

2. การทดลอง

2.1 สารเคมีที่ใช้เตรียมลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อนมีดังนี้

ผลิตโดยบริษัท BDH Chemical Ltd., England

1. Absolute alcohol, A.R., C_2H_5OH , MW 96.07
2. Cadmium (II) chloride dihydrate, A.R., $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, MW 228.34
3. Methanol, L.R., CH_3OH , 32.04
4. Nickel (II) acetate tetrahydrate, A.R., $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, MW 248.86
5. Zinc (II) acetate dihydrate, A.R., $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, MW 219.50
6. Calcium chloride, L.R., $CaCl_2$, MW 110.99

ผลิตโดยบริษัท Fluka AG, Buchs SG., Switzerland

1. 4 - Bromotoluene, puriss, C_7H_7Br , MW 171.04
2. Carbon tetrachloride, puriss, CCl_4 , MW 153.82
3. Carbon disulfide, purum, CS_2 , MW 77.15
4. Hydrochloric 37%, puriss, HCl , MW 36.5
5. Magnesium, purum, Mg , AW 24.31
6. Copper (II) acetate hydrate, purum, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, MW 199.65
7. Iodine, puriss, I_2 , MW 126.91
8. Ferric (III) nitrate nonahydrate, purum, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, MW 404.00

ผลิตโดยบริษัท Prolabo Product Rhoe Poulenc., France

1. Cobalt (II) acetate tetrahydrate, A.R., $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, MW 240.01
2. Mercury (I) chloride, A.R., Hg_2Cl_2 , MW 271.50

ผลิตโดยบริษัท E. Merck, Darmstadt, Germany

1. Acetone, L.R., CH_3COCH_3 , MW 58.08
2. Chloroform, L.R., CHCl_3 , MW 119.38
3. n - Hexane, L.R., C_6H_{14} , MW 86.16
4. Diethyl Ether, L.R., $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, MW 74.12
5. Cobalt (II) nitrate hexahydrate, A.R., $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MW 219.04
6. Lead (II) nitrate, A.R., $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MW 219.04
7. Nickel (II) nitrate hexahydrate, A.R., $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MW 290.81
8. Sodium Hydroxide, L.R., NaOH , MW 40.0
9. Nitric Acid 65%, L.R., HNO_3 , MW 64.02

ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

1. น้ำปราศจากไอออน (Deionize water)

2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

1. MEL TEMR II ,LABORATORY DEVICES INC,USA.
2. FT-IR, Nicolet 510, USA.
3. Atomic Absorption Spectrophotometry, AA 680, Shimadzu,Japan.
4. CHNS/O Analyser, CHNS/O 2400, Perkin-Elmer, England.
3. Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometry, Hitashi 1500 (60 MHz), Japan.
6. UV-Visible Spectrophotometry, U 2000, Hitashi, Japan
7. Magnetic Measurement, JM, Johnson Matthey, England

