



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การศึกษาผลึกศาสตร์โดยใช้รังสีเอกซ์ของการจำได้
เชิงโมเลกุลของ C_{60} กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน”

โดย ดร. ธรรมรัตน์ อารีย์ และคณะ



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การศึกษาผลึกศาสตร์โดยใช้รังสีเอกซ์ของการจำได้
เชิงโมเลกุลของ C_{60} กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน”

โดย ดร. ธรรมรัตน์ อารีย์ และคณะ

30 มิถุนายน 2546

สัญญาเลขที่ PDF/21/2544

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การศึกษาผลึกศาสตร์โดยใช้รังสีเอกซ์ของการจำได้
เชิงโมเลกุลของ C_{60} กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน”

คณะผู้วิจัย สังกัด

ดร. ธรรมรัตน์ อารีย์ และ รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุน ช่วยเหลือดังต่อไปนี้

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้ให้ทุนวิจัยหลังปริญญาเอก (สัญญาเลขที่ PDF/21/2544)

ดร. ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต ศูนย์ปฏิบัติการรังสีเอกซ์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ที่ให้ความกรุณาช่วยเหลือและใช้ความพยายามในการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกหลาย ๆ ครั้ง แม้จะไม่ได้โครงสร้างผลึกของสารเชิงซ้อนระหว่าง C_{60} กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน แต่ก็ได้ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ดีของสารเชิงซ้อนเบตาไซโคลเด็กซ์ทริน-กรดเบนโซอิกซึ่งสามารถตีพิมพ์โครงสร้างผลึกนี้ได้

ศูนย์คอมพิวเตอร์ไทย-ออสเตรียน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้เวลาของคอมพิวเตอร์เวอร์คสเตชันในการประมวลผลและวิเคราะห์ข้อมูล

Dr. Günter Reck และ Mr. Burkhard Schulz แห่ง Federal Institute of Materials Research and Testing กรุงเบอร์ลิน ประเทศสหพันธ์รัฐเยอรมัน ที่ให้ความช่วยเหลือในการทดสอบผลึกเบื้องต้น การรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก Anthracene dimer (ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ถูกตีพิมพ์ไปแล้ว) และของผลึกสารเชิงซ้อนระหว่างเบตาไซโคลเด็กซ์ทรินกับกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก (ซึ่งเป็นโครงสร้างใหม่และได้ส่งไปตีพิมพ์แล้ว)

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สกว. สถาบันวิจัย และบุคคลที่มีรายนามข้างต้น นอกจากนี้ ผลงานวิจัยนี้จะเกิดขึ้นไม่ได้ ถ้าขาดความอดทนและความเข้าใจของภรรยา คุณจักรีนุช อารีย์

บทคัดย่อภาษาไทย

รหัสโครงการ : PDF/21/2544

ชื่อโครงการ : การศึกษาผลึกศาสตร์โดยใช้รังสีเอกซ์ของการจำได้เชิงโมเลกุลของ C_{60}
กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

ชื่อผู้วิจัยและสถาบัน : ดร. ธรรมรัตน์ อารีย์ และ รศ. ดร. สุพจน์ หารหนองบัว
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : mam@atc.atccu.chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 1 กรกฎาคม 2544 — 30 มิถุนายน 2546

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาการจำได้เชิงโมเลกุลของ C_{60} ที่มีพื้นผิวโค้งกับสารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนขนาดต่าง ๆ กัน (แนพทาซีน แอนทราซีนและโคโรนีน) ที่มีพื้นผิวแบนราบด้วยวิธีทางผลึกศาสตร์โดยใช้รังสีเอกซ์ วิธีการนี้ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ การตกผลึก การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการประมวลผลข้อมูล ถึงแม้ว่าได้ใช้ความพยายามอย่างมากในการตกผลึกสารเชิงซ้อนระหว่าง C_{60} กับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวทำละลายต่าง ๆ กันแล้วก็ตาม แต่ล้มเหลวที่จะได้ผลึกที่ต้องการ ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการที่โมเลกุล C_{60} และโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมีพื้นผิวสัมผัสกันน้อยเป็นผลให้เกิดอันตรกิริยา π - π น้อยและโมเลกุลไม่ตกผลึกรวมตัวกันเป็นสารเชิงซ้อนที่เสถียรในสถานะผลึกของแข็งตรงกันข้ามโมเลกุล C_{60} และโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนชอบที่จะตกผลึกแยกจากกัน อย่างไรก็ตาม ในระหว่างดำเนินโครงการนี้ ได้ทำการตกผลึกสารเชิงซ้อนอินคลูชันระหว่างเบตาไซโคลเดกซ์ทรินกับกรดคาร์บอกซิลิก (กรดเบนโซอิก กรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก) ซึ่งให้ผลึกที่มีคุณภาพสูงพร้อมไปกับข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ดีและโครงสร้างผลึกใหม่ ทำให้สามารถทำงานวิจัยทางผลึกศาสตร์ที่สมบูรณ์ได้ นอกจากนี้โครงสร้างผลึกเหล่านี้ยังได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติด้วย โดยรายละเอียดเชิงโครงสร้างของผลึกได้อธิบายไว้เป็นเอกสารแนบในภาคผนวก

คำหลัก: โครงสร้างผลึก, การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์, C_{60} , โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Project Code : PDF/21/2544

Project Title : X-Ray Crystallographic Study on Molecular Recognition of C₆₀
with Aromatic Hydrocarbons

Investigators and Institute : Dr. Thammarat Aree and
Assoc. Prof. Dr. Supot Hannongbua
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Chulalongkorn University

E-mail Address : mam@atc.atccu.chula.ac.th

Project Period : 1 July 2001 — 30 June 2002

Abstract

The research project is aimed at studying the molecular recognition of convex C₆₀ with planar polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) that have different sizes (naphthalene, anthracene, and coronene) by means of X-ray crystallography. This method comprises three steps, i.e., crystallization, X-ray diffraction, and data processing. Although several efforts were put into crystallization of the C₆₀-PAHs complexes using different solvents, but it failed to obtain the desired crystals. This is probably due to the low surface contacts between C₆₀ and PAHs, resulting in a few numbers of π - π interactions and the molecules do not cocrystallize to be a stable complex in crystalline state. By contrast, C₆₀ and PAHs tend to crystallize separately. However, during this project we did crystallization of the inclusion complexes between β -cyclodextrin and carboxylic acids (benzoic acid, formic acid, and acetic acid), providing high quality crystals, along with good X-ray diffraction data sets and new crystal structures. This enabled us to conduct a complete crystallographic research. In addition, these crystal structures have been accepted for publication in the international journals. The structural details are described as attachments to the appendix.

Keywords: Crystal structure, X-ray analysis, C₆₀, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

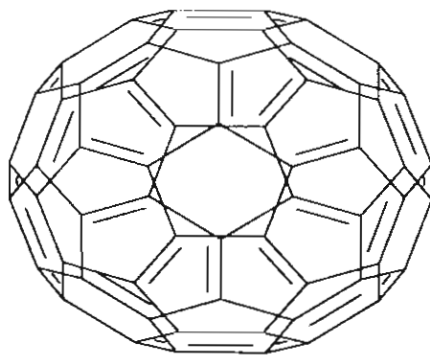
สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	iii
บทคัดย่อภาษาไทย	iv
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	v
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 โมเลกุล C_{60}	1
1.2 การจำได้เชิงโมเลกุล (Molecular recognition)	2
1.3 ทำไมศึกษาการจำได้เชิงโมเลกุลของ C_{60} กับ โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	3
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	6
➤ วิธีดำเนินการวิจัย	6
➤ ขอบเขตของงานวิจัย	9
➤ อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	10
บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	12
3.1 การตกผลึกและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	12
(1) ตัวทำละลายบริสุทธิ์	12
(2) ตัวทำละลายผสม	15
(3) ตัวทำละลายโทลูอีน-ไอออนโลหะ	16
บทที่ 4 ข้อสรุป	19
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	21
ภาคผนวก	22

บทที่ 1 บทนำ

1.1 โมเลกุล C_{60}

โมเลกุล C_{60} หรือ บัคมินสเตอร์ฟูลเลอร์ (buckminsterfullerene) [1] เป็นสารในกลุ่มของฟูลเลอร์ีนส์ (C_n) ซึ่งเป็นอัญรูป (allotrope) ล่าสุดของคาร์บอนซึ่งถูกค้นพบขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1985 [1] (อีก 2 อัญรูปของคาร์บอนคือ เพชรและกราไฟต์) โครงสร้างของสารกลุ่มนี้จะประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอนจำนวนเลขคู่ n จัดเรียงตัวต่อกันเป็นรูปกลวงปิด (รูปที่ 1.1) โดยประกอบไปด้วยหน้าหกเหลี่ยม (hexagon) และหน้าห้าเหลี่ยม (pentagon) ซึ่งหน้าห้าเหลี่ยมจะต้องไม่อยู่ติดกันเพื่อให้โมเลกุลมีความเสถียรตามกฎ isolated pentagon rule [2,3] และมีจำนวน 12 หน้า ส่วนหน้าหกเหลี่ยมจะล้อมรอบหน้าห้าเหลี่ยมและมีจำนวนแปรเปลี่ยนไปขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมคาร์บอนของฟูลเลอร์ีนส์นั้น ๆ โดยเป็นไปตามทฤษฎีของออยเลอร์ (Euler's theorem) ที่ว่าจำนวนหน้าหกเหลี่ยมเท่ากับจำนวนอะตอมคาร์บอนลบด้วย 20 แล้วหารด้วย 2 (ตัวอย่างเช่น C_{60} และ C_{70} จะมีจำนวนหน้าหกเหลี่ยมเท่ากับ 20 และ 25 ตามลำดับ) นักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกได้ให้ความสนใจศึกษาสมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีของฟูลเลอร์ีนส์ โดยพบว่าฟูลเลอร์ีนส์ละลายได้ดีในตัวทำละลายไม่มีขั้ว เช่น คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) เบนซีน (C_6H_6) โทลูอิน (C_7H_8) สมบัติที่โดดเด่นของ C_{60} ก็คือการเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductor) เมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะ เช่น K_3C_{60} [4] นอกจากนี้พบว่าเมื่อ C_{60} เกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะทรานสิชัน สามารถนำไปใช้ในทางการแพทย์ได้ [5]



รูปที่ 1.1 โมเลกุล C_{60}

C_{60} มีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนลูกฟุตบอล (รูปที่ 1.1) ซึ่งเป็นรูปไอโคซะฮีดรอนที่ถูกตัดมุมทั้งหมดออก (truncated icosahedron) ประกอบไปด้วยหน้าหกเหลี่ยมจำนวน 20 หน้าและหน้าห้า

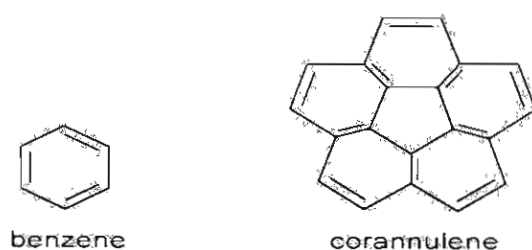
เหลี่ยมจำนวน 12 หน้า คาร์บอนแต่ละอะตอมใช้ไฮบริดเซชันแบบ sp^2 พันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนในโมเลกุล C_{60} มีอยู่ 2 ชนิดคือ ชนิดพันธะเดี่ยวซึ่งยาว 1.467 Å (หน้าหกเหลี่ยมต่อกับหน้าหกเหลี่ยม) และชนิดพันธะคู่ซึ่งยาว 1.355 Å (หน้าหกเหลี่ยมต่อกับหน้าห้าเหลี่ยม) [6] เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลประมาณ 7.06 Å ในธรรมชาตินั้น C_{60} ไม่ได้อยู่เดี่ยว ๆ แต่จะจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบ fcc (face-centered cubic) ที่อุณหภูมิห้อง มีความกว้างของยูนิตเซลล์ (unit cell) เป็น 14.198 Å [7] เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกจะเห็นได้ว่ามีบริเวณว่างมากมาย ไม่ว่าจะเป็นภายในกรงของโมเลกุล C_{60} เองหรือ บริเวณช่องว่างระหว่างโมเลกุล C_{60} ที่อยู่ติดกันในแลตทิซ (lattice) ดังนั้น C_{60} จึงเกิดสารประกอบได้หลากหลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับโลหะ ไม่ว่าจะเป็นการที่อะตอมหรือไอออนของโลหะเข้าไปแทรกตัวอยู่ในกรง C_{60} เกิดเป็นสารเชิงซ้อนเอนโดฮีดรัล (endohedral complex) หรือเข้าไปแทรกระหว่างโมเลกุล C_{60} เกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่เรียกว่าเอกโซฮีดรัล (exohedral complex)

1.2 การจำได้เชิงโมเลกุล (Molecular recognition)

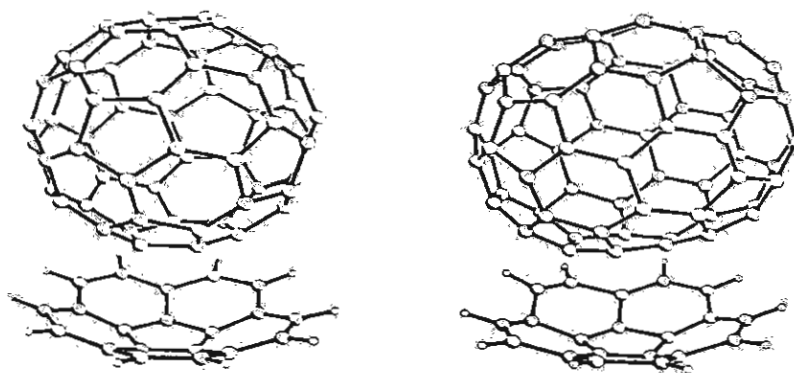
การจำได้เชิงโมเลกุล (molecular recognition) เป็นการยอมรับของสารขนาดย่อยหลายชนิดที่นำมาผสมรวมกัน โดยสารเหล่านี้จะมีองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างของโมเลกุลที่เอื้อต่อการเกิดอันตรกิริยาเพื่อรวมตัวกันเกิดเป็นสารเชิงซ้อนขนาดใหญ่ อันตรกิริยาที่ว่านี้ไม่ใช่เป็นพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) แต่อาจเป็นพันธะที่ค่อนข้างแข็งแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะและลิแกนด์ อันตรกิริยาไฟฟ้าสถิต พันธะไฮโดรเจน หรืออันตรกิริยาอ่อน (weak interaction) ในการศึกษาถึงอันตรกิริยาประเภทหลังนี้ ฟูลเลอร์ีนส์ (fullerenes) [1] และโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) เป็นสารที่เหมาะสมอย่างยิ่ง เพราะว่ามีองค์ประกอบทางเคมีเพียงอะตอมคาร์บอนและไฮโดรเจน ที่คาดว่าสารเหล่านี้สามารถรวมตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างผลึกของสารเชิงซ้อนขนาดใหญ่ได้ การวิเคราะห์รูปแบบการวางตัวของโมเลกุลและอันตรกิริยาอ่อนในโครงสร้างผลึก จะนำไปสู่การเข้าใจที่ดีขึ้นถึงสมบัติการจำได้เชิงโมเลกุลของฟูลเลอร์ีนส์ และความรู้ที่ได้สามารถนำไปใช้ในการออกแบบผลึก (crystal design) [8] และวิศวกรรมผลึก (crystal engineering) [9] เพื่อพัฒนาให้เกิดวัสดุใหม่ ๆ ที่มีสมบัติตรงตามความต้องการ เนื่องจาก C_{60} เป็นฟูลเลอร์ีนส์ที่สังเคราะห์ได้ในปริมาณมากเมื่อเปรียบเทียบกับฟูลเลอร์ีนส์ตัวอื่น ๆ และสามารถหาซื้อได้ ดังนั้น C_{60} จึงถูกเลือกเพื่อการศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนกับสารต่าง ๆ มากมาย

1.3 ทำไมศึกษาการจำได้เชิงโมเลกุลของ C_{60} กับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

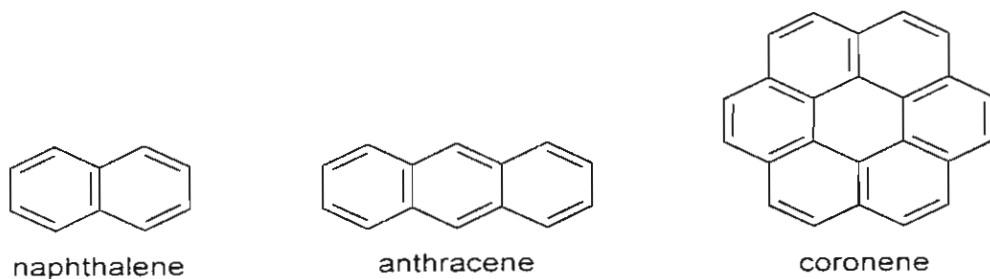
ได้มีการศึกษาเชิงโครงสร้างของสารเชิงซ้อนระหว่าง C_{60} หรือ C_{70} กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เป็นดังนี้ว่า เบนซีน (benzene, C_6H_6) [10] คอรัณนูลีน (corannulene, $C_{20}H_{10}$) [11] (รูปที่ 1.2) พบว่ารูปร่างเชิงเรขาคณิต (geometrical shape) และการเติมเต็มของรูปร่าง (shape complementarity) แสดงบทบาทที่สำคัญต่อการจำได้เชิงโมเลกุล (รูปที่ 1.3) ผิวโค้งของโมเลกุล C_{60} ที่มีหน้าห้าเหลี่ยมและหกเหลี่ยมเป็นองค์ประกอบย่อยนั้นเป็นปัจจัยสำคัญในการอธิบายถึงการจำได้เชิงโมเลกุลเมื่อสารเหล่านี้ตกผลึกร่วมกัน โดย π - π interactions ที่เกิดขึ้นจำนวนมากจากการสัมผัสกันของผิวโค้ง-ระนาบที่อัดโมเลกุลทั้งสองเอาไว้ อย่างไรก็ตามการศึกษาตรงนี้ยังไม่สมบูรณ์และเป็นระบบ เพราะโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ ที่ไม่มีหน้าห้าเหลี่ยมเป็นองค์ประกอบ เป็นดังนี้ว่า แนพทาลีน (naphthalene, $C_{10}H_8$) แอนทราซีน (anthracene, $C_{14}H_{10}$) และ โคโรนีน (coronene, $C_{24}H_{12}$) (รูปที่ 1.3) ยังไม่ได้ถูกนำมาร่วมพิจารณา จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจว่า สาร 3 อย่างที่กล่าวถึงข้างต้นสามารถผลึกรวมกับ C_{60} แล้ว สารที่มีแฉวงแหวนเบนซีนเป็นหน่วยพื้นฐานซึ่งมีพื้นผิวราบและโมโค้งเว้าเหล่านี้และจะมีผลต่อการจำได้เชิงโมเลกุลของ C_{60} รวมถึงการจัดเรียงตัวของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นใน โครงสร้างผลึกอย่างไร



รูปที่ 1.2 โมเลกุลเบนซีน และ โครัณนูลีน



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของสารเชิงซ้อน C_{60} -โครัณนูลีน (ซ้าย) C_{70} -โครัณนูลีน (ขวา)



รูปที่ 1.4 โมเลกุลแนพทาลิน แอนทราซีน และ โคโรนีน

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ

- 1) ศึกษาการจำได้เชิงโมเลกุล (molecular recognition) ของ C_{60} กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน แนพทาลิน (naphthalene) แอนทราซีน (anthracene) และ โคโรนีน (coronene)
- 2) ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารเชิงซ้อนระหว่าง C_{60} และ แนพทาลิน แอนทราซีน โคโรนีน
- 3) ให้เกิดความเข้าใจอย่างเป็นระบบถึงการจำได้ของโมเลกุล C_{60} และนำความรู้ที่ได้ไปใช้ในการออกแบบผลึกเพื่อสร้างวัสดุใหม่ ๆ ได้
- 4) ให้เป็นแนวทางในการศึกษาการจำได้เชิงโมเลกุลของฟูลเลอร์ีนส์อื่น ๆ เช่น C_{70} , C_{84} เป็นต้น

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้เข้าใจถึงสมบัติการจำได้ของ C_{60} ที่มีผิวโค้งต่อโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีผิวราบซึ่งมีขนาดของโมเลกุลที่แตกต่างกัน
- 2) ทำให้เกิดแนวทางในการศึกษาการจำได้เชิงโมเลกุลของฟูลเลอร์ีนส์อื่น ๆ ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น C_{70} , C_{84} ซึ่งมีโครงสร้างแตกต่างไปจาก C_{60} คือไม่เป็นทรงกลม แต่เป็นทรงรี
- 3) ความรู้ที่ได้คาดว่าจะช่วยในการออกแบบผลึกของสารเชิงซ้อนอื่น ๆ ที่มีองค์ประกอบของโครงสร้างคล้ายคลึงกันได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Kroto, H.W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [2] Schmalz, T. G.; Seitz, W. A.; Klein, D. J.; Hite G. E. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203–207.
- [3] Kroto, H. W. *Nature* **1987**, *329*, 529–531.
- [4] Weaver, J. H. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 143–149.
- [5] Wilson, L. J.; Cagle, D. W.; Thrash, T. P.; Kennel, S. J.; Mirzadeh, S.; Alford, J. M.; Ehrhardt, G. J. *Coordinat. Chem. Rev.* **1999**, *190/192*, 199–207.
- [6] Liu, S.; Lu, Y. J.; Kappes, M. M.; Ibers J. A. *Science* **1991**, *254*, 408–410.
- [7] Andre, D.; Dworkin, A.; Szwarc, H.; Ceolin, R.; Agafonov, V.; Fabre, C.; Rassat, A.; Straver, L.; Bernier, P.; Zahab, A. *Mol. Phys.* **1992**, *76*, 1311–1317.
- [8] Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1997**, *16*, 1475–1482.
- [9] Desiraju, G. R. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 451–454
- [10] Balch, A. L.; Lee, J. W.; Noll, B. C.; Olmstead, M. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 56–58.
- [11] Bürgi, H. B.; Olmstead, M. M.; Pilking, M.; Abeln, D.; Pichierri F. *unpublished results*.

บทที่ 2 วิธีการวิจัย

การทำงานวิจัยด้านพฤกษศาสตร์มี 3 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ การดกผลึก การเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ และการประมวลผลข้อมูล (ดูแผนภาพในรูปที่ 2.1) สำหรับรายละเอียดในส่วนของการทดลองแต่ละขั้นตอน สามารถศึกษาได้จากตำรา [1–3]

➤ วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 การดกผลึก (Crystallization)

การดกผลึกเป็นการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสม (ชนิดและปริมาณของตัวทำละลาย ปริมาณของตัวถูกละลาย อุณหภูมิ เป็นต้น) โดยจะนำตัวถูกละลายมาละลายในตัวทำละลายจนได้สารละลายอิ่มตัว (saturated solution) แล้วปล่อยให้เกิดการระเหยของตัวทำละลาย (solvent evaporation) อย่างช้า ๆ ด้วยวิธีนี้จะทำให้ได้ผลึกเดี่ยว (single crystal) ที่มีขนาดเหมาะสม (ความกว้าง ยาว สูงอยู่ในช่วง 0.2–0.5 mm) การหาข้อมูลการละลายของสารเพื่อนำมาใช้ในการทดลองดกผลึก ได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าการละลายของ C_{60} ในตัวทำละลายต่าง ๆ

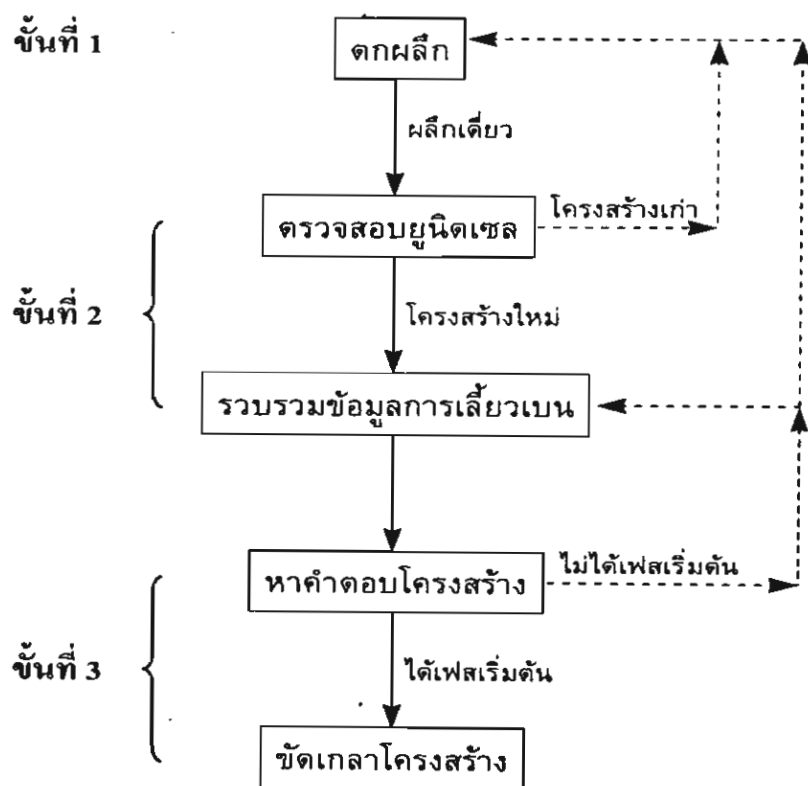
	การละลาย (มิลลิกรัม/ตัวทำละลาย 1 ลบ.ซม. ที่ 25°C)			
	เบนซีน	โทลูอีน	เมทานอล	เอทานอล
แนพทาลิน	286	286	77	77
แอนทราซีน	16	8	15	15
โคโรนีน	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล	ไม่มีข้อมูล
C_{60}	1.70	2.80	0.000	0.001

หมายเหตุ ข้อมูลการละลายของแนพทาลิน, แอนทราซีน และ C_{60} ได้มาจาก [4] และ [5] ตามลำดับ

จากข้อมูลที่ได้ ตัวทำละลายที่จะนำมาทดสอบเป็นเบนซีนและโทลูอีน การดกผลึกมีวิธีการดังนี้

- 1) สำหรับระบบ C_{60} -แนพทาลิน ให้นำ C_{60} และแนพทาลินจำนวน 5 และ 8 มิลลิกรัม ตามลำดับ ผสมลงในขวดขนาดเล็กที่มีตัวทำละลายจำนวน 2.5 ลบ.ซม.
- 2) ทำให้เป็นสารละลายใสเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เครื่องปั่นช่วยผสม
- 3) ตั้งขวดของสารละลายผสมไว้ที่อุณหภูมิห้อง แล้วปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยอย่างช้า ๆ สังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น

- 4) สำหรับระบบ C_{60} -แอนทราซีน และ C_{60} -โคโรนีน สามารถทำการทดลองในทำนองเดียวกัน โดยใช้ปริมาณแอนทราซีนและโคโรนีนจำนวน 5 และ 2 มิลลิกรัม ตามลำดับ ปริมาณสารที่ใช้นี้สอดคล้องกับอัตราส่วนโดยโมลของสารเชิงซ้อนที่คาดว่าจะเกิดขึ้น
- C_{60} : แอนทราซีน = 1 : 2
 - C_{60} : แอนทราซีน = 1 : 2
 - C_{60} : โคโรนีน = 1 : 1
- 5) คาดว่าผลึกจะก่อตัวขึ้นภายในระยะเวลาตั้งแต่ 2 ถึง 6 สัปดาห์



รูปที่ 2.1 3 ขั้นตอนโดยย่อของงานวิจัยทางผลึกศาสตร์

2.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction experiment)

ผลึกเดี่ยวของสารเชิงซ้อนขนาดเหมาะสมที่ได้ จะนำมาทำการทดลองตามขั้นตอน คือ

- 1) การติดตั้งผลึก (crystal mounting) ผลึกจะถูกนำมาติดตั้งในหลอดอะปิลลารี (capillary) แล้วนำมาติดตั้งอีกทีบนหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer head) หลังจากนั้นจึงนำมาติดตั้งที่เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ต่อไป

2) การทำให้ผลึกอยู่ที่ศูนย์กลาง (centering) ทั้งนี้เพื่อให้แน่ใจว่าผลึกอยู่ในลำแสงรังสีเอกซ์ตลอดเวลาเมื่อทำการหมุนผลึกให้มีการวางตัวที่แตกต่างกันในขณะที่ทำการทดลองการเลี้ยวเบน

3) การหาขนาดยูนิตเซลล์และระบบผลึก (unit cell dimensions and crystal system determination) เป็นการทดลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่จะหารีเฟลคชันเข้ม (strong reflection) จำนวนหนึ่งเพื่อนำมาคำนวณหาขนาดของยูนิตเซลล์ และชนิดของระบบผลึก

ถ้ายูนิตเซลล์พารามิเตอร์ $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ของผลึกที่ได้แตกต่างจากโครงสร้างที่รายงานไว้แล้วในฐานข้อมูลแสดงว่าเป็นโครงสร้างใหม่ แต่จะเป็นผลึกของสารเชิงซ้อนที่ต้องการหรือไม่นั้นยังต้องทำการทดลองต่อไป

4) การรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (data collection) เป็นขั้นตอนการเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการวางตัวของผลึกที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้จำนวนรีเฟลคชันที่ครบถ้วนตามระบบผลึกนั้น ๆ

โดยปกติแล้ว เมื่อทราบว่าผลึกที่ได้เป็นโครงสร้างใหม่แล้ว ชุดข้อมูล (data set) จะถูกรวบรวมขึ้นเพื่อนำไปใช้หาโครงสร้างผลึกต่อไป

5) การรีดิวซ์ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (data reduction) ในขั้นนี้ข้อมูลดิบที่ได้จากขั้นตอนก่อนจะถูกนำมาแก้ไขค่าการดูดซับรังสีเอกซ์ (absorption correction) และถูกแก้ไขค่าอื่น ๆ จากนั้นจะถูกแปลงจากความเข้ม (intensity) เป็นกำลังสองของแอมพลิจูดโครงสร้าง (structure factor) แล้วจึงถูกลดขนาดเพื่อให้ได้ข้อมูลเดี่ยว (unique data)

2.3 การประมวลผลข้อมูล (Data processing)

2.3.1 การหาคำตอบโครงสร้าง (structure solution) เป็นการแก้ปัญหาเฟส (phase problem) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญมากในทางผลึกศาสตร์ โดยที่ข้อมูลเดี่ยวจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จะถูกนำมาคำนวณหาเฟสเริ่มต้น (initial phase) ซึ่งโดยทั่วไปจะได้โคออร์ดิเนตลำดับส่วนของอะตอม (fractional atomic coordinates) จำนวนประมาณ 60–80% ของจำนวนอะตอมในหน่วยสมมาตร (asymmetric unit)

2.3.2 การขัดเกลาโครงสร้าง (structure refinement) เฟสเริ่มต้น (initial phases) ที่ได้จะถูกนำมาขยายผลเพื่อให้ได้โคออร์ดิเนตลำดับส่วนของอะตอมที่เหลือ แล้วทำการขัดเกลาเพื่อให้ได้เฟสและโคออร์ดิเนตของอะตอมที่มีความเที่ยงตรงมากยิ่งขึ้น โดยที่โครงสร้างสุดท้ายควรจะให้มีความสอดคล้องกันระหว่างแฟกเตอร์โครงสร้างที่ได้จากการทดลอง (observed structure factors, F_o) กับแฟกเตอร์โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณ (calculated structure factors, F_c) มากที่สุด ซึ่งโดยทั่วไปจะวัดด้วยค่าดัชนีส่วนเหลือ (residual index) ที่น้อยที่สุด (ประมาณ 3–7%)

2.4 การวิเคราะห์และตีความ

โครงสร้างโมเลกุลสุดท้ายที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์

- 1) หาค่าเชิงโครงสร้าง เช่น ความยาวