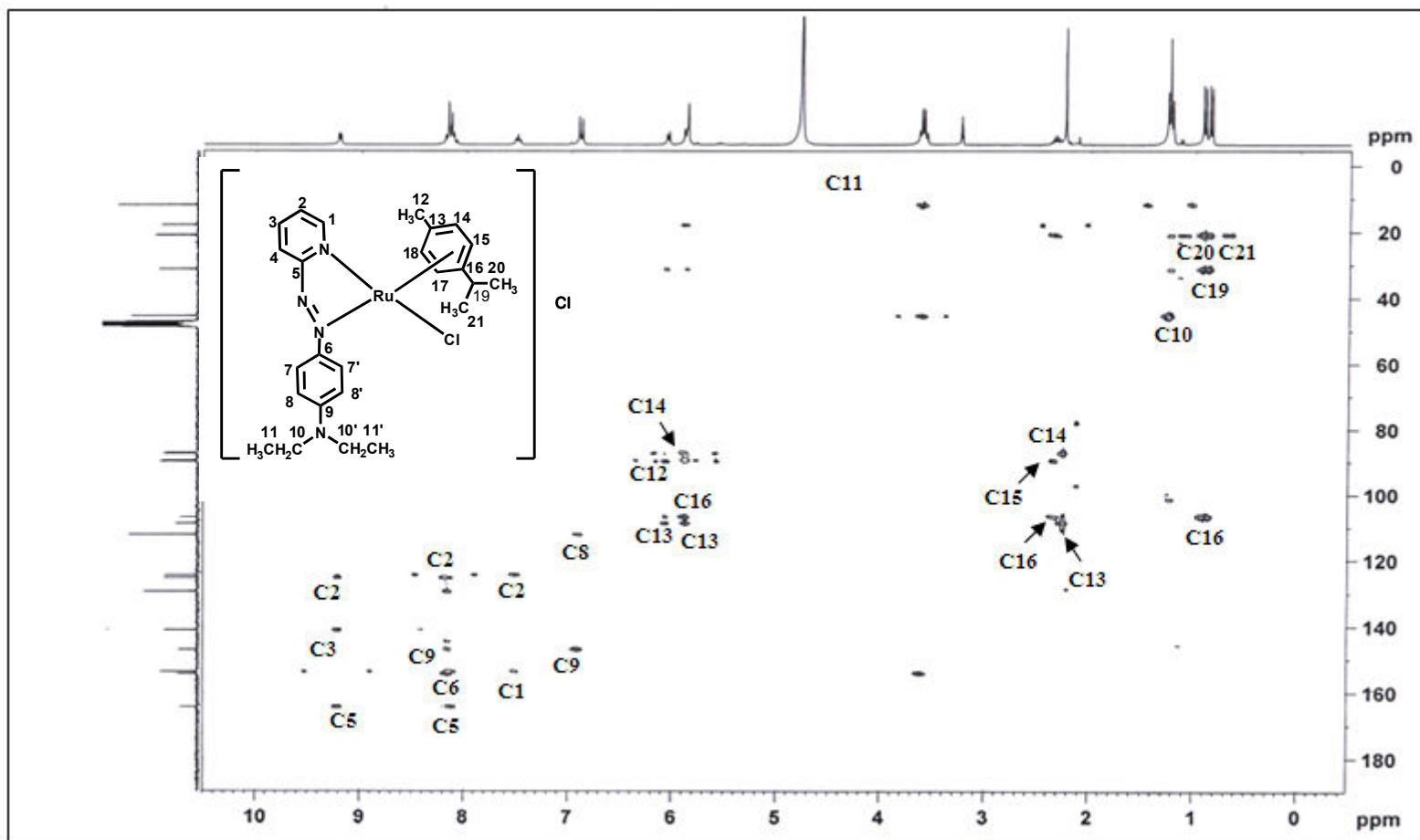
รูปที่ 51 สเปกตรัม DEPT 90 ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลายเมทานอล ( $\text{methanol-}d_4$ ) (300 MHz)



รูปที่ 52 สเปกตรัม DEPT 135 ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (methanol-*d*<sub>4</sub>) (300 MHz)



รูปที่ 53  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลายเมทานอล ( $\text{methanol-}d_4$ ) (300 MHz)



รูปที่ 54 HMBC NMR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายเมทานอล (*methanol-d<sub>4</sub>*) (300 MHz)

### 3.2.1.2 ฟูเรียร์ ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี ( FTIR spectroscopy)

FTIR สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้ยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวอย่างด้วย KBr บดและอัดเป็นแผ่นบาง ในช่วงความถี่ 4000 ถึง 400  $\text{cm}^{-1}$  สัญญาณที่สำคัญเป็นการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C=C C=N และ N=N และการสั่นแบบงอ (bending) ของ C-H การแทนที่สองตำแหน่งบนวงแหวนเบนซีน IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  แสดงดังรูปที่ 56 ข้อมูลการสั่นของพันธะสำคัญที่เลขคลื่นต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3.15

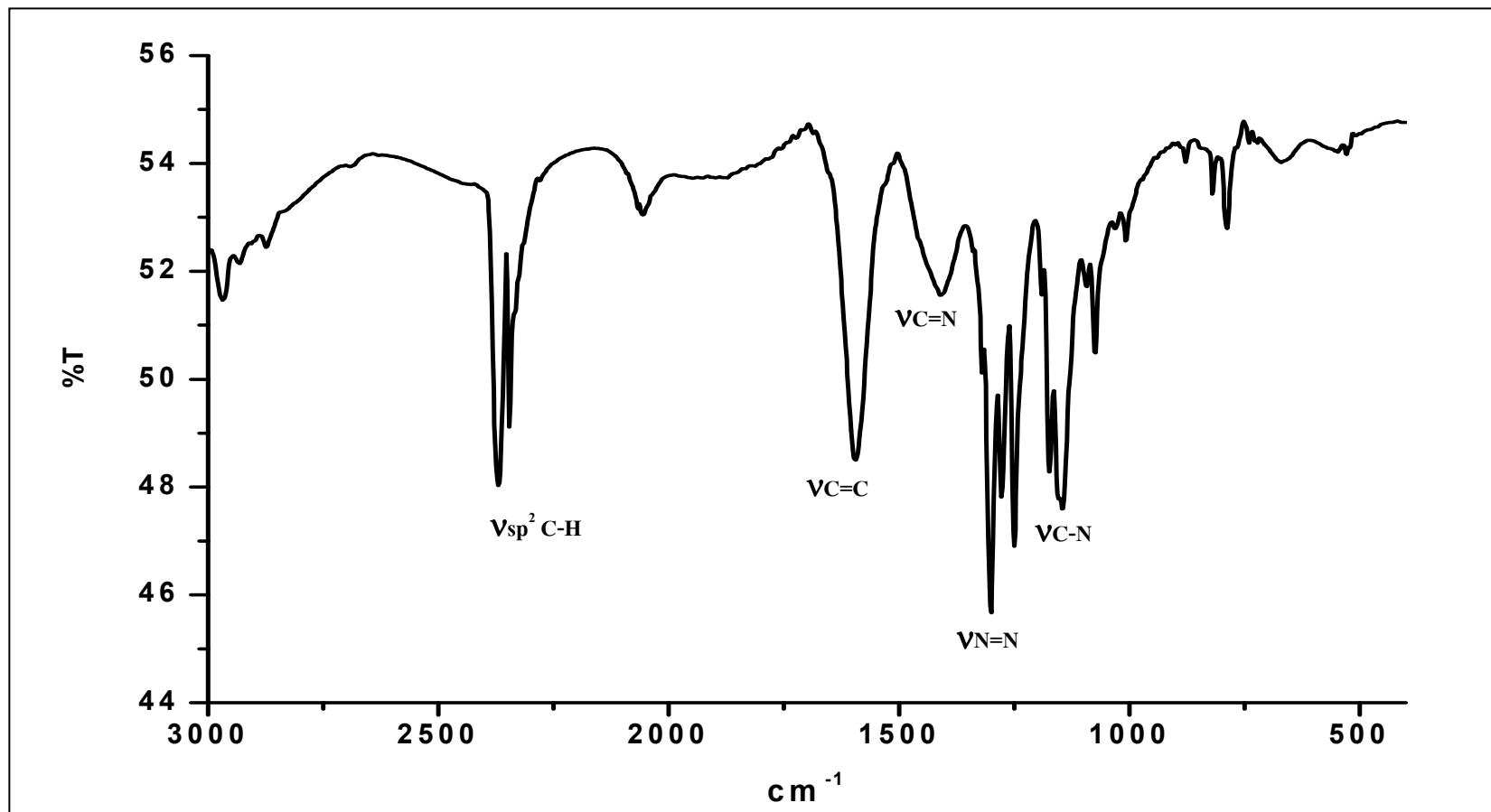
ตารางที่ 3.15 แสดงข้อมูล IR สเปกตรัมการสั่นของพันธะสำคัญของ  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$

| การสั่นของพันธะ                            | ความถี่ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--|------------------------------|
| $\text{sp}^2$ C-H stretching               | 2967(s)                      |
| C=N stretching                             | 1594(s)                      |
| C=C stretching                             | 1406(w)                      |
| N=N stretching                             | 1320(s)                      |
| C-H bending ของ para disubstituted benzene | 825(s)                       |

s = strong, m = medium w = weak

แถบการสั่นของพันธะที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ปรากฏในช่วงความถี่ 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$  เป็นการยืดของพันธะ C=C ของวงพีริดีน และวงฟิโนล ส่วนแถบการยืดของพันธะ C=N และ N=N ในหมู่เอซของลิแกนด์ deazpy ปรากฏที่เลขคลื่น 1320  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่นต่ำกว่าลิแกนด์อิสระ (1399  $\text{cm}^{-1}$ ) เนื่องจากเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน พันธะ N=N มีความแข็งแรงน้อยลง จากการที่ลิแกนด์ deazpy มีคุณสมบัติในการเป็นทั้งตัวให้ซิกมาอิเล็กตรอน ( $\sigma$ -donor) และเป็นตัวรับไพอิเล็กตรอน ( $\pi$ -accepter) ที่ดี โดยการรับอิเล็กตรอนกลับจากโลหะรูทีเนียมนั้นใช้  $\pi^*$  ออร์บิทัลในการรับอิเล็กตรอน ทำให้อันดับของพันธะ (bond order) ลดลง โดยพีคที่ปรากฏจะมีความคมชัดและมีความเข้มสูง ส่วนที่เลขคลื่น 825  $\text{cm}^{-1}$  เป็นการงอของพันธะ C-H ที่มีการแทนที่แบบพาราของวงฟิโนล และในช่วงความถี่ต่ำจะปรากฏการสั่นของพันธะของโลหะรูทีเนียมกับอะตอมไนโตรเจนและอะตอมคลอรีนในโครงสร้างของ

สารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งที่เลขคลื่น  $257\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ Ru-N (azo) ที่เลขคลื่น  $255\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ Ru-N ในวงพิริดีน และที่เลขคลื่น  $310\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ Ru-Cl



รูปที่ 55 สเปกตรัม IR ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl

### 3.2.1.3 อิเล็กโตรสเปย์ แมส สเปกโตรสโกปี (Electrospray mass spectroscopy, ES-MS)

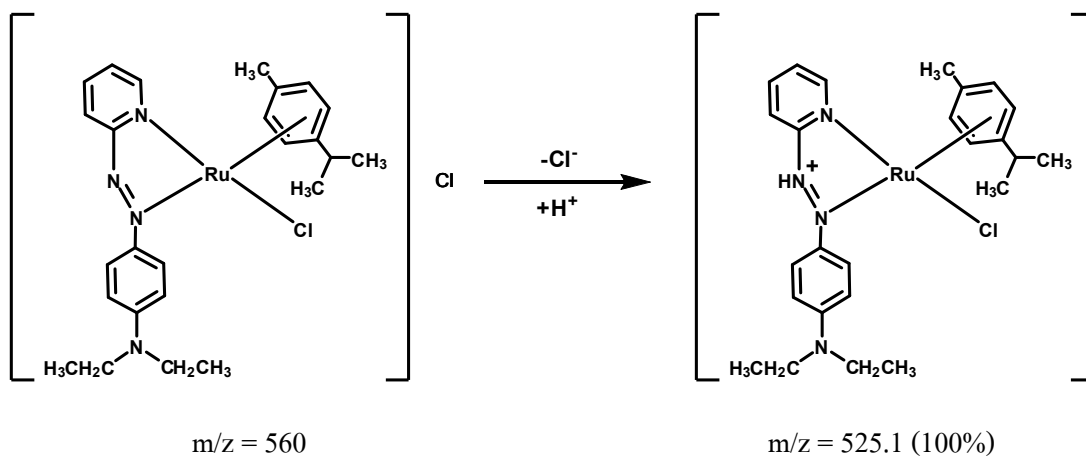
แมสสเปกตรัมของ  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  แสดงดังรูปที่ 59 และแสดงข้อมูลโมลิวลาร์ไอออนดังตารางที่ 3.16 ซึ่งมวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  เท่ากับ 560 จากข้อมูลพบว่าพีคที่มีความเข้มสูงสุด ค่า  $m/z$  เท่ากับ 525.1 (Rel. abundant 100%) ซึ่งตรงกับมวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy}+\text{H}^+)(p\text{-cymene})\text{Cl}]$  เกิดจากการแตก -  $\text{Cl}^-$  1 อะตอมจากส่วนที่เป็น counter ion และมี  $\text{H}^+$  แทนที่ 1 โปรตอน สมการการแตกพันธะและการแทนที่ของโปรตอนแสดงดังรูปที่ 53 พีคที่มีความเข้มรองลงมา ค่า  $m/z$  เท่ากับ 524.1 (Rel. abundant 80%) ซึ่งตรงกับมวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]$  เกิดจากการแตก -  $\text{Cl}^-$  1 อะตอม สมการการแตกพันธะและการแทนที่ของโปรตอนแสดงดังรูปที่ 54 และพีคที่มีความเข้มสูงอีกพีคหนึ่ง คือ ค่า  $m/z$  เท่ากับ 527.1 (Rel. abundant 70%) ตรงกับมวลโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy}+2\text{H}^+)(p\text{-cymene})\text{Cl}]$  เกิดจากการแตก -  $\text{Cl}^-$  1 อะตอมและมี  $\text{H}^+$  แทนที่ 2 โปรตอน สมการการแตกพันธะและการแทนที่ของโปรตอนแสดงดังรูปที่ 55

ตารางที่ 3.16 ข้อมูลมวลโมเลกุลที่สอดคล้องกับสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$

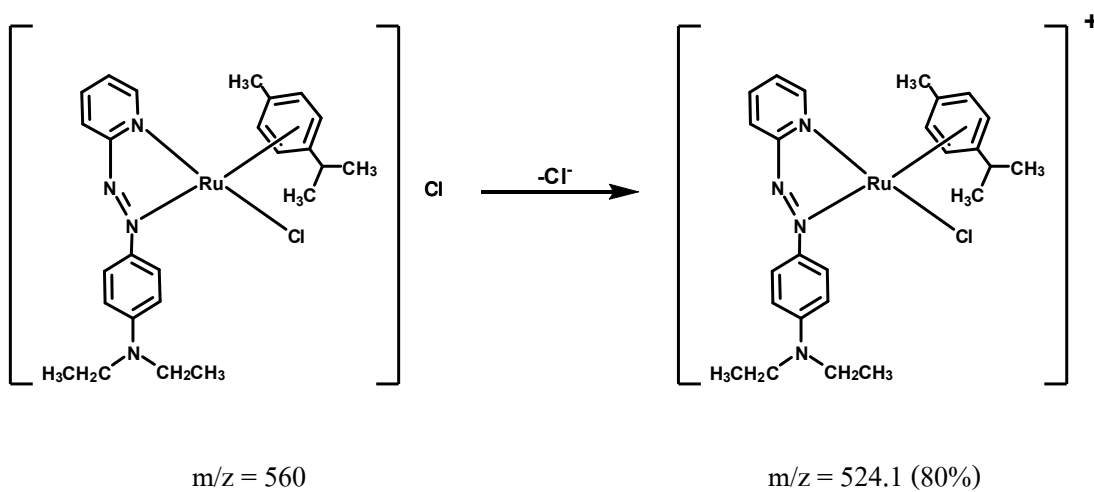
| $m/z$ | Stoichiometry  | Equivalent species                   | Rel. abund |
|-------|--|--------------------------------------|------------|
| 527.1 | $[\text{Ru}(\text{deazpy}+2\text{H}^+)(p\text{-cymene})\text{Cl}]^+$ | $[\text{M}-\text{Cl}] + 2\text{H}^+$ | 70%        |
| 525.1 | $[\text{Ru}(\text{deazpy}+\text{H}^+)(p\text{-cymene})\text{Cl}]^+$  | $[\text{M}-\text{Cl}] + \text{H}^+$  | 100%       |
| 524.1 | $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]^+$             | $[\text{M}-\text{Cl}]$               | 80%        |

มวลโมเลกุลของ  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  [M] เท่ากับ 560

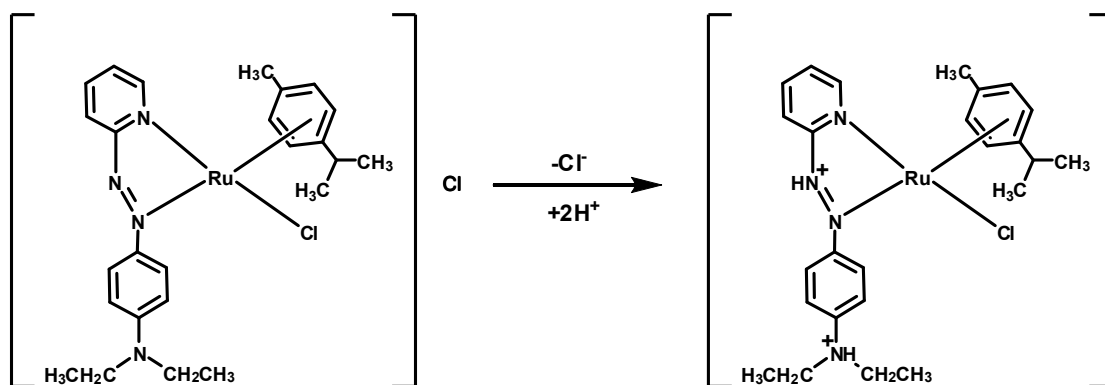




รูปที่ 56 แสดงการแตก -Cl<sup>-</sup> 1 อะตอมและมี H<sup>+</sup> แทนที่ 1 โปรตอน



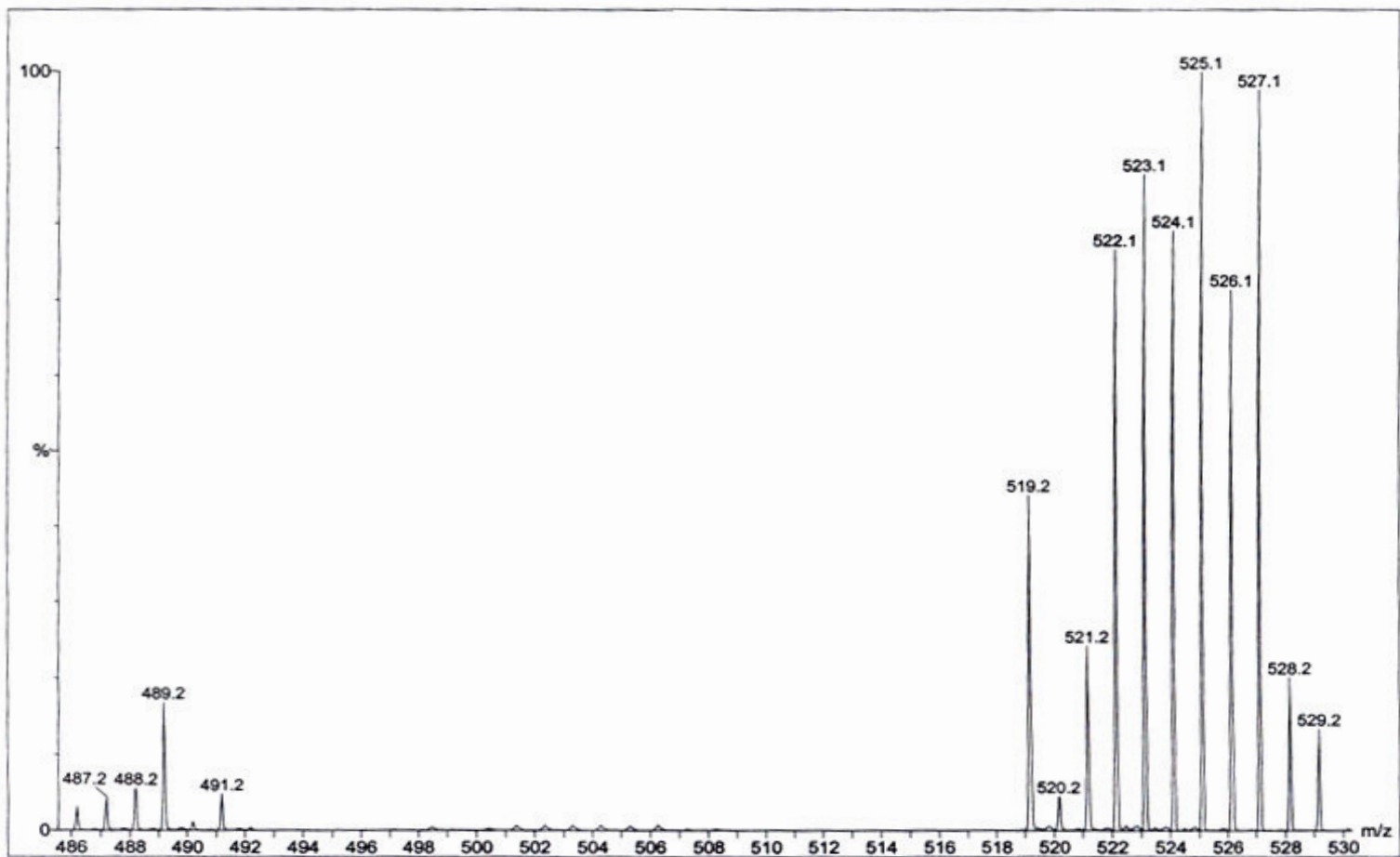
รูปที่ 57 แสดงการแตก -Cl<sup>-</sup> 1 อะตอม



$m/z = 560$

$m/z = 527.1$  (70%)

รูปที่ 58 แสดงการแตก  $-Cl^-$  1 อะตอมและมี  $H^+$  แทนที่ 2 โปรตอน



รูปที่ 59 ES-MS ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$

### 3.2.1.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Elemental analysis)

ตารางที่ 3.17 ข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl

| การวิเคราะห์            | % ธาตุ (SD) |                                |             |
|-------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|
|                         | ไนโตรเจน    | คาร์บอน                        | ไฮโดรเจน    |
| คำนวณทางทฤษฎี           | 8.68        | 48.4                           | 5.27        |
| วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ | 8.74 (0.13) | 46.41 (8.09x10 <sup>-2</sup> ) | 5.69 (0.15) |

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน (C) ไนโตรเจน (N) และไฮโดรเจน (H) โดยการคำนวณทางทฤษฎีเปรียบเทียบกับวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ พบว่าปริมาณของไนโตรเจน และไฮโดรเจนมีความใกล้เคียงกันแต่ปริมาณของคาร์บอนค่อนข้างแตกต่างกัน ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะสารประกอบเชิงซ้อนมีความชื้นปนอยู่หรือกำจัดตัวทำละลายออกไม่หมด จึงได้คำนวณปริมาณของธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน และไฮโดรเจนในโครงสร้างที่มีความเป็นไปได้ดังต่อไปนี้

[Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl มวลโมเลกุลเท่ากับ 560

$$\% \text{ C} = 53.57$$

$$\% \text{ N} = 10$$

$$\% \text{ H} = 5.71$$

[Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> มวลโมเลกุลเท่ากับ 645

$$\% \text{ C} = 48.4$$

$$\% \text{ N} = 8.68$$

$$\% \text{ H} = 5.27$$

[Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]<sup>+</sup> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> มวลโมเลกุลเท่ากับ 609.5

$$\% \text{ C} = 51.2$$

$$\% \text{ N} = 9.20$$

$$\% \text{ H} = 5.58$$

[Ru(deazpy)(*p*-cymene)]<sup>2+</sup> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> มวลโมเลกุลเท่ากับ 574

$$\% \text{ C} = 50.17$$

$$\% \text{ N} = 9.76$$

$$\% \text{ H} = 5.57$$

$[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 578

$$\%C = 51.9$$

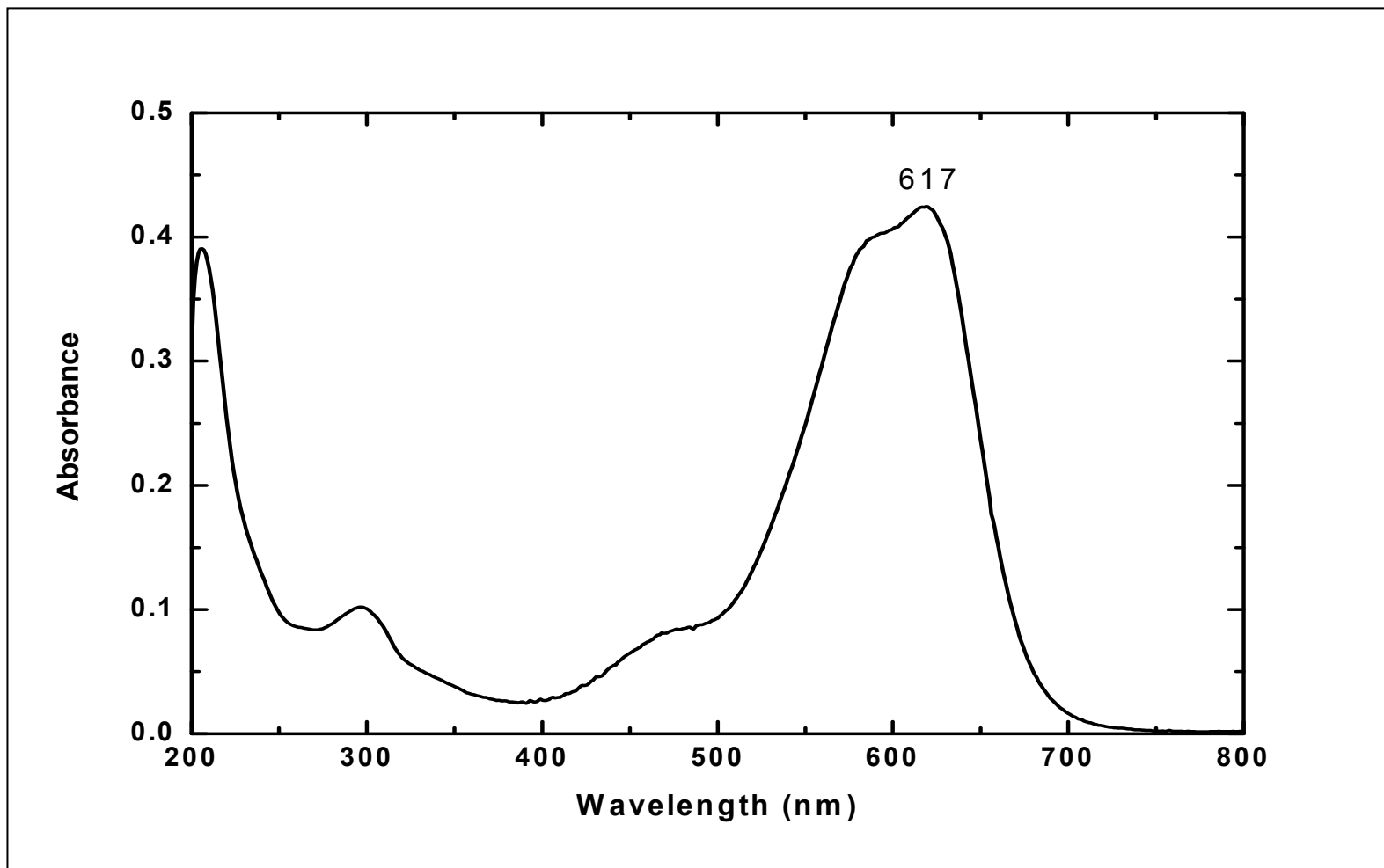
$$\%N = 9.69$$

$$\%H = 5.88$$

จากการคำนวณปริมาณธาตุในโครงสร้างต่างๆพบว่าปริมาณคาร์บอน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน ในโครงสร้าง  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$  มีความใกล้เคียงกับปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือมากที่สุด

### 3.2.2 คุณสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ในตัวทำละลายอะซิโตนไไตรล์ แสดงดังรูปที่ 60 พบว่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นในช่วงวิลิเบิต ที่เลขคลื่น 617 นาโนเมตร มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับ  $4.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการทรานซิชันแบบยินยอม (allowed transition) ของการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ (metal to ligand charge transfer : MLCT) ซึ่งจากการเทียบสีการดูดกลืนแสง พบว่าสีที่ดูดกลืนเป็นแสงสีเหลือง ความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 580 – 620 นาโนเมตร จึงปรากฏสีน้ำเงิน (ทวัต, 2546)



รูปที่ 60 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(p-cymene)Cl]Cl ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  M ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์

### 3.2.3 ศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl โดยศึกษาในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) และอะซิโตไนไตรล์ (CH<sub>3</sub>CN) ใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต (tetrabutylammonium hexafluorophosphate, TBAH) ความเข้มข้น 0.1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ Ferrocene/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) เป็น internal standard ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +0.44 V ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (CH<sub>3</sub>CN) (Ocakoglu *et al.*, 2007) และค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +0.46 V (Kumar *et al.*, 2008) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

จากการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ข้อมูลค่าศักย์ไฟฟ้าในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนและอะซิโตไนไตรล์แสดงดังตารางที่ 3.18 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนและอะซิโตไนไตรล์แสดงดังรูปที่ 61 และ 62 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.18 แสดงข้อมูลค่าศักย์ไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ TBAH ความเข้มข้น 0.1 M ที่ scan rate 50 mV/s โดยใช้ Ferrocene/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) เป็น internal standard ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.44 V (vs SCE) ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.46 V (vs SCE) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน ตารางที่ 3.18 ก แสดงข้อมูลศักย์ไฟฟ้าบวกและตารางที่ 3.18 ข แสดงข้อมูลศักย์ไฟฟ้าลบ

ตาราง 3.18 ก ข้อมูลศักย์ไฟฟ้าบวกของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl

| ตัวทำละลาย                      | ศักย์ไฟฟ้าบวก (V)   |                 |                 |                       |
|---------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
|                                 | I                   | II *            |                 |                       |
|                                 | Ep <sub>a</sub> (V) | Ep <sub>a</sub> | Ep <sub>c</sub> | E <sub>1/2</sub> (ΔE) |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | +1.40               | +0.78           | +0.73           | +0.076 (0.03)         |
| CH <sub>3</sub> CN              | +1.35               | +0.107          | +0.89           | +0.98 (0.18)          |

\* เกิดคู่พิกกิ่งผ่นกลับได้ที่ II เมื่อเพิ่มความเร็วสแกนจาก 50 mV/s ถึง 500 mV/s

ตาราง 3.18 ข ข้อมูลศักย์ไฟฟ้าลดของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl

| ตัวทำละลาย                      | ศักย์ไฟฟ้าลด (V) |           |                      |           |           |                      |
|---------------------------------|------------------|-----------|----------------------|-----------|-----------|----------------------|
|                                 | I                |           |                      | II        |           |                      |
|                                 | $E_{p_a}$        | $E_{p_c}$ | $E_{1/2} (\Delta E)$ | $E_{p_a}$ | $E_{p_c}$ | $E_{1/2} (\Delta E)$ |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -0.15            | -0.35     | -0.25 (0.20)         | -0.44     | -0.70     | -0.57 (0.26)         |
| CH <sub>3</sub> CN              | -0.29            | -0.40     | -0.35 (0.11)         | -0.48     | -0.53     | -0.51 (0.05)         |

จากผลการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.2 V ถึง +1.5 V ด้วยความเร็วของการสแกนเท่ากับ 50 mV/s พบว่าโวลแทมโมแกรมที่ได้ แสดงสัญญาณทั้งในช่วงศักย์ไฟฟ้าบวก (oxidation range) และศักย์ไฟฟ้าลบ (reduction range) ให้ข้อมูลที่สำคัญในแต่ละช่วงดังนี้

#### ช่วงออกซิเดชัน (oxidation range)

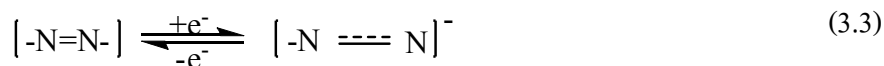
เมื่อใช้ความเร็วของการสแกน 50 mV/s โวลแทมโมแกรมปรากฏเฉพาะพีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup> ที่ศักย์ไฟฟ้า ( $E_{p_a}$ ) +1.40 โวลต์ และ +1.35 โวลต์ ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) และอะซิโตไนไตรล์ (CH<sub>3</sub>CN) ตามลำดับเทียบกับ Fc/Fc<sup>+</sup> (+0.44 V vs SCE) เกิดพีกแบบไม่ผันกลับ (irreversible peak) แต่เมื่อทำการเปลี่ยนความเร็วของการสแกน (scan rate) ค่าต่างๆ 50 100 250 และ 500 mV/s เกิดคู่พีกแบบกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible couple) เพิ่มอีกหนึ่งคู่พีกที่ศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ +0.98 โวลต์ ตัวทำละลายและอะซิโตไนไตรล์ และศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ +0.78 โวลต์ ตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>4+</sup> ซึ่งสอดคล้องกับที่มีการรายงานผลของ Valderroma (Valderroma *et al.*, 1997) แสดงดังรูปที่ 63 และ 64 ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อทดสอบเปรียบเทียบกับโวลแทมโมแกรมของสารตั้งต้น Ru-*p*-cymene แสดงดังรูปที่ 65 พบว่าในช่วงศักย์ไฟฟ้าบวกของ Ru-*p*-cymene เกิดพีกแบบไม่ผันกลับของ Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup> ที่ศักย์ไฟฟ้า +1.78 V (ซึ่ง Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup> ของ Ru-*p*-cymene ที่มีการรายงานของ Shang และคณะ พบว่าศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง 1.51 ถึง 2.05 V)

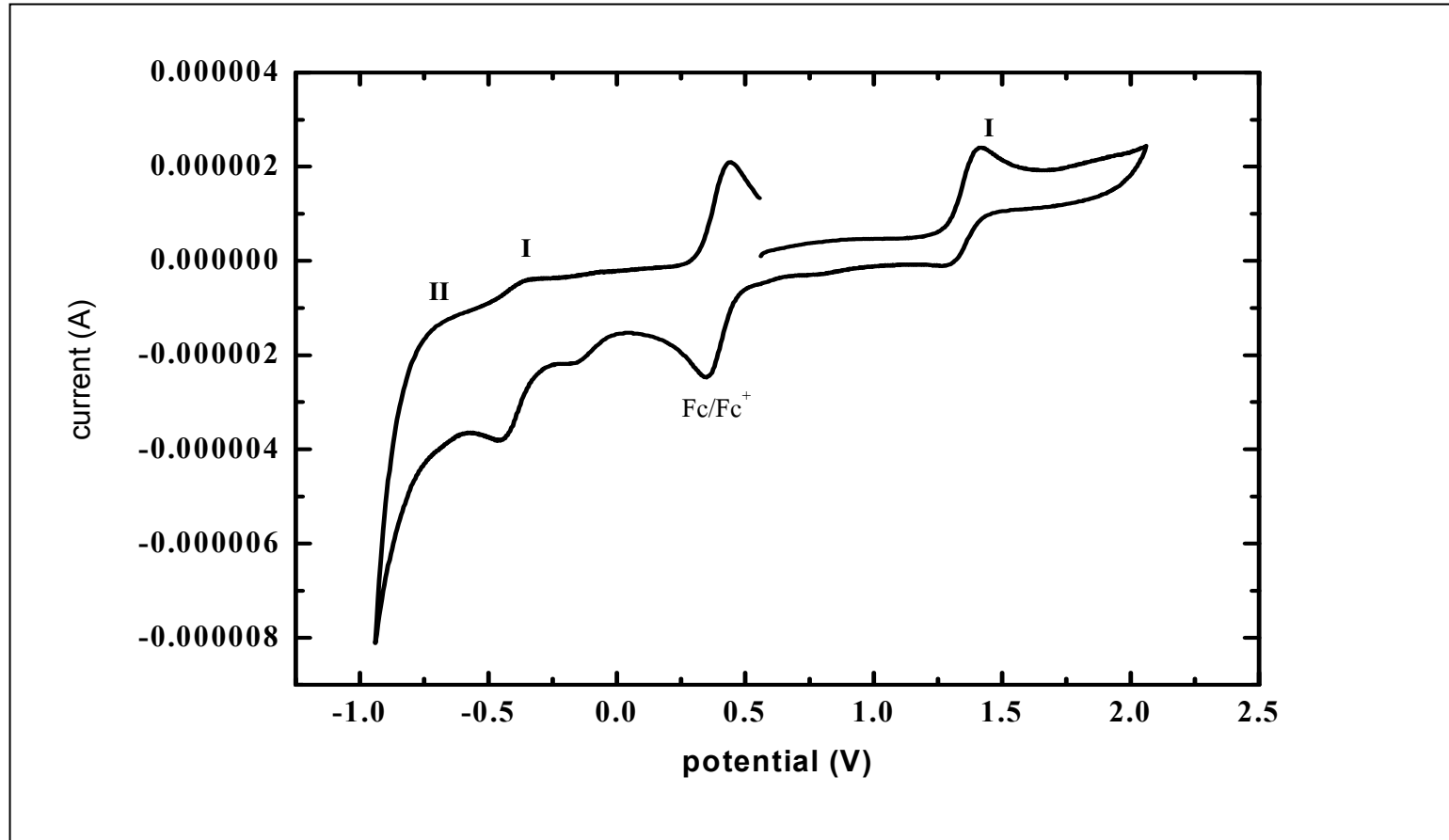
#### ช่วงรีดักชัน (reduction range)

เมื่อใช้ความเร็วของการสแกน 50 mV/s โวลแทมโมแกรมปรากฏเฉพาะคู่พีกแบบกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible couple) สองคู่พีกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในส่วนของลิแกนด์

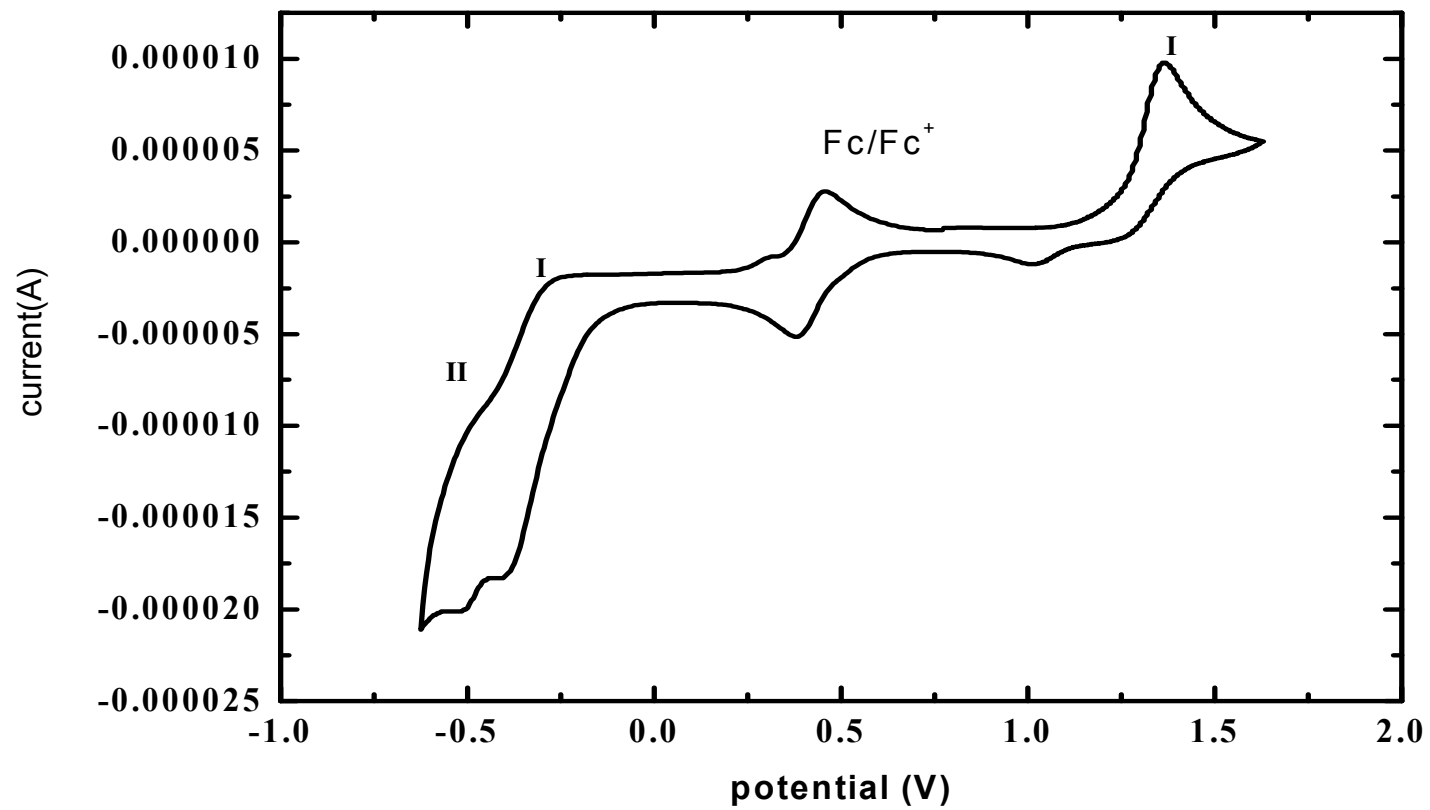


คือ deazpy และ *p*-cymene ซึ่งเมื่อดูจากค่าศักย์ไฟฟ้าแล้วพบว่าที่ศักย์ไฟฟ้าของกลุ่มที่ I ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ -0.25 V และ -0.35 V (กลุ่มที่ I) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนและอะซิโตนไตรล์ตามลำดับ กลุ่มที่ II เกิดที่ศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ -0.57 V กับ -0.51 V ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนและอะซิโตนไตรล์ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มที่เกิดจากการรับอิเล็กตรอนของลิแกนด์ deazpy ด้วยในส่วนของพันธะเอโซ (N=N) แสดงดังสมการที่ 3.3 ซึ่งมีความเป็นลบน้อยกว่ากลุ่มที่ II ซึ่งเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  พบว่าผลที่ได้สอดคล้องกัน แสดงดังรูปที่ 63 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 3.4 โดยในการสแกนของช่วงศักย์ไฟฟ้านั้นพบกลุ่มที่ไม่ผันกลับของลิแกนด์ *p*-cymene เพียงกลุ่มเดียวที่ศักย์ไฟฟ้า -0.58 V (Cubriolo และคณะ รายงานค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของ  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  ด้วยค่า  $E_{pc}$  ที่ -1.36 V และ  $E_{pa}$  ที่ -0.57 V เมื่อเทียบกับกลุ่มที่ของ  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )

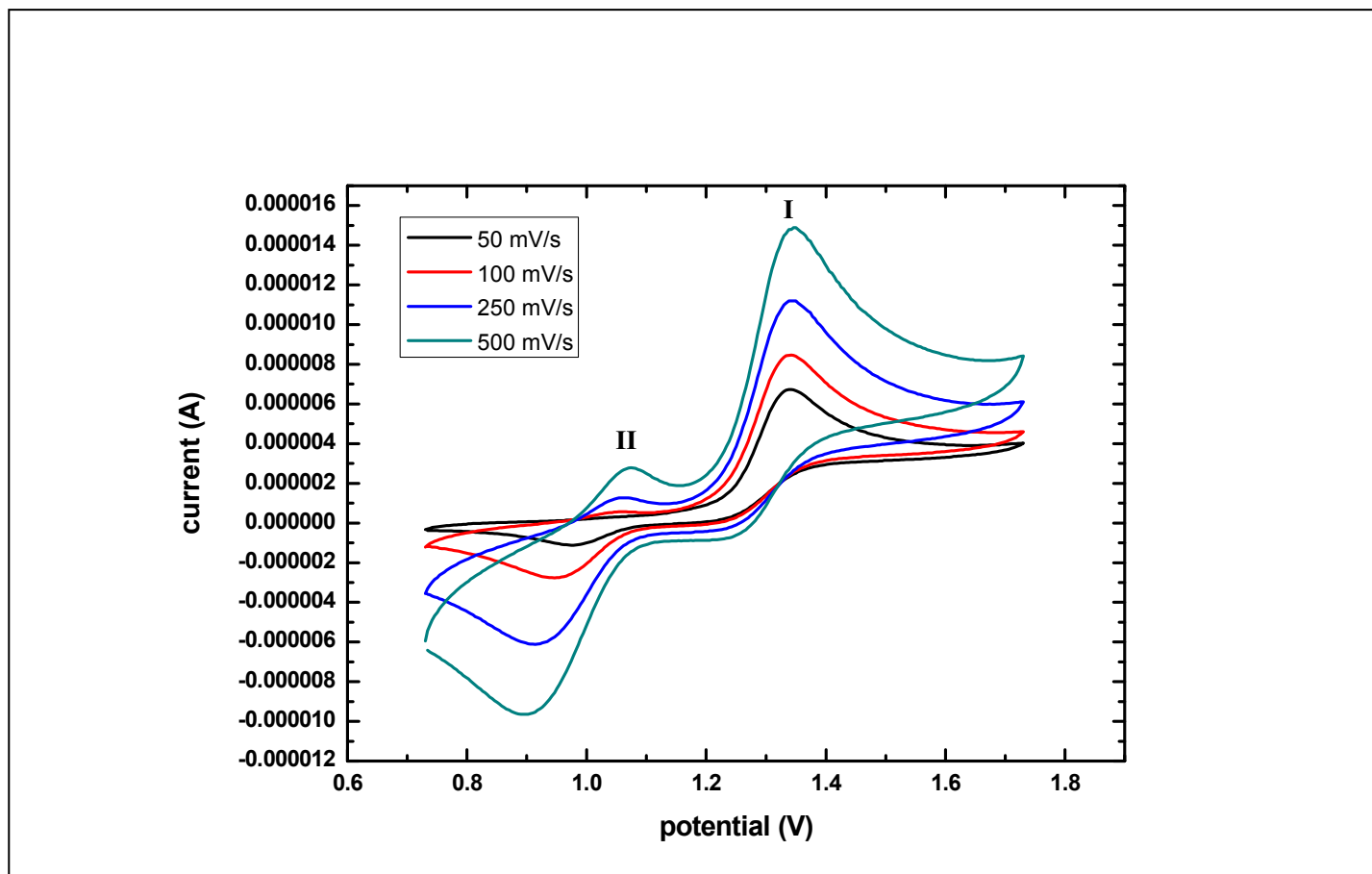




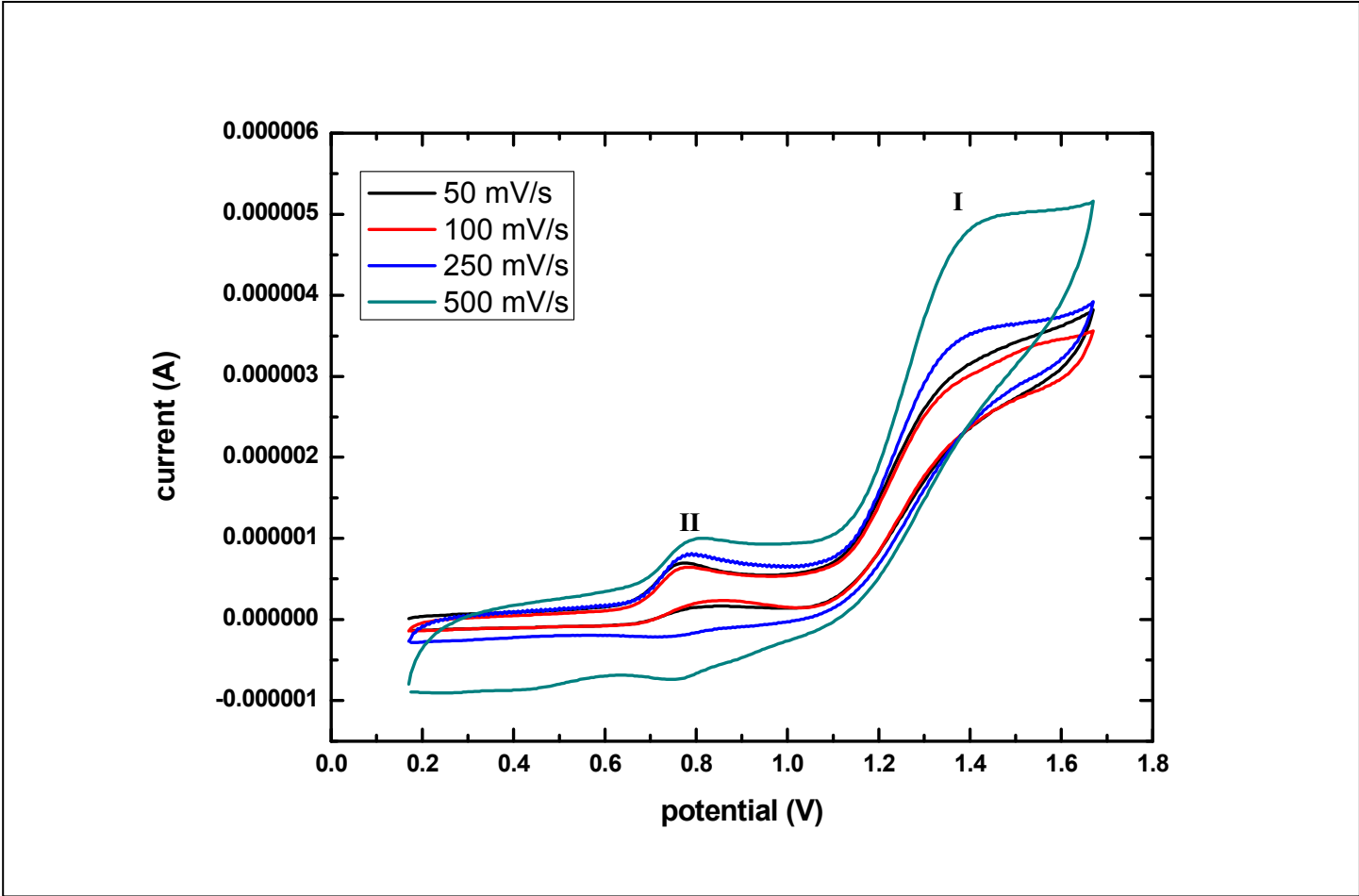
รูปที่ 61 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน



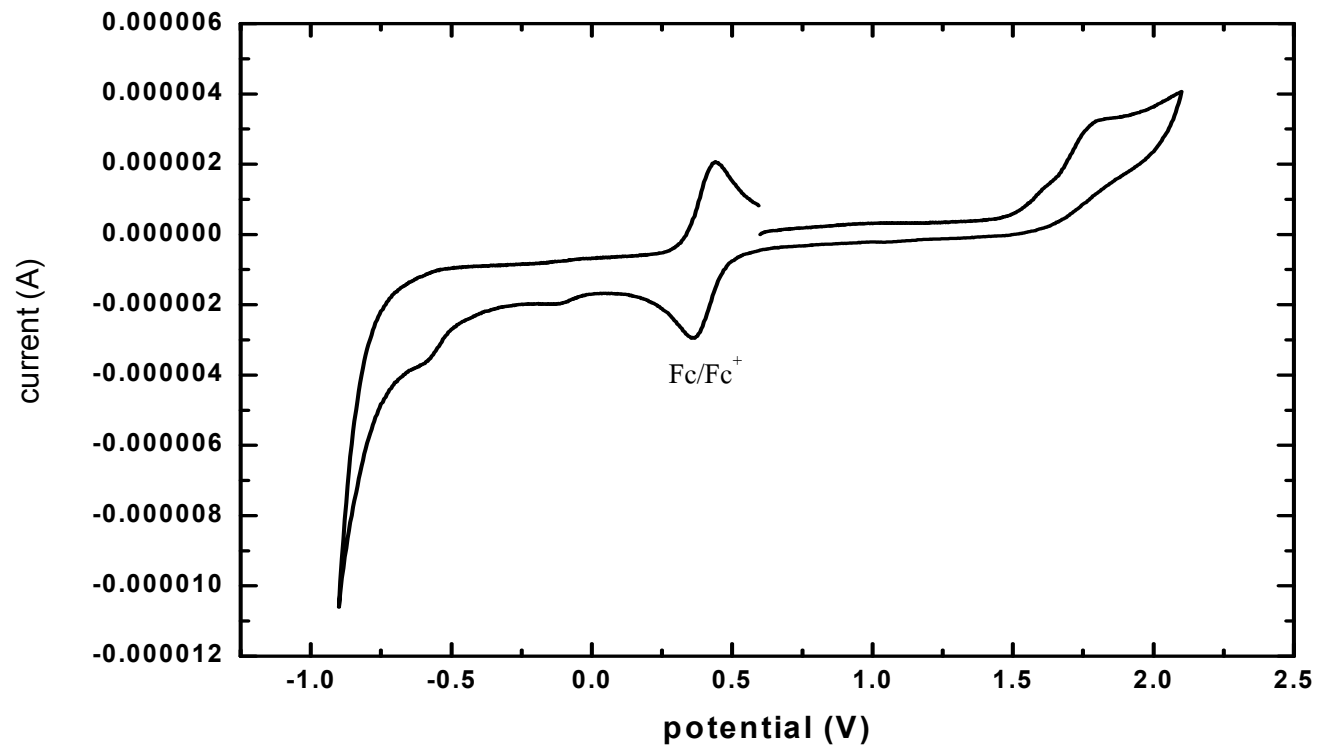
รูปที่ 62 โพลิกวัลดแกรมโมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(*p*-cymene)Cl]Cl ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์



รูปที่ 63 การเปลี่ยนแปลงความเร็วของการสแกน 50 100 250 และ 500 mV/s ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์



รูปที่ 64 การเปลี่ยนแปลงความเร็วของการสแกน 50 100 250 และ 500 mV/s ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน

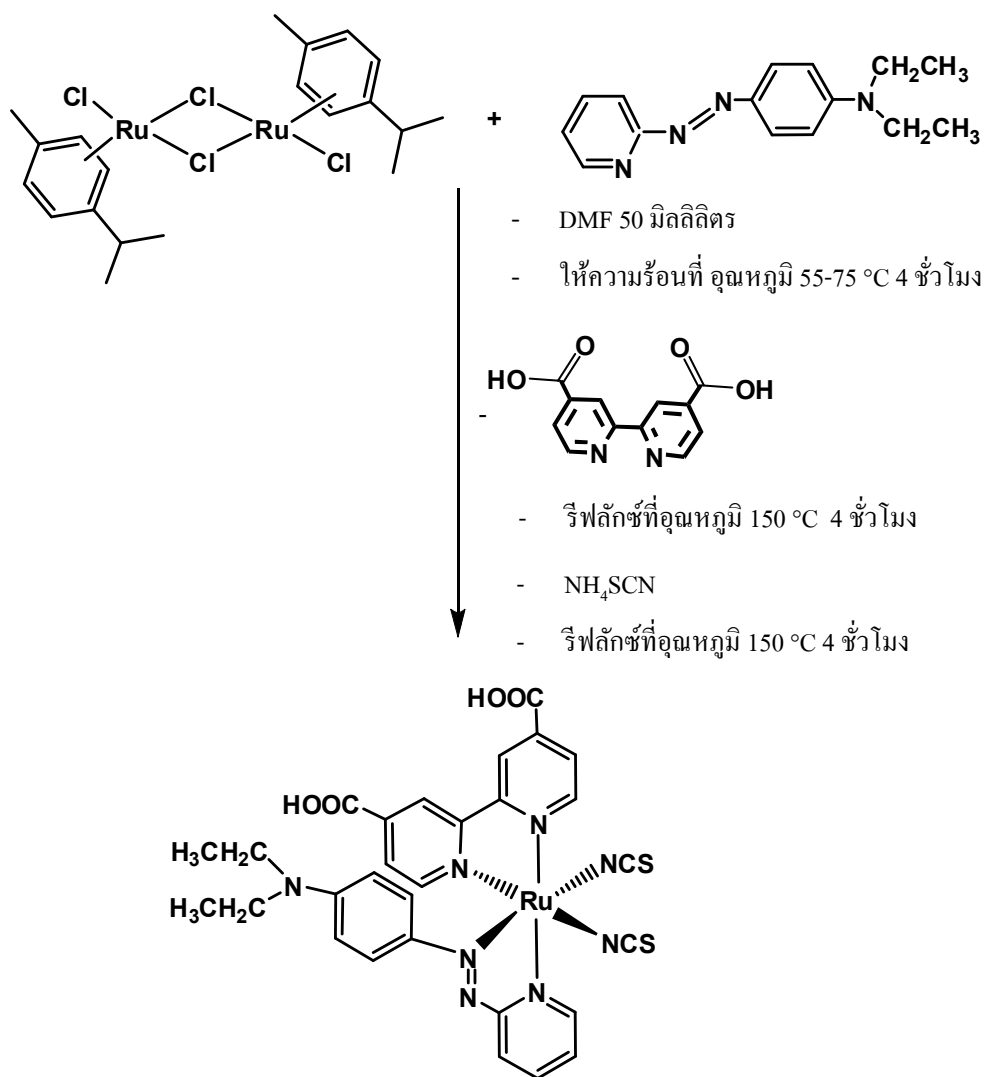


รูปที่ 65 ไชคติกโวลแทมโมแกรมของสารตั้งต้น  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})_2]$  ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน

3.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$  เมื่อ  $\text{dcbpyH}_2$  คือ 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine และ  $\text{deazpy}$  คือ 2-(4'-N,N-diethylaminophenyl azo)pyridine

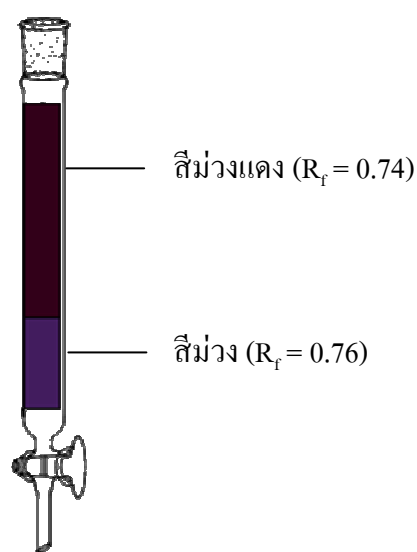
ศึกษาผ่านกระบวนการสังเคราะห์ 2 วิธี ได้แก่

1. โดยสังเคราะห์จากการปรับปรุงวิธีการทดลองของ Song H.-K. และคณะ (Song H.-K., 2009 และคณะ) ใช้การทำปฏิกิริยาโดยตรงไคเมอร์ของ Ru-*p*-cymene กับลิแกนด์  $\text{deazpy}$   $\text{dcbpyH}_2$  และ  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ตามวิธีการที่ได้มีการรายงานในเอกสารอ้างอิง (Song H.-K., 2009 และคณะ) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 66



รูปที่ 66 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$

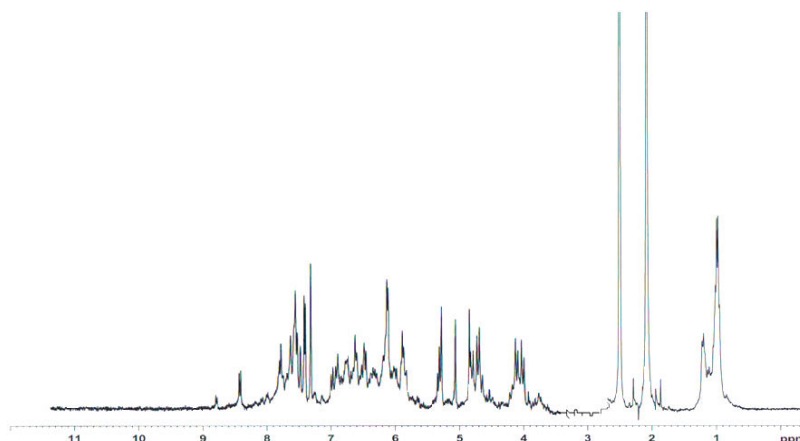
จากการทดลองพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีสีม่วง ผลการทำ TLC ปรากฏแถบสี 2 แถบสี แต่ละแถบสีมีค่า  $R_f$  เท่ากับ 0.76 และ 0.74 ตามลำดับ ซึ่งเป็นการบ่งชี้ว่าสารที่ได้ยังไม่มีสมบัติบริสุทธิ์ จึงทำสารให้บริสุทธิ์โดยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสอยู่กับที่ และ เมทานอลเป็นตัวพา พบว่าสารผสมแยกออกเป็นสองแบนด์สีแตกต่างกันโดยแบนด์ที่หนึ่งเป็นสีม่วงแดง ส่วนที่สองเป็นสีม่วง เก็บสารทั้งสองส่วนระเหยตัวทำละลายออก ใช้เวลาในแต่ละการทดลองประมาณหนึ่งสัปดาห์ สารที่ได้ในแบนด์ที่ 1 เท่ากับ 20 มิลลิกรัม และแบนด์ที่ 2 18 มิลลิกรัม



**รูปที่ 67** การทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีใช้ซิลิกาเจลเป็นเฟสอยู่กับที่ ใช้เมทานอลเป็นตัวพา

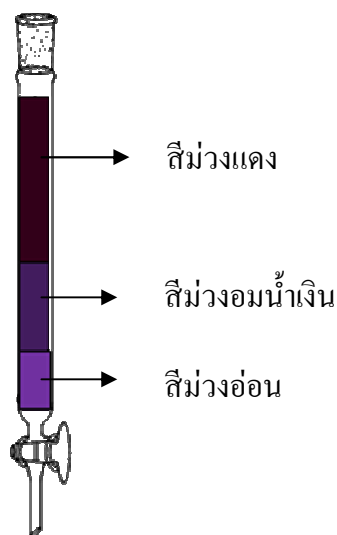
เมื่อยืนยัน โครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมที่ได้ยังไม่สามารถระบุตำแหน่งของโปรตอนได้ แสดงดังรูปที่ 68





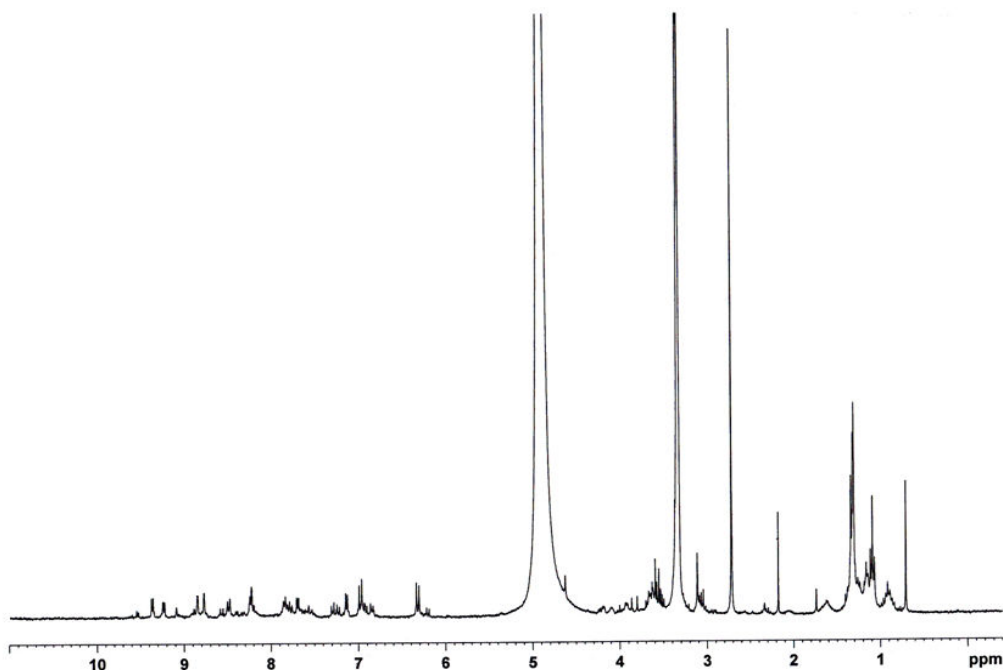
รูปที่ 68  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$  ในตัวทำละลาย  $\text{DMSO-}d_6$

ทำให้บริสุทธิ์ด้วยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีซ้ำอีก 5 ครั้ง แต่ครั้งนำไปทดสอบยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR แต่สเปกตรัมที่ได้ยังไม่สามารถระบุตำแหน่งของโปรตอนได้ชัดเจน จึงนำสารที่เก็บรวบรวมไว้มาทำให้บริสุทธิ์ใหม่อีกครั้ง โดยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี แต่เปลี่ยนเฟสอยู่กับที่เป็น sephadex LH-20 ใช้เมทานอลเป็นตัวพา พบว่าสารมีการแยกเพิ่มขึ้นเป็นสามแบนด์แสดงดังรูปที่ 69

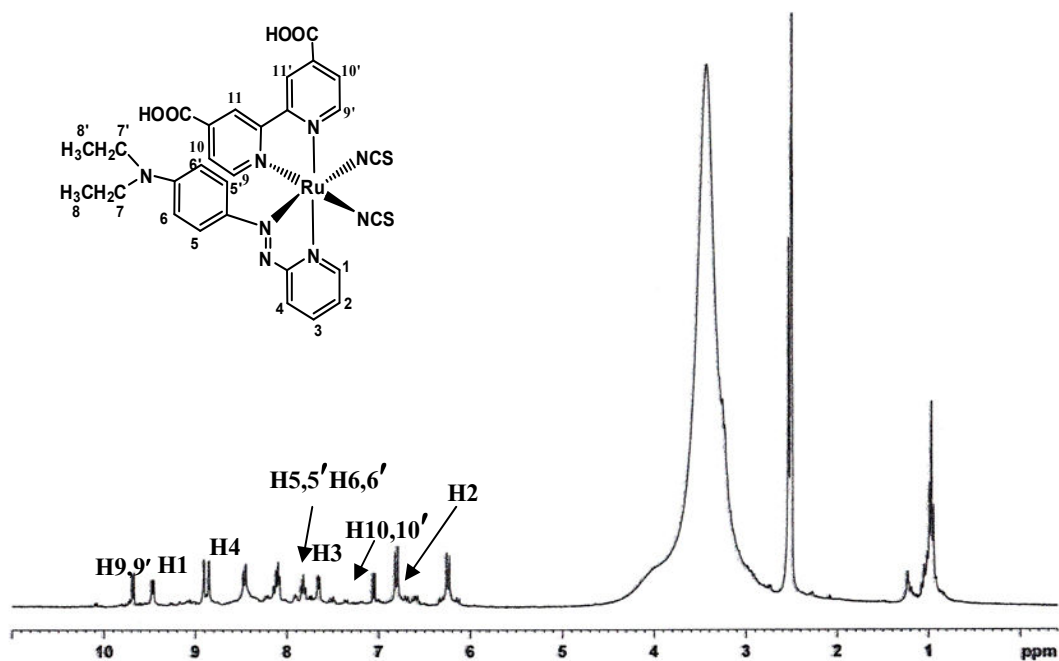


รูปที่ 69 การทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีใช้ sephadex-LH-20 เป็นเฟสอยู่กับที่ใช้เมทานอลเป็นตัวพา

ทดสอบยืนยันโครงสร้างของสารแต่ละเบนด์พบว่าเบนด์สีม่วงแดงปรากฏสเปกตรัมดีที่สุดในสัญญาณดีซึ้น สามารถระบุตำแหน่งได้ในส่วนของวงฟิรีดีนของ ลิแกนด์ deazpy และวงฟิรีนของลิแกนด์ deazpy และ ลิแกนด์ dcbpyH<sub>2</sub> ส่วนที่เป็นของหมู่อัลคิล (alkyl) (ค่า chemical shift ในช่วง 1-4 ppm) สัญญาณแยกไม่ชัดเจน base line ไม่เรียบ ไม่สามารถระบุตำแหน่งได้นอกจากนั้น สัญญาณยังมีความเข้มต่ำอยู่ อาจจะเป็นผลจากการถูกลบด้วยฟิคของน้ำ แสดงดังรูปที่ 70 จึงกำจัดฟิคน้ำโดยการเติม Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ในตัวทำละลายก่อนที่จะนำไปทดสอบยืนยัน โครงสร้าง พบว่าสามารถกำจัดฟิคออกได้บางส่วน สัญญาณของโปรตอนมีการแยก (resolution) ดีขึ้น แต่ความเข้มของสัญญาณยังคงต่ำอยู่ ยกเว้นสัญญาณของฟิคน้ำที่ค่า chemical shift 5 ppm ความเข้มของสัญญาณต่ำลง สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 71

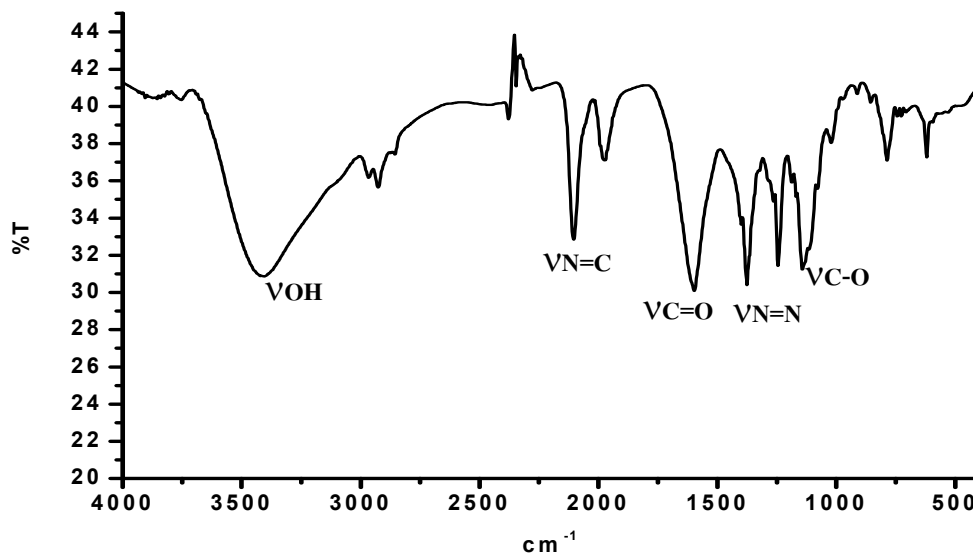


รูปที่ 70 <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dcbpyH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] ในตัวทำละลาย Methanol-d<sub>4</sub>



รูปที่ 71  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$  ในตัวทำละลาย  $\text{Methanol-}d_4$

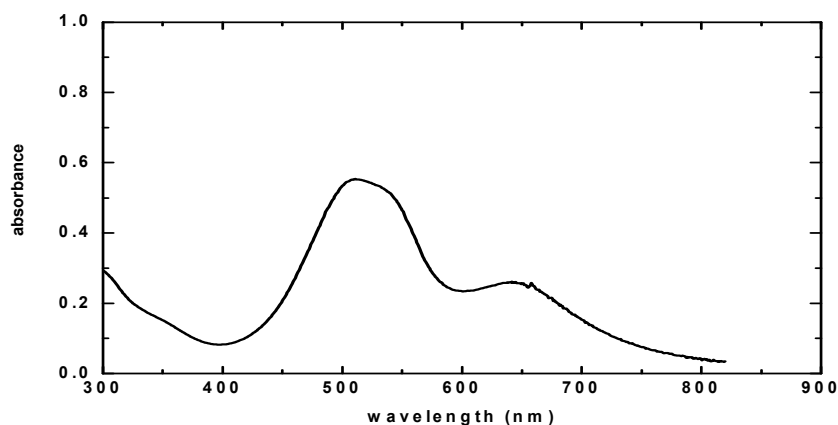
ทดสอบยืนยันหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 72 พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันของลิแกนด์ deazpy ลิแกนด์ dcbpH<sub>2</sub> และ SCN คือการสั่นแบบยืดของ C=O ที่เลขคลื่น 1601  $\text{cm}^{-1}$  การสั่นแบบยืดของ N=N ที่เลขคลื่น 1377  $\text{cm}^{-1}$  ส่วนที่เลขคลื่น 2111  $\text{cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของพันธะ C=N ในส่วนของลิแกนด์ SCN



รูปที่ 72 สเปกตรัม IR สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$

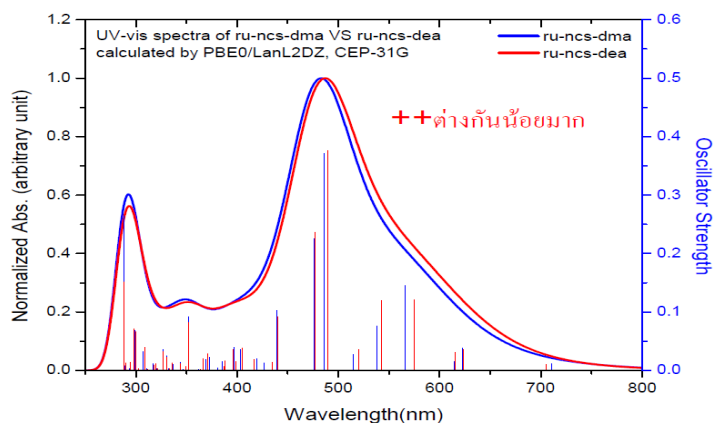
#### ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง

อย่างไรก็ตามเมื่อนำสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาการดูดกลืนแสงแสดงดังรูปที่ 73 พบการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่ความยาวคลื่น 511 นาโนเมตร ( $\epsilon = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) และที่ความยาวคลื่น 651 นาโนเมตร ( $9.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) เทียบกับข้อมูลที่ได้จากการใช้โปรแกรมคำนวณโดยกลุ่มวิจัยของ ผศ.ดร.ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ใกล้เคียงกับผลจากการทำคำนวณ ความยาวคลื่นที่ปรากฏต่างกันประมาณ 20-25 นาโนเมตร



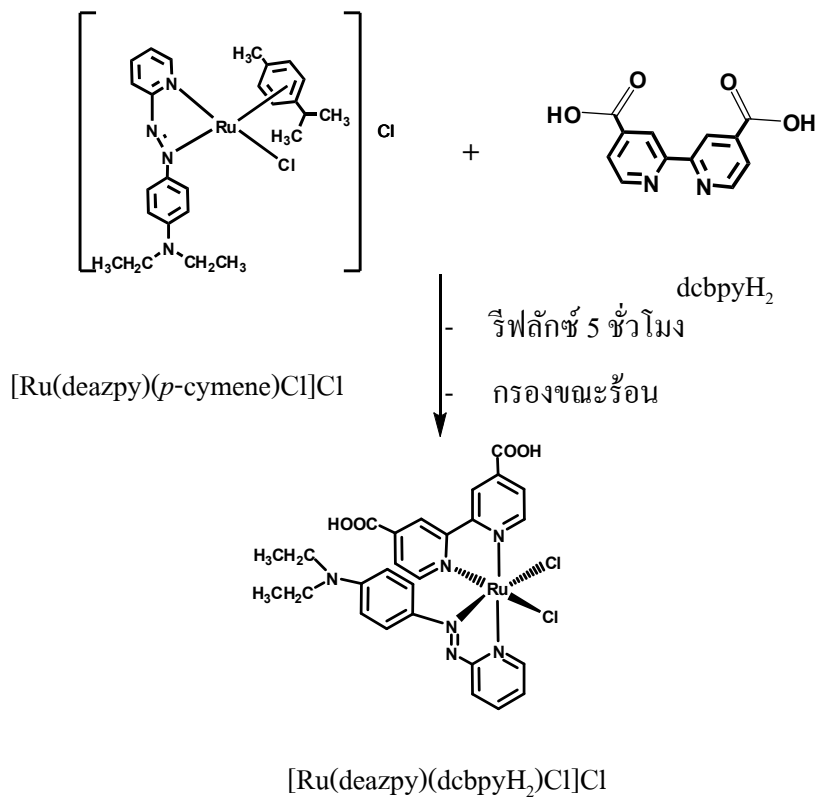
**รูปที่ 73** สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนเชิงซ้อน [Ru(deazpy)(dc bpyH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] ความเข้มข้น  $2.8 \times 10^{-5}$  M ในตัวทำละลายเมทานอล

จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ พบว่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบชนิดนี้ เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นในช่วงวิสิเบิล ด้วยค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\epsilon$ ) ค่าสูง ( $> 10,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) จากการทรานซิชันแบบยินยอม (allowed transition) ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังลิแกนด์ (metal to ligand charge transfer : MLCT) ในการศึกษาแบบจำลองสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของลิแกนด์ทั้งสองใช้โปรแกรมวิธี TDDFT : PBE0/LanL2DZ สำหรับอะตอมของ Ru และ CEP-31G สำหรับอะตอมอื่นๆ และ Swizard and Gabedit program package ดังแสดงในรูปที่ 74



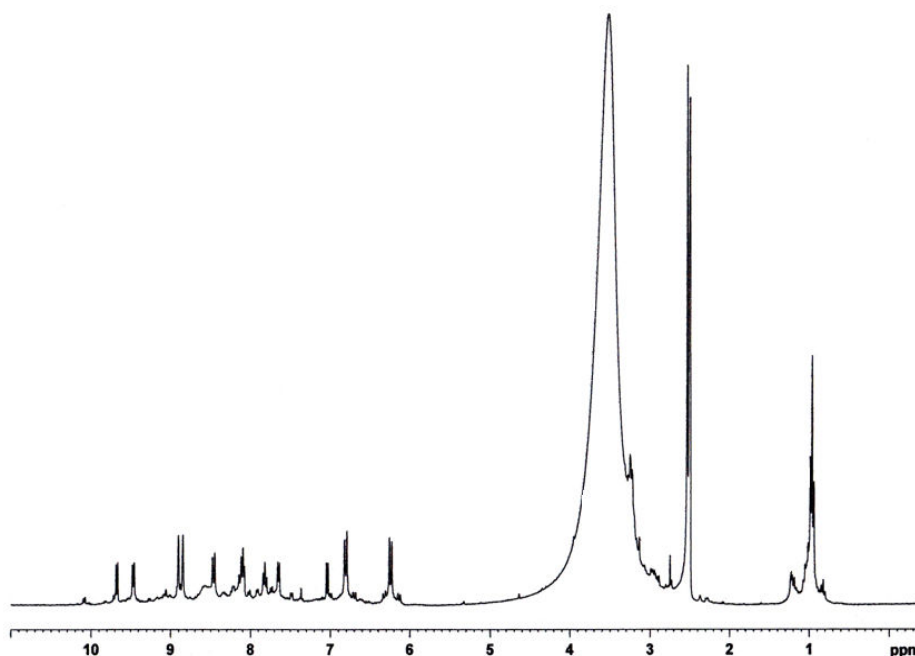
รูปที่ 74 แสดงแบบจำลองสเปกตร้าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dc bpyH}_2)\text{SCN}]_2$

2. วิธีการที่สอง ใช้การทำปฏิกิริยาโดยสังเคราะห์ผ่านสารตั้งต้น  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  โดยปรับปรุงวิธีการทดลองของ Sahin และคณะ (Sahin C., 2010 และคณะ) สมการการทดลองแสดงดังรูปที่ 75



รูปที่ 75 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dc bpyH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$

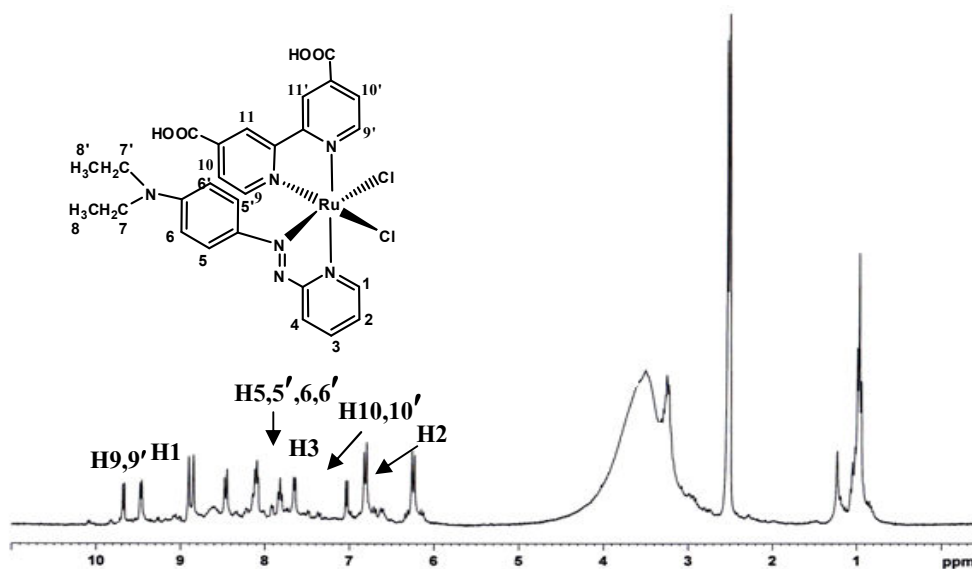
ผลการทดลองเมื่อทดสอบด้วย TLC ปรากฏเป็แถบสีเดียวทดสอบยืนยัน โครงสร้างของสารโดยใช้เทคนิค  $^1\text{H}$  NMR พบว่าสเปกตรัม base line ไม่เรียบและมีสัญญาณปรากฏไม่ชัดเจน จึงทำให้บริสุทธิ์โดยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยมีเฟสอยู่กับที่เป็น sephadex LH-20 ใช้เมทานอลเป็นตัวพาพบว่าสารแยกออกเป็นสองแบนด์ แบนด์ที่หนึ่งเป็นสีม่วงเข้ม แบนด์ที่สองเป็นสีม่วงอ่อนๆ เมื่อระเหยตัวทำละลายออก นำไปทดสอบยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมพบว่าสัญญาณมีความชัดเจนมากขึ้นในฝั่งของวงฟิรีดินและวงพีนิด ค่า chemical shift ประมาณ 6-10 ppm แต่ยังไม่สามารถระบุตำแหน่งที่ชัดเจนของโปรตอนได้ ส่วนในฝั่งที่เป็นหมู่อัลคิล ค่า chemical shift ประมาณ 1-4 ppm ไม่สามารถระบุตำแหน่งของโปรตอนได้เนื่องจากสัญญาณที่ปรากฏไม่ชัดเจน สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 76



รูปที่ 76  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dc bpy})_2]\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลาย  $\text{Methanol-}d_4$

จากสเปกตรัมเนื่องจากฟิคของน้ำมีความสูงมากเกินไปจึงอาจจะบดบังสัญญาณของโปรตอนในตำแหน่งอื่น จึงกำจัดฟิคน้ำโดยการเติม  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ในตัวทำละลายก่อนที่จะนำไปทดสอบยืนยันโครงสร้าง พบว่าสามารถกำจัดฟิคออกได้บางส่วน สัญญาณของโปรตอนจึงสูงขึ้น สามารถระบุตำแหน่งของโปรตอนในส่วนของวงฟิรีดินและวงพีนิด แต่ยังมีบางตำแหน่งที่ขาดไปคือตำแหน่งที่ 11 และ 11' จะต้องปรากฏสัญญาณเป็น singlet และมีบางตำแหน่งที่เกิน

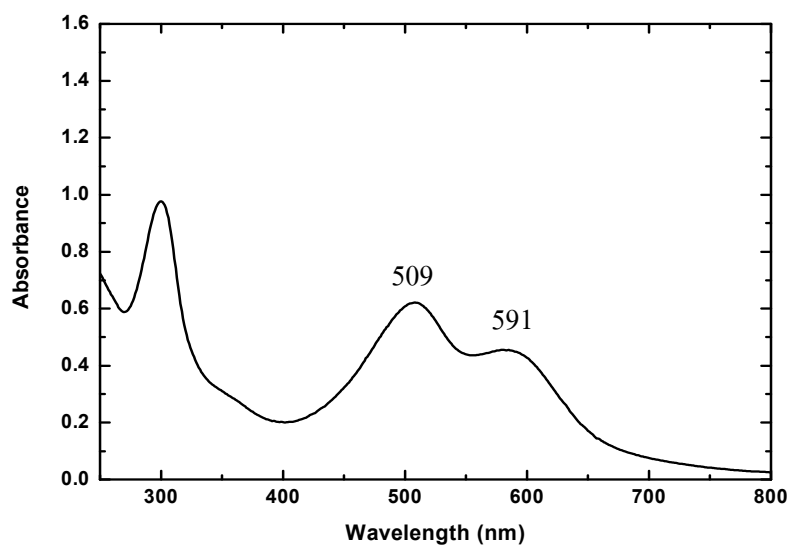
มาที่ค่า chemical shift ประมาณ 6.3 ppm เนื่องจากความไม่บริสุทธิ์ของสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 77



รูปที่ 77  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$  ในตัวทำละลาย  $\text{Methanol-}d_4$

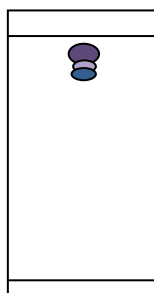
ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$  ความเข้มข้น  $2 \times 10^{-5}$  M ในตัวทำละลายเมทานอล สเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงดังรูปที่ 78 พบว่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนปรากฏที่ความยาวคลื่น 509 นาโนเมตร ( $\epsilon = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) และที่ความยาวคลื่น 591 นาโนเมตร ( $\epsilon = 2.25 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ซึ่งเป็นการทรานซิชันแบบยีนยอมของการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ (metal to ligand charge transfer : MLCT)



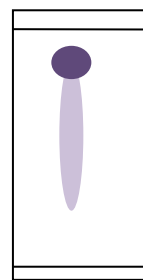


รูปที่ 78 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(deazpy)(dcbpyH_2)Cl]Cl$  ความเข้มข้น  $2 \times 10^{-5}$  M ในตัวทำละลายเมทานอล

ปัญหาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(dcbpyH_2)(deazpy)(SCN)_2]$  และสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(deazpy)(dcbpyH_2)Cl]Cl$  คือ ไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ ทั้งนี้เป็นเพราะอาจมีหลายไอโซเมอร์ผสมกันอยู่ในไอโซเมอร์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ซึ่งเป็น *bis-deazpy* แสดงดังรูปที่ 80 และจากการทำ TLC พบว่าไม่ว่าจะแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีกี่ครั้งก็จะมีแถบของสารสีม่วงอ่อนเสมอ แสดงดังรูปที่ 79

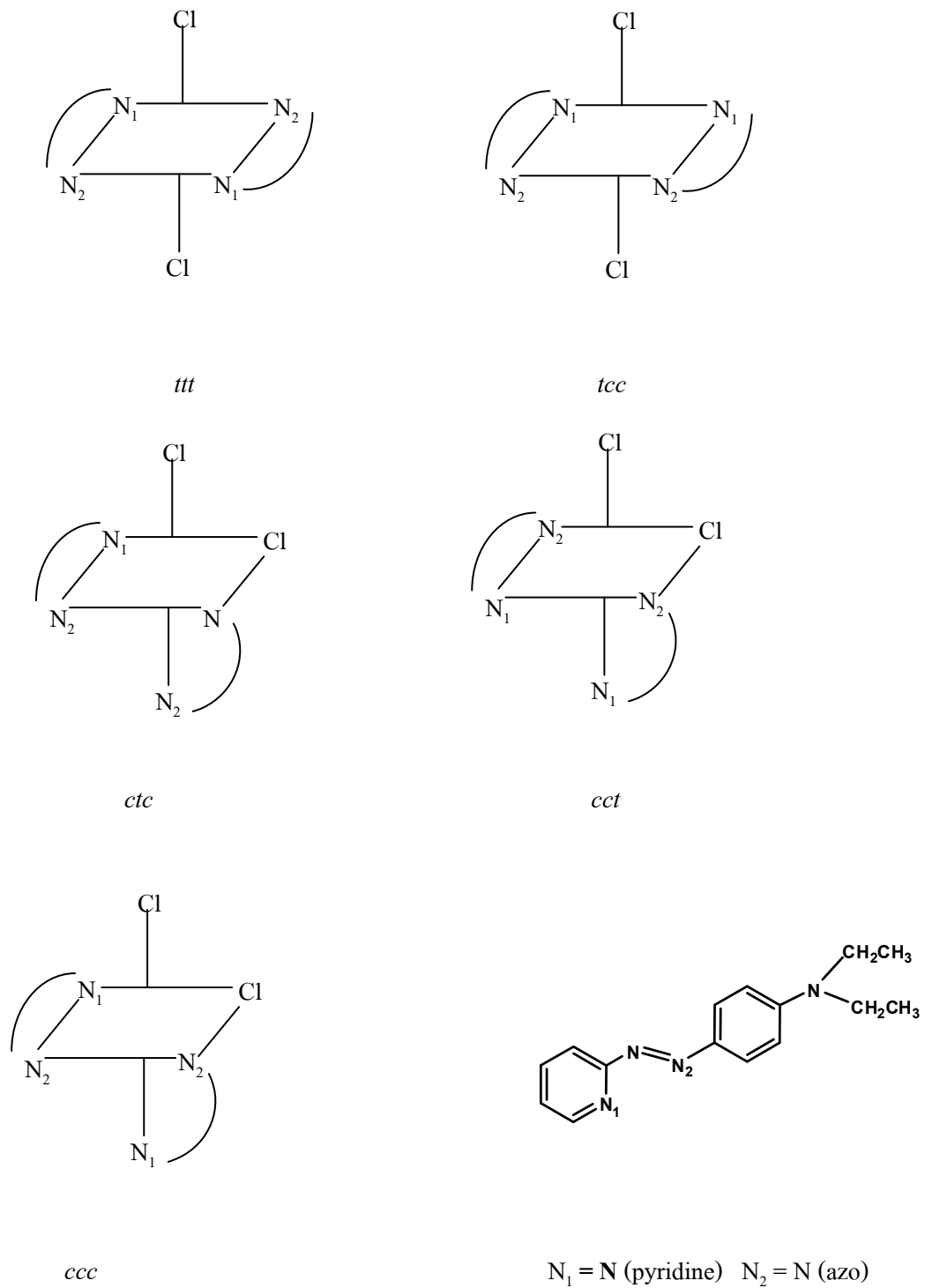


ก่อนแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี



หลังแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี

รูปที่ 79 TLC ก่อนและหลังแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี



รูปที่ 80 ไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ของ bis-deazpy

### 3.4 การวัดประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน

[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(deazpy)(SCN)<sub>2</sub>] เป็นเซนซิไทเซอร์

การวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า อธิบายได้จากพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ

1. ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (Energy conversion efficiency,  $\eta$ ) คือ อัตราส่วนของกำลังไฟฟ้านอกวงจรสูงสุดต่อพลังงานแสงที่ตกกระทบเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ ซึ่งเป็นค่าที่บอกความสามารถในการส่งต่ออิเล็กตรอนสู่วงจรภายนอก คำนวณได้จากสูตรแสดงดังสมการที่ 3.5

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \Rightarrow \eta_{max} = \frac{P_{max}}{P_{in}}$$

$$\eta = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (3.5)$$

เมื่อ  $P_{max}$  คือ กำลังไฟฟ้าสูงสุด ที่สามารถวัดได้จากเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ ซึ่งได้จากพื้นที่ใต้กราฟเส้นโค้งลักษณะเฉพาะของการพลอระหว่างกระแสไฟฟ้า ( $I$ ) กับความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) แสดงดังรูปที่ 81 ซึ่งจากเส้นโค้ง  $I$ - $V$  จุดที่กราฟตัดแกน  $x$  คือแรงดันไฟฟ้าวงจเปิด (open circuit voltage,  $V_{OC}$ ) จุดที่กราฟตัดแกน  $y$  คือ กระแสไฟฟ้าลัดวงจร (Short circuit current,  $I_{SC}$ ) ในการใช้งานเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ กำลังไฟฟ้าสูงสุดจะเท่ากับพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าภายในกราฟเส้นโค้ง ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงด้วยเส้นไขปลา ค่า  $P_{max}$  คำนวณได้จากสมการ 3.6

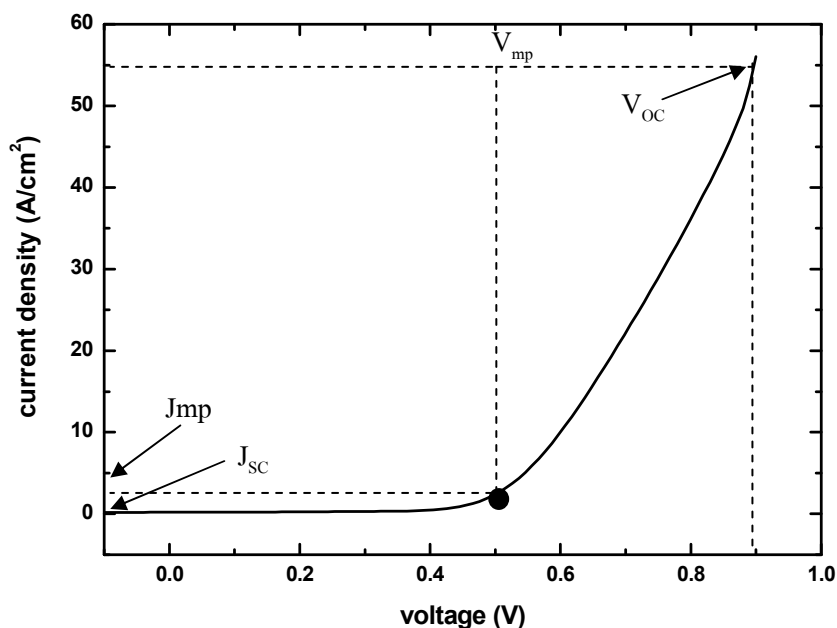
$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad (3.6)$$

$P_{in}$  คือ กำลังแสงหรือความเข้มที่ตกกระทบเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์

Fill Factor (FF) เป็นอัตราส่วนพื้นที่ของ  $J_{max} \times V_{max}$  ต่อพื้นที่ของ  $J_{SC} \times V_{OC}$  ค่า Fill Factor คำนวณได้จากสูตรแสดงดังสมการที่ 3.7

$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} = \frac{I_{MP} \times V_{MP}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (3.7)$$

ข้อมูลตัวแปรที่ใช้ในการคำนวณและผลการคำนวณค่าต่างๆแสดงดังตารางที่ 3.19



รูปที่ 81 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความต่างศักย์ (I-V curve) จากเครื่อง Current-Voltage tester (I-V test) กลุ่มวิจัยของ

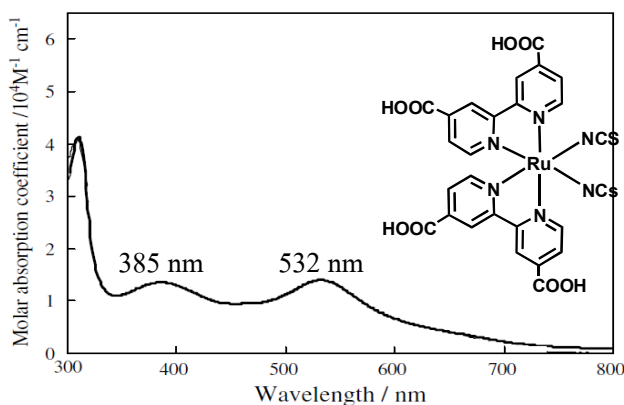
ตารางที่ 3.19 ข้อมูลการวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{deazpy})(\text{SCN})_2]$  เป็นเซนซีไทเซอร์

| เซนซีไทเซอร์  | $J_{\text{SC}}$<br>( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | $V_{\text{OC}}$<br>(V) | $J_{\text{MP}}$<br>( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | $V_{\text{MP}}$<br>(V) | FF   | $\eta$ (%) |
|---|--|------------------------|--|------------------------|------|------------|
| $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{deazpy})(\text{SCN})_2]$ | 60   | 0.90                   | 57   | 0.48                   | 0.50 | 0.017      |

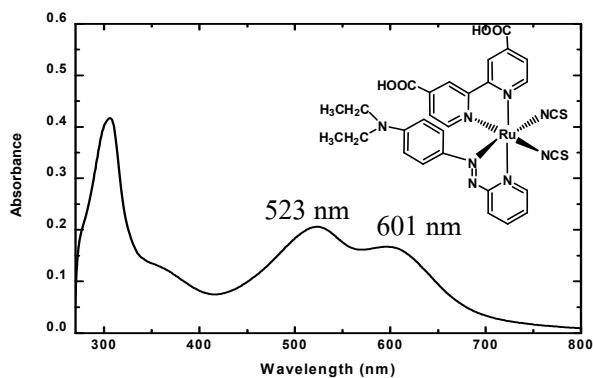
2. ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงโมโนโครมาติกเป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Monochromatic Photon to current Conversion Efficiency หรือ IPCE) ซึ่งเป็นค่าที่ขึ้นกับปัจจัยสามชนิด แสดงดังสมการที่ 3.8

$$\text{IPCE} = \text{LHE}(\lambda)\phi_{\text{inj}}\eta \quad (3.8)$$

พารามิเตอร์ที่สำคัญคือ ค่า  $LHE$  ซึ่งเป็นประสิทธิภาพในการเก็บเกี่ยวแสงหรือค่าความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารเซนซีไทเซอร์ จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(dcbpyH_2)(deazpy)(NCS)_2]$  ซึ่งใช้เป็นเซนซีไทเซอร์เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ  $N3$  ซึ่งเป็นสีย้อมทางการค้าพบว่า สารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(dcbpyH_2)(deazpy)(NCS)_2]$  ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นใกล้เคียงกว่า แสดงดังรูปที่ 82



(ก)  $[Ru(dcbpyH_2)(NCS)_2]$ : N3 (Song H. K. *et al.*, 2009)



(ข)  $[Ru(dcbpyH_2)(deazpy)(NCS)_2]$

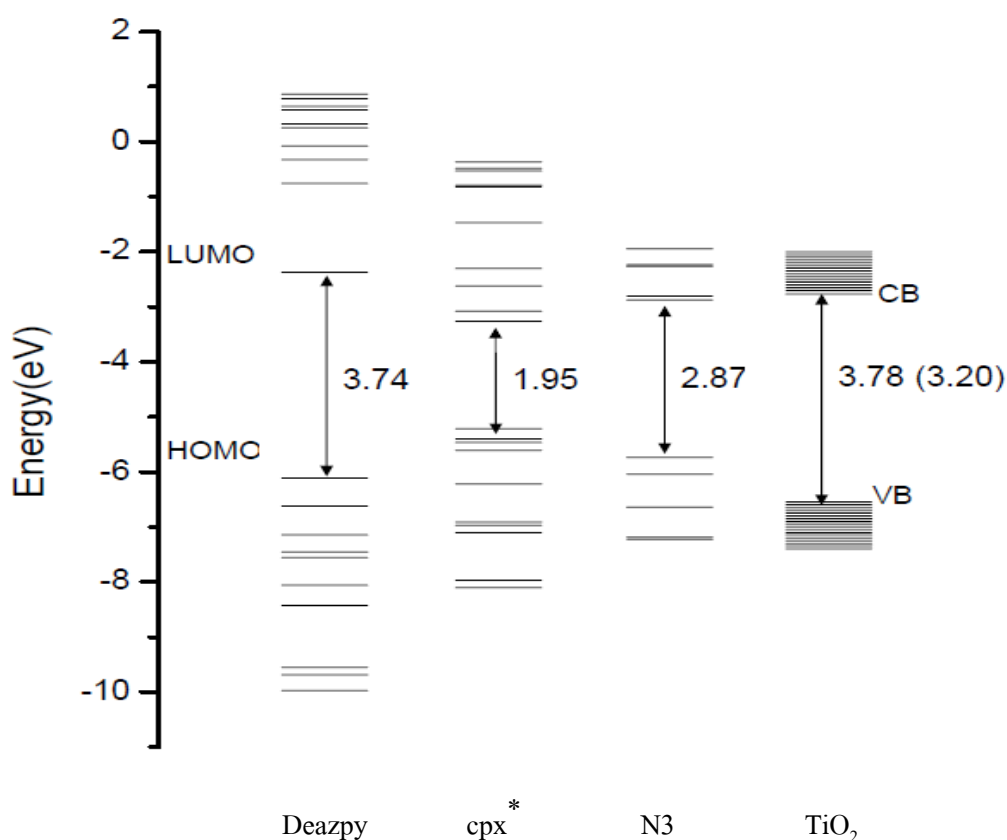
**รูปที่ 82** (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(dcbpyH_2)(NCS)_2]$ : N3

ความเข้มข้น  $5 \times 10^{-5}$  M ในตัวทำละลายเอทานอล

(ข) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ru(dcbpyH_2)(deazpy)(NCS)_2]$

ความเข้มข้น  $2.8 \times 10^{-5}$  M ในตัวทำละลายเมทานอล

จากข้อมูลในตารางที่ 3.19 จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้านั้นน้อยมากเนื่องจากความไม่บริสุทธิ์ของสารประกอบเชิงซ้อนที่ใช้เป็นเซนซิไทเซอร์ กล่าวคือ หากสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ไม่มีหมู่ยึดเกาะของลิแกนด์ 4,4'-dicarboxylic acid -2,2'-bipyridine (dc bpyH<sub>2</sub>) อยู่ในโครงสร้างจะส่งผลให้การยึดเกาะของเซนซิไทเซอร์บนพื้นผิวของ TiO<sub>2</sub> ผ่านพันธะเอสเทอร์กับหมู่คาร์บอกซิลิกของลิแกนด์ dc bpyH<sub>2</sub> นั้นไม่เกิดขึ้น การส่งผ่านอิเล็กตรอนย่อมไม่เกิดขึ้นประสิทธิภาพที่วัดได้จึงมีค่าต่ำ นอกจากนี้หากพิจารณาการทำเคมีคำนวณพบว่าระดับพลังงาน LUMO ของสารประกอบเชิงซ้อน [Ru(dc bpyH<sub>2</sub>)(deazpy)(NCS)<sub>2</sub>] นั้นต่ำกว่าแถบการนำของ TiO<sub>2</sub> ทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนจากสารประกอบเชิงซ้อนไปยังพื้นผิว TiO<sub>2</sub> เกิดขึ้นได้ยาก แสดงดังรูปที่ 83 จึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ประสิทธิภาพในการเป็นเซนซิไทเซอร์ของลิแกนด์ในกลุ่มเอโซอิมินมีค่าต่ำ



cpx\* คือ [Ru(dc bpyH<sub>2</sub>)(deazpy)(NCS)<sub>2</sub>]

รูปที่ 83 การทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น (HOMO) ไปยังสถานะกระตุ้น (LUMO)

ของสารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมที่มีลิแกนด์ deazpy N3 และ  $\text{TiO}_2$

นอกจากนี้อาจเกิดกระบวนการยับยั้งการส่งผ่านอิเล็กตรอน จากการเกิดที่อิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นไม่ได้ส่งต่อไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำแต่กลับมารวมกับโมเลกุลของเซนซิไทเซอร์ที่ถูกออกซิไดซ์ที่สถานะพื้น ( $\text{S}^+$ ) เนื่องจาก  $\text{S}^*$  มีระดับพลังงานต่ำกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่ากระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนกลับ (back electron transfer, BET) และอาจเกิดกระแสมืด (dark current) จากการที่อิเล็กตรอนในแถบการนำของสารกึ่งตัวนำสามารถถ่ายโอนให้กับตัวออกซิไดซ์  $\text{I}_3^-$

ปัจจัยต่างๆ เหล่านี้ล้วนแล้วแต่เป็นการยับยั้งประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อมในระบบที่ศึกษาทั้งสิ้น

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียม(II) กับลิแกนด์ 2-(4'-*N,N*-diethylaminophenylazo)pyridine (deazpy) โดยเตรียมลิแกนด์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น 2-aminopyridine กับ *N,N*-diethyl-1,4-nitrosoaniline ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR FTIR และเทคนิค single crystal XRD พบว่าโครงสร้างของลิแกนด์เป็นแบบทรานส์ (*trans*) ศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิค UV-Vis พบว่าดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล โดยมีความยาวคลื่นสูงสุดในช่วง 400-450 นาโนเมตร ศึกษาคุณสมบัติการเปล่งแสง ช่วงชีวิต และควอนตัมยิลด์ จากการศึกษาพบว่า การเปล่งแสงเกิดขึ้นในตัวทำละลายไดคลอโรโรมีเทน ปรากฏตำแหน่งการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นสูงสุด ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 517 นาโนเมตร ช่วงชีวิตที่สภาวะกระตุ้นจากการเปล่งแสงในตัวทำละลายไดคลอโรโรมีเทนเท่ากับ 8.3 นาโนวินาที และควอนตัมยิลด์เท่ากับ 0.18 โดยใช้ coumarin 6 ในตัวทำละลายเอทานอลเป็นสารละลายมาตรฐานอ้างอิง การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีพบว่า โวลแทมโมแกรมของลิแกนด์ deazpy ช่วงออกซิเดชัน เป็นคู่ฟิสิกแบบกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible) ค่าศักย์ ( $E_{1/2}$ ) ไฟฟ้าเท่ากับ +1.00 V และเป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (irreversible peak) ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.33 V ซึ่งเป็นของหมู่แทนที่ไดอัลคิลอะมิโน (dialkylamino) ช่วงรีดักชันเป็นคู่ฟิสิกแบบผันกลับได้ (reversible couple) ค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ 0.95 V และคู่ฟิสิกแบบกึ่งผันกลับได้ค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ -1.33 V ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชันของหมู่เอโซ (N=N)

สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(p\text{-cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$  เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer กับลิแกนด์ deazpy ที่อุณหภูมิห้อง ร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 74.25 ยืนยันโครงสร้างด้วย 1D และ 2D NMR ได้แก่  $^1\text{H}$  NMR  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR  $^{13}\text{C}$  NMR DEPT NMR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC NMR และ  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC NMR อิเล็กโตรสเปกโตรสโกปี แมสสเปกโตรสโกปี (ES-MS) การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H และ N ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสง พบว่าการดูดกลืนแสงเกิดในช่วงวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่นสูงสุด 617 นาโนเมตร ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี พบว่า โวลแทมโมแกรมช่วงศักย์ไฟฟ้าบวก เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไม่ผันกลับ (irreversible peak) ของ  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  ที่ศักย์ไฟฟ้า +1.40 V ในตัวทำละลายไดคลอโรโรมีเทน และ +1.35 V ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ ช่วงศักย์ไฟฟ้าลบเกิดปฏิกิริยารีดักชันของลิแกนด์ *p*-cymene



และลิแกนด์ deazpy ปรากฏคู่พีคแบบกึ่งผันกลับได้ 2 คู่พีค ที่ศักย์ไฟฟ้า ( $E_{1/2}$ ) เท่ากับ -0.25 V กับ -0.58 V ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ และ -0.35 V กับ -0.78 V ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{deazpy})(\text{dcbpyH}_2)(\text{NCS})_2]$  เกิดปัญหาในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ จากการยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H NMR}$  พบว่าไม่สามารถระบุตำแหน่งของโปรตอนในฝั่งหมู่อัลคิลได้ แต่โปรตอนในฝั่งของวงฟิรีดินและวงฟีนิลสามารถระบุตำแหน่งได้ ซึ่งอาจเกิดจากการมีหลายไอโซเมอร์ผสมอยู่

จากการวัดประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{deazpy})(\text{SCN})_2]$  เป็นเซนซิไทเซอร์ พบว่าค่า Fill Factor เท่ากับ 0.43 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า ( $\eta$ ) เท่ากับ 0.001 % ซึ่งน้อยมาก เนื่องจากความไม่บริสุทธิ์ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)(\text{deazpy})(\text{SCN})_2]$  ทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนและการยึดเกาะกับพื้นผิวของ  $\text{TiO}_2$  เกิดขึ้นได้ไม่ดี

## บรรณานุกรม

- ทวัฒน์ ชีวะเกตุ. 2546. สารประกอบโคออร์ดิเนชัน. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่
- นราธิกุล หลีสกุล. 2555. เอกสารประกอบการสอนรายวิชา 324-418 : เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- พิมพ์จิต คามพรรณ และวัชรินทร์ รุกขไชยศิริกุล. 2550. สเปกโตรสโกปีของสารอินทรีย์. พิมพ์ครั้งที่ 5 คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- แม่น้ำ อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. 2535. Principles and Techniques of Instrumental Analysis. พิมพ์ครั้งที่ 1. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ.
- Chen Y., Liu W., Liu B., Zhou X. H., Zou Z. G., Zuo J. L., You X. Z. 2009. Synthesis and characterization of new ruthenium(II) complexes containing coupled di(2-pyridyl) and 1,3-dithiole units. *Inorganica. Chimica. Acta.* 362: 143-148.
- Cubrilo J., Hartenbach I., Lissner F., Schleid T., Niemeyer M., Winter R. F. 2007. *P*-cymene ruthenium thioether complexes. *Journal of Organometallic Chemistry.* 692: 1496-1504.
- Flores I. C., Nei de Freitas J., Longo C., De Paoli M.-A., Winnischofer H., Nogueira A. F. 2007. Dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanotubes and a solid-state electrolyte. *J. Photochemistry. Photobiology A: Chemistry.* 189: 153-160.
- Funaki T., Yanagida M., Onozawa-Komatsuzaki N., Kasuga K., Kawanishi Y., Sugihara H. 2008. A 2-quinolinecarboxylate-substituted ruthenium(II) complex as a new type of sensitizer for dye sensitized solar cell. *Inorganica. Chimica. Acta.* 365: 2519-2522.
- Hsu Y. C., Zheng H., Lin J.T', Ho K. C. 2005. On the structural variations of Ru(II) complexes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 87: 357-367.

- Jiang K. J., Xia J. B., Masaki N., Noda S., Yanagida S. 2008. Efficient sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film with high molar extinction coefficient ruthenium complex. *Inorganica. Chimica. Acta.* 361: 783- 785.
- Kang M. G., Ryu K. S., Chang S. H., Park N. G., Hong J. S., Kim K.-J. 2004. Dependence of TiO<sub>2</sub> film thickness on photocurrent-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells. *bull. Korean Chemistry. Society.* 25: 742-744.
- Kawano R., Nazeeruddin A. S., Grätzel M., Watanabe M. 2007. Amphiphilic ruthenium dye as an ideal sensitizer in conversion of light to electricity using ionic liquid crystal electrolyte. *Electrochemistry Communications.* 9: 1134-1138.
- Kim Y., Yoo B. J., Vittal R., Lee Y., Park N.-G., Kim K.-J. 2008. Low temperature oxygen plasma treatment of TiO<sub>2</sub> film for enhanced performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Source.* 175:914-919.
- Kissewan H. and Ghaddar T.H. 2010. Enhancement of photovoltaic performance of novel dye “T18” with ketene thioacetal groups as electron donors for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Inorganica. Chimica. Acta.* 363: 2409-2415.
- Kotelevskiy S. I. 1998. The true refractive index correction to the fluorescence intensity in the commercial fluorescence spectrophotometer. *Journal of luminescence.* 79: 211-214.
- Lagref J.-J., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M. 2008. Artificial photosynthesis based on dye-sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. *Inorganica. Chimica. Acta.* 361: 735-745.
- Nazeeruddin Md. K., Klein C., Liska P., Grätzel M. 2005. Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells. *Coordination. Chemistry. Review.* 249: 1460-1467.

- Nazeeruddin Md. K., Zakeeruddin S. M., Lagref J. J., Liska P., Comte P., Barolo C., Viscardi G., Schenk K., Grätzel M. 2004. Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Review*. 248: 1317-1328.
- OcaKoglu K., Zafer C., Cetinkaya B., Icli S. 2007. Synthesis, characterization, electrochemical and Spectroscopic studies of two new heteroleptic Ru(II) polypyridyl complexes. *Dyes and Pigments*. 75: 385-394.
- Pagliaro M., Palmisano G., Ciriminna R. *Photovoltaics International journal*.
- Polo A. S., YuKie M. I. N. 2006. Blue sensitizers for cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90, 13, 1936-1944.
- Reynolds, G. A. and Drexhage K. H. 1975. New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp-pumped dye lasers. *Optics Communication*. 13: 222-225.
- Shang X., Silva T. F. S., Martins L. M. D. R. S., Li Q. Silva M. F. C. G., Kuznetsov M. L., Pomberio A. J. L. 2012. Synthesis, characterization, electrochemical behavior and in vitro protein tyrosine kinase inhibitory activity of the cymene-halogenobenzo hydroxamate [Ru( $\eta^6$ -cymene)(bha)Cl] complexes. Article in press. *Journal of Organometallic Chemistry*.
- Sahin C., Tozlu C., OcaKoglu K., Zafer C., Varlikli C., Icli S. 2008. Synthesis of an amphiphilic Ruthenium complex with swallow-tail bipyridyl ligand and its application in nc-DSC. *Inorganica Chimica Acta*. 361, 671-676.
- Sahin C., UIUsoy M., Zafer C., Ozsoy C., Varliki C., Dittrich T., Cetinkaya B., Icli S., 2010. The synthesis and characterization of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole heteroleptic ruthenium complex : Efficient sensitizer for molecular photovoltaics. *Dyes and Pigments*. 84: 88-94

- Song H.-K., Park Y. H., Han C. H., Jee J.-G. 2009. Synthesis of ruthenium complex and its application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15: 62-65.
- Valderrama M., Contreas R., Arancibia V., Muñoz P. 1997. Synthesis and electrochemical properties of *p*-cymene-ruthenium(II) complex with (EPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHR (E=S, Se; R=H, Me) and their anionic derivative as ligand. Crystal structure of [(η<sup>6</sup>-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pr<sup>i</sup>)Ru{η<sup>3</sup>-(SPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CMe-C, S, S'}]PF<sub>6</sub>. *Inorganica. Chimica. Acta*. 255: 221-227.
- Wang P., Baker R. H., Moster J. E., Zakeeruddin S. M., Grätzel M. 2004. Amphiphilic Polypyridyl Ruthenium Complexes with Substituted 2,2'-Dipyridylamine Ligands for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar cells. *Chemistry. Mater*. 16: 3246-3251.
- Wu S. J., Chen C.-Y., Chen J.-G., Li J.-Y., Tung Y.-L. 2010. An efficient light-harvesting ruthenium dye for solar cell application. *Dyes and Pigments*. 84: 95-101.
- Yoopensuk S., Tongying P., Hansongnern K., Pakawatchai C., Saithong S., Tantirungrotechai Y., Leesakul N. 2012. Photoactive azoimine dyes: 4-(2-Pyridylazo)-*N,N*-diethylaniline and 4-(2-pyridylazo)-*N,N*-dimethylaniline: Computational and experimental investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 86: 538-546.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

ตาราง ก-1 Torsion angles [°]

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| C(5)-N(1)-C(1)-C(2)   | -0.9(5)   |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3)   | -0.3(5)   |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4)   | 1.3(5)    |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5)   | -1.1(5)   |
| C(1)-N(1)-C(5)-C(4)   | 1.2(4)    |
| C(1)-N(1)-C(5)-N(2)   | -177.9(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)-N(1)   | -0.2(5)   |
| C(3)-C(4)-C(5)-N(2)   | 178.7(3)  |
| N(1)-C(5)-N(2)-N(3)   | -174.9(2) |
| C(4)-C(5)-N(2)-N(3)   | 6.1(3)    |
| C(5)-N(2)-N(3)-C(6)   | -179.2(2) |
| N(2)-N(3)-C(6)-C(7)   | 176.7(2)  |
| N(2)-N(3)-C(6)-C(11)  | -3.2(4)   |
| C(11)-C(6)-C(7)-C(8)  | -0.3(4)   |
| N(3)-C(6)-C(7)-C(8)   | 179.8(3)  |
| C(6)-C(7)-C(8)-C(9)   | -0.4(5)   |
| C(7)-C(8)-C(9)-N(4)   | -178.0(3) |
| C(7)-C(8)-C(9)-C(10)  | 0.7(4)    |
| N(4)-C(9)-C(10)-C(11) | 178.4(2)  |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | -0.3(4)   |
| C(9)-C(10)-C(11)-C(6) | -0.3(4)   |
| C(7)-C(6)-C(11)-C(10) | 0.6(4)    |
| N(3)-C(6)-C(11)-C(10) | -179.4(2) |
| C(8)-C(9)-N(4)-C(14)  | 173.4(2)  |

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

|                        |          |
|------------------------|----------|
| C(10)-C(9)-N(4)-C(14)  | -5.2(4)  |
| C(8)-C(9)-N(4)-C(12)   | -9.5(4)  |
| C(10)-C(9)-N(4)-C(12)  | 171.8(3) |
| C(9)-N(4)-C(12)-C(13)  | 89.2(3)  |
| C(14)-N(4)-C(12)-C(13) | -93.5(3) |
| C(9)-N(4)-C(14)-C(15)  | 90.6(3)  |
| C(12)-N(4)-C(14)-C(15) | -86.6(3) |

ตาราง ก-2 ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å)

| อะตอม     | ความยาวพันธะ (Å) |
|-----------|------------------|
| N(1)-C(5) | 1.313(3)         |
| N(1)-C(1) | 1.326(3)         |
| C(1)-C(2) | 1.362(4)         |
| C(1)-H(1) | 0.9300           |
| C(2)-C(3) | 1.372(4)         |
| C(2)-H(2) | 0.9300           |
| C(3)-C(4) | 1.374(4)         |
| C(3)-H(3) | 0.9300           |
| C(4)-C(5) | 1.356(4)         |
| C(4)-H(4) | 0.9300           |
| C(5)-N(2) | 1.495(3)         |
| N(2)-N(3) | 1.211(3)         |
| N(3)-C(6) | 1.439(3)         |



ตาราง ก-2 ความยาวพันธะในหน่วยอังสตรอม (Å) (ต่อ)

| อะตอม        | ความยาวพันธะ (Å) |
|--------------|------------------|
| C(6)-C(7)    | 1.367(4)         |
| C(6)-C(11)   | 1.393(4)         |
| C(7)-C(8)    | 1.357(4)         |
| C(7)-H(7)    | 0.9300           |
| C(8)-C(9)    | 1.405(3)         |
| C(8)-H(8)    | 0.9300           |
| C(9)-N(4)    | 1.361(3)         |
| C(9)-C(10)   | 1.412(3)         |
| C(10)-C(11)  | 1.376(3)         |
| C(10)-H(10)  | 0.9300           |
| C(11)-H(11)  | 0.9300           |
| N(4)-C(14)   | 1.459(3)         |
| N(4)-C(12)   | 1.460(3)         |
| C(12)-C(13)  | 1.509(4)         |
| C(12)-H(12A) | 0.9700           |
| C(12)-H(12B) | 0.9700           |
| C(13)-H(13C) | 0.9600           |
| C(14)-C(15)  | 1.500(4)         |
| C(14)-H(14A) | 0.9700           |
| C(14)-H(14B) | 0.9700           |
| C(15)-H(15A) | 0.9600           |
| C(15)-H(15B) | 0.9600           |
| C(15)-H(15C) | 0.9600           |

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยองศา (Å)

| อะตอม           | มุมพันธะ (Å) |
|-----------------|--------------|
| C(5)-N(1)-C(1)  | 116.0(3)     |
| N(1)-C(1)-C(2)  | 125.2(3)     |
| N(1)-C(1)-H(1)  | 117.4        |
| C(2)-C(1)-H(1)  | 117.4        |
| C(1)-C(2)-C(3)  | 117.0(3)     |
| C(1)-C(2)-H(2)  | 121.5        |
| C(3)-C(2)-H(2)  | 121.5        |
| C(2)-C(3)-C(4)  | 118.9(3)     |
| C(2)-C(3)-H(3)  | 120.5        |
| C(4)-C(3)-H(3)  | 120.5        |
| C(5)-C(4)-C(3)  | 118.6(3)     |
| C(5)-C(4)-H(4)  | 120.7        |
| C(3)-C(4)-H(4)  | 120.7        |
| N(1)-C(5)-C(4)  | 124.2(3)     |
| N(1)-C(5)-N(2)  | 110.6(2)     |
| C(4)-C(5)-N(2)  | 125.2(2)     |
| N(3)-N(2)-C(5)  | 109.1(2)     |
| N(2)-N(3)-C(6)  | 113.6(2)     |
| C(7)-C(6)-C(11) | 118.9(2)     |
| C(7)-C(6)-N(3)  | 114.2(2)     |
| C(11)-C(6)-N(3) | 127.0(2)     |
| C(8)-C(7)-C(6)  | 121.4(3)     |
| C(8)-C(7)-H(7)  | 119.3        |
| C(6)-C(7)-H(7)  | 119.3        |
| C(7)-C(8)-C(9)  | 121.6(2)     |

ตาราง ก-3 มุมพันธะในหน่วยองศา (Å) (ต่อ)

| อะตอม               | มุมพันธะ (Å) |
|---------------------|--------------|
| N(4)-C(14)-H(14A)   | 108.9        |
| C(15)-C(14)-H(14A)  | 108.9        |
| N(4)-C(14)-H(14B)   | 108.9        |
| C(15)-C(14)-H(14B)  | 108.9        |
| H(14A)-C(14)-H(14B) | 107.7        |
| C(14)-C(15)-H(15A)  | 109.5        |
| C(14)-C(15)-H(15B)  | 109.5        |
| H(15A)-C(15)-H(15B) | 109.5        |
| C(14)-C(15)-H(15C)  | 109.5        |
| H(15A)-C(15)-H(15C) | 109.5        |
| H(15B)-C(15)-H(15C) | 109.5        |

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

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| N(1)  | 86(2)           | 64(2)           | 63(1)           | 1(1)            | 7(1)            | -6(2)           |
| C(1)  | 88(2)           | 79(2)           | 62(2)           | 3(2)            | 7(2)            | -16(2)          |
| C(2)  | 79(2)           | 67(2)           | 85(2)           | 18(2)           | -16(2)          | -12(2)          |
| C(3)  | 81(2)           | 79(2)           | 101(3)          | 4(2)            | 1(2)            | 15(2)           |
| C(4)  | 66(2)           | 85(2)           | 65(2)           | 0(2)            | 6(2)            | 2(2)            |
| C(5)  | 55(2)           | 56(2)           | 61(2)           | 3(1)            | -12(1)          | -10(2)          |
| N(2)  | 52(1)           | 78(2)           | 70(1)           | -15(1)          | 2(1)            | -2(1)           |
| N(3)  | 52(1)           | 75(2)           | 74(2)           | -17(1)          | 6(1)            | -6(1)           |
| C(6)  | 53(2)           | 44(2)           | 76(2)           | 9(1)            | -7(2)           | -4(1)           |
| C(7)  | 62(2)           | 56(2)           | 81(2)           | -6(2)           | 12(2)           | 4(2)            |
| C(8)  | 64(2)           | 58(2)           | 66(2)           | -3(2)           | 15(2)           | 4(2)            |
| C(9)  | 48(1)           | 46(1)           | 56(1)           | -3(1)           | 2(1)            | -4(1)           |
| C(10) | 55(2)           | 56(2)           | 62(2)           | -2(1)           | 9(1)            | 5(2)            |
| C(11) | 53(2)           | 72(2)           | 55(2)           | 2(1)            | 3(1)            | -6(2)           |
| N(4)  | 66(2)           | 56(1)           | 59(1)           | 0(1)            | 14(1)           | 7(1)            |
| C(12) | 78(2)           | 74(2)           | 60(2)           | 0(2)            | 25(2)           | -7(2)           |
| C(13) | 122(3)          | 113(3)          | 66(2)           | -14(2)          | 19(2)           | -11(3)          |
| C(14) | 59(2)           | 61(2)           | 66(2)           | 4(1)            | 2(1)            | 1(2)            |
| C(15) | 73(2)           | 63(2)           | 121(2)          | -23(2)          | 2(2)            | 4(2)            |

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

|        | x    | y     | z     | U (eq) |
|--------|------|-------|-------|--------|
| H(1)   | 3979 | -4056 | 12587 | 92     |
| H(2)   | 5707 | -6035 | 12344 | 93     |
| H(3)   | 7194 | -6038 | 11370 | 104    |
| H(4)   | 6933 | -3997 | 10714 | 87     |
| H(7)   | 7078 | -1212 | 9364  | 79     |
| H(8)   | 7018 | 687   | 8667  | 75     |
| H(10)  | 3857 | 2953  | 9867  | 69     |
| H(11)  | 3973 | 1016  | 10567 | 71     |
| H(12A) | 7595 | 2727  | 8271  | 85     |
| H(12B) | 6715 | 4215  | 8065  | 85     |
| H(13A) | 5389 | 1438  | 7714  | 151    |
| H(13B) | 6424 | 2494  | 7254  | 151    |
| H(13C) | 4525 | 2931  | 7505  | 151    |
| H(14A) | 3156 | 4172  | 9068  | 74     |
| H(14B) | 3823 | 4802  | 8416  | 74     |
| H(15A) | 5441 | 5384  | 9594  | 128    |
| H(15B) | 4321 | 6520  | 9200  | 128    |
| H(15C) | 6173 | 5978  | 8944  | 128    |

ตาราง ข-1 ข้อมูลช่วงชีวิตช่วงชีวิตของลิแกนด์ deazpy ที่ความถี่ต่างๆในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน

| $f$ (MHz)   | $\tau$ (ns) | sig (ns) | phase <sup>0</sup> | $\tau$ (ns) | sig (ns) | phase <sup>0</sup> | mod%    |
|-------------|-------------|----------|--------------------|-------------|----------|--------------------|---------|
| 2.9997      | 9.7700      | 4.0400   | 10.4300            | 8.2086      | 0.1712   | 8.7950             | 23.5597 |
| 4.9995      | 7.7400      | 1.1800   | 13.6600            | 8.6920      | 0.1712   | 15.2721            | 23.0742 |
| 6.9993      | 8.1200      | 0.9900   | 19.6600            | 8.6075      | 0.1712   | 20.7339            | 22.1291 |
| 9.9991      | 5.9200      | 1.9200   | 20.6200            | 8.1837      | 0.1712   | 27.2101            | 20.5530 |
| 14.9985     | 6.6400      | 1.0800   | 32.1000            | 7.8531      | 0.1712   | 36.5038            | 16.4980 |
| ค่าเฉลี่ย = | 8.5433      |          |                    | 8.3090      |          |                    |         |