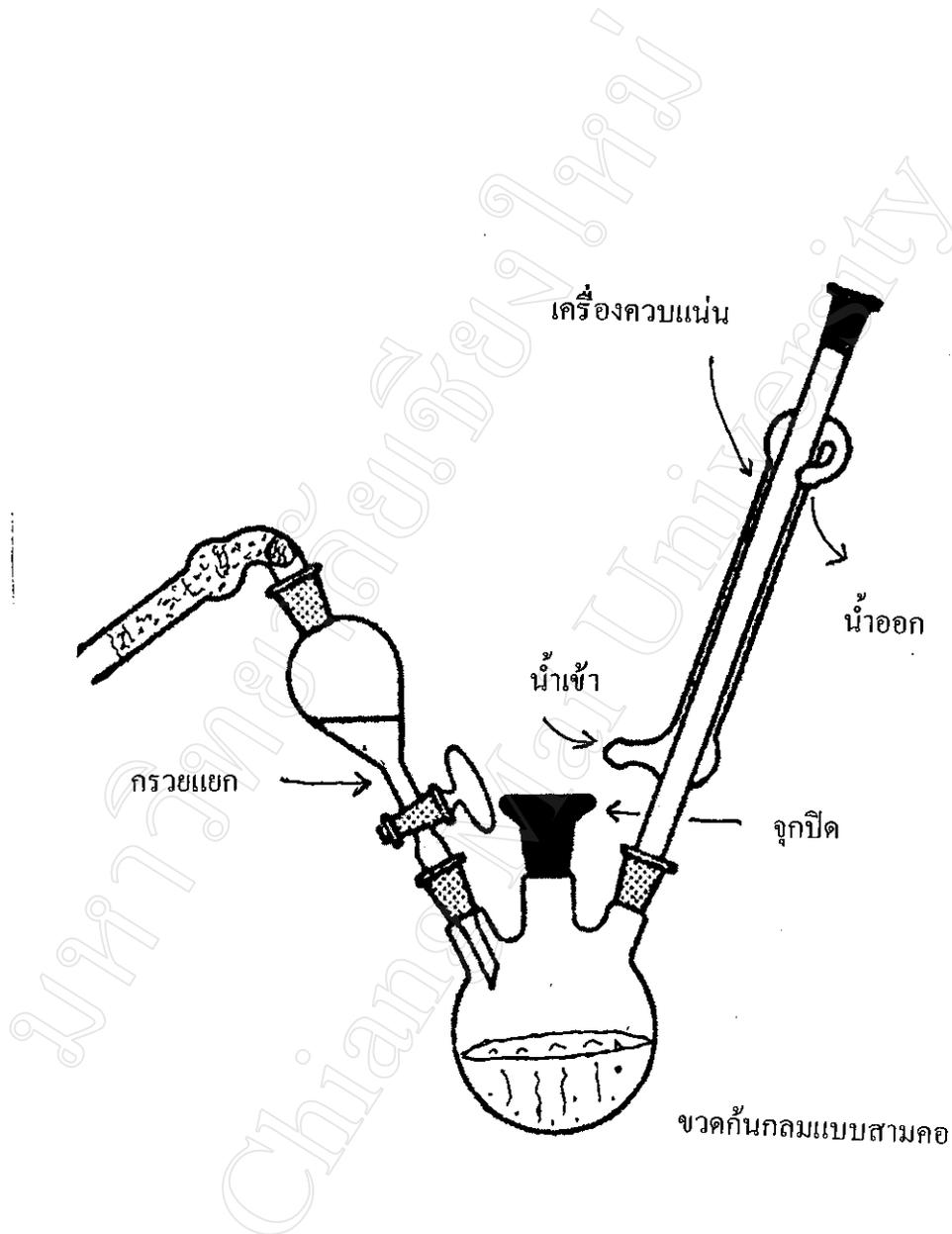
2.3 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน

2.3.1 การเตรียมลิแกนด์ทอลิล - 4 - คาร์บิโธอิก แอซิด โดยวิธี Grignard ^{11, 12, 14}

การเตรียม tolyl - 4- magnesium bromide เตรียมชุดเครื่องมือโดยวิธี Grignard ดังรูป 2.1 ซึ่ง ผงแมกนีเซียม ที่อบจนแห้ง 6.5 กรัมใส่ในขวดก้นกลมสามคอขนาด 250 ml เติม ไอโอดีน 1-2 เกล็ด ลงไป เติม อีเทอร์ที่ปราศจากน้ำ 100 ml ลงในขวดก้นกลมที่ต่อกับเครื่องควบแน่น (condenser) เติม 4 - โบรโมโทลูอินในกรวยแยกที่ต่อกับขวดก้นกลมสามคอ 42.5 ml จากนั้นปล่อยให้ลงไปในขวดก้นกลมประมาณ 8-9 ml อุณหภูมิขวดก้นกลมด้วยน้ำอุ่น 60- 70 °C จนปฏิกิริยาเริ่มเกิดสังเกตจากการเดือดของอีเทอร์ ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาต้องคอยเขย่าอยู่เสมอเติม 4 - โบรโม โทลูอิน ที่เหลืออยู่ในกรวยแยกที่ต่อกับขวดก้นกลมสามคอ ลงไปในขวดก้นกลมสามคอที่เกิดปฏิกิริยา Grignard โดยค่อย ๆ หยดเพื่อรักษาปฏิกิริยาให้คงที่จนกระทั่ง 4 - โบรโม โทลูอิน หหมด reflux ต่อไปอีก 1 ชั่วโมงจนได้สารละลายสีขาวขุ่นของ toly- 4- magnesium bromide ที่ไวให้เย็น

การเตรียมลิแกนด์ทอลิล - 4 - คาร์บิโธอิก แอซิด เตรียมได้โดยใช้เข็มฉีดยาที่แห้งสนิท ขนาด 50 ml ดูดสารละลายที่เตรียมได้ ใส่ในขวดก้นกลม 2 คอขนาด 100 ml (ที่แห้งปราศจากน้ำ และอากาศ) โดยทำในภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ลดอุณหภูมิ ลงที่ 0 °C โดยใช้น้ำแข็ง หยด carbon disulfide 17 ml จากกรวยแยกที่ต่อกับขวดก้นกลมสองคอ รักษาอุณหภูมิดังกล่าวและคน ต่อเนื่องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีแดงเข้มที่ไวที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมงหรือมากกว่า นั้น

นำสารละลายที่เตรียมได้เทลงในน้ำแข็ง 250 กรัม เติมกรดไฮโดรคลอริกเจือจางเพื่อกำจัด magnesium hydroxide เติสารละลายในกรวยแยกใบใหม่ แยกชั้นน้ำทิ้ง นำสารละลายชั้นอีเธอร์มา สกัดด้วย 5% sodium hydroxide จำนวน 50 ml สารละลายจะแยกเป็น 2 ชั้น โดยแยกชั้นน้ำไว้ สำหรับในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนต่อไป ทำการสกัดสารละลายซ้ำหลาย ๆ ครั้งด้วย 5% sodium hydroxide จนชั้นน้ำเริ่มใส โดยแยกชั้นน้ำทุกครั้งที่สกัดด้วย 5% sodium hydroxide เก็บไว้ สำหรับในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนต่อไป ส่วนชั้นสารละลายอีเธอร์ที่ได้จากการสกัดด้วย 5% sodium hydroxide ที่อยู่ในรูป free acid ของทอลิล - 4 - คาร์บิโธอิก แอซิด เติมอีเธอร์ที่ ปราศจากน้ำ 100 ml เก็บสารละลายไว้ในอีเธอร์



รูป 2.1 เครื่องมือสำหรับเตรียมทอลูอิล-4-คาร์บิไซโออิก แอซิดโดยวิธี Grignard ¹⁴

2.3.2 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของ $M(tcta)_2, M(tcta)_3$ ¹³

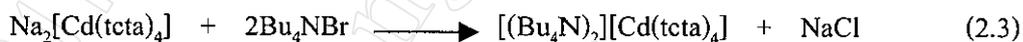
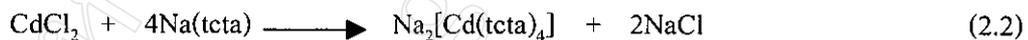
ชั่ง 1 กรัม (ทศนิยม 2 ตำแหน่ง) ของโลหะทรานซิชันในรูปของเกลืออะซิเตรตที่ต้องการเตรียม ละลายด้วยน้ำ 40 ml เติม กรดแอซติก 3 ml เติมสารละลายของลิแกนด์ที่อยู่ในรูปเกลือโซเดียม $Na(tcta)$ โดยค่อยๆเติม และคนตลอดเวลาจนมีตกตะกอนของสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น กรอง ล้างตะกอนด้วย เอทานอล 2 ครั้ง อบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ $80^\circ C$

สมการเคมีแสดงการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของ $M(tcta)_2, M(tcta)_3$ ดังสมการ (2.1)



2.3.3 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของ $[(Bu_4N)_2][Cd(tcta)_4]$ ¹³

ชั่ง $CdCl_2$ 3 กรัม (ทศนิยม 2 ตำแหน่ง) ละลายในสารละลายน้ำ : เอทานอล อัตราส่วนเท่ากับ 1 : 1 จำนวน 50 ml นำไปเติมใน สารละลายของลิแกนด์ที่อยู่ในรูปเกลือโซเดียม $Na(tcta)$ ที่เติมเอทานอล 20 ml ในสารละลายดังกล่าว 50 ml คนตลอดเวลา จนได้สารประกอบแรกในรูปของ $Cd(tcta)_2$ ใน สารละลายของ $Na(tcta)$ เติมสารละลายของ tetra butyl ammonium bromide ความเข้มข้น 0.5 M จนเกิดตะกอนสีน้ำตาลแดง กรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน อบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ สมการเคมีแสดงการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของ $[(Bu_4N)_2][Cd(tcta)_4]$ ดังสมการ (2.2) และ (2.3)



2.3.4 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิก ¹³

ละลาย $[(Bu_4N)_2][Cd(tcta)_4]$ ด้วยเอทานอลปริมาณน้อยที่สุดเพื่อให้ได้สารละลายอิ่มตัวของ $[(Bu_4N)_2][Cd(tcta)_4]$ ชั่งโลหะทรานซิชัน 1 กรัม (ทศนิยม 2 ตำแหน่ง) ที่ต้องการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิกในรูปของเกลือไนเตรต/ซัลเฟตละลายด้วยน้ำ 25 ml เติมสารละลายอิ่มตัวของ $[(Bu_4N)_2][Cd(tcta)_4]$ โดยค่อยๆเติม และคนตลอดเวลาจนมีตกตะกอนของสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น กรองตะกอน ล้างด้วย เอทานอล 2 ครั้ง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ สมการเคมีแสดงการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของเฮเทอโรไบเมทัลลิกดังสมการ (2.4)



2.4 การศึกษาสมบัติกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

2.4.1 ลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อน

สังเกตลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ว่ามี สีอย่างไร และ หาจุดหลอมเหลว

2.4.2 ความสามารถในการละลาย (Solubilities)

นำสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มาละลายในตัวทำละลายต่าง ๆ คือ น้ำ, ethanol, methanol, acetone, diethyl ether, chloroform, carbon tetrachloride และ hexane ที่อุณหภูมิห้อง

2.4.3 การวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธียูวี - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี (UV - VIS)^{15, 20}

โดยใช้เครื่อง UV - VIS2000 ใช้เซลล์ทำด้วย Quartz และเตรียมสารละลายโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ศึกษาในช่วงความยาวคลื่น 280 - 800 nm

2.4.4 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารประกอบเชิงซ้อนโดยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด

สเปกโทรโฟโตเมตรี (FT-IR)¹⁵

นำสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้มาวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยเทคนิค ฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรเมตรีโดยมีวิธีดังนี้

1. นำสารประกอบเชิงซ้อนตัวอย่างกับ KBr นำไปอบไล่ไอน้ำออกจนแห้ง
2. บดสารตัวอย่างและKBr ให้ละเอียดด้วยครกหินอ่อนจนรวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้อัตราส่วนสารตัวอย่างต่อ KBr เป็น 1 : 20
3. นำผงสารที่บดได้ไปอัดเป็นแผ่นด้วยความดัน 10 ตัน นานประมาณ 1 นาที จะได้แผ่น KBr ที่มีสารปนอยู่
4. นำแผ่น KBr ที่มีสารตัวอย่างปนอยู่ไปวัดด้วยเครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรเมทรีรุ่น 510 ของบริษัทนิโคเลต

2.4.5 สมบัติความเป็นแม่เหล็ก (Magnetic properties)^{16, 17}

ทำการโดยใช้ calibrate เครื่องมือโดยใช้สารมาตรฐาน mercury tetrathiocyanatocobaltate (II) $[Hg(Co(NCS)_4)]$ วัด กรัมสัมประสิทธิ์ (Gram susceptibiliy) (χ_g) ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ แล้วคำนวณหาค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) ในหน่วยบอร์แมกนีตรอน (B.M.)

2.4.6 การหาปริมาณของธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน และซัลเฟอร์

นำสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบ โดยเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษา คือ CHNS/O Analyser และสารมาตรฐานที่ใช้ในการ calibrate คือ cysteine ใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 8 นาที มีความถูกต้อง $\pm 0.3\%$ และใช้สารตัวอย่างในการวิเคราะห์ 1-2 mg

2.4.7 การวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ เหล็ก นิกเกิล ทองแดง สังกะสี แคดเมียม ปรอทและตะกั่ว ที่เป็นองค์ประกอบสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธี Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)^{15, 18}

ก. การเตรียมสารละลายตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ ชั่งสารตัวอย่างที่อบแห้งแล้ว 0.5 – 1.2 กรัม ด้วยเครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง ใส่ในบีกเกอร์ 100 ml เติมนกรดไนตริกเข้มข้นจำนวน 5- 10 ml นำไปตั้งบน hot plate ให้ความร้อนจนผงของสารตัวอย่างละลายหมด ระเหยสารละลายเกือบแห้ง ทิ้งให้เย็นแล้วปรับปริมาตรเป็น 100 ml ด้วยน้ำปราศจากไอออน เก็บไว้วิเคราะห์ต่อไป

ข. การวิเคราะห์โลหะแตรนซิชันโดยวิธี Standard addition โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานของ เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล ทองแดง สังกะสี แคดเมียม ปรอทและตะกั่ว ตามความเข้มข้นต่างจากสารละลายมาตรฐาน 1000 ppm ดังนี้

- นำสารละลายมาตรฐาน 1000 ppm ของ เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล ทองแดง สังกะสี แคดเมียม ปรอทและตะกั่ว มาทำให้เจือจางเป็น 500 ppm จากนั้นทำเป็น 100 ppm จากนั้นทำเป็น 10 ppm โดยใช้ขวดวัดปริมาตรปรับปริมาตรสารละลายจนถึงขีดด้วยน้ำปราศจากไอออน

- ปิเปตสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 10 ppm ของ เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล ทองแดง สังกะสี แคดเมียม ปรอทและตะกั่ว โดยปิเปตมา 5, 10, 15 และ 20 ml เพื่อเตรียมสารละลายความเข้มข้น 2, 4, 6 และ 8 ppm ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml ปรับปริมาตร สารละลายจนถึงขีดด้วยน้ำปราศจากไอออน

ค. เตรียมสารละลายโดยวิธี Standard addition โดยปิเปตสารละลายตัวอย่างที่ต้องการหาปริมาณโลหะที่เตรียมในข้อ ก. จำนวน 2 ml ลงในทุก ๆ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เตรียมวิเคราะห์โคบอลต์ เหล็ก นิกเกิล ทองแดง สังกะสี แคดเมียม ปรอทและตะกั่ว

ง. นำสารละลายตัวอย่าง ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นดังนี้^{15, 18}
โคบอลต์ ที่ 240.7 nm, เหล็ก ที่ 248.3 nm, นิกเกิล ที่ 232.0 nm, ทองแดง ที่ 324.8 nm, สังกะสี ที่ 213.9nm, แคดเมียม ที่ 228.8 nm, ปรอท ที่ 253.6 nm และตะกั่ว ที่ 217.0 nm

2.4.8 การวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน โดยวิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรโฟโตเมตรี

15, 19

โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ในการหาโครงสร้างของลิแกนด์ทอลิล - 4 - คาร์บิโธ โออิก แอซิด ที่เตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมลิแกนด์คือ 4 - โบรโม โทลูอีน โดยใช้ตัวทำละลาย คือ คลอโรฟอร์ม - ดี (CDCl_3)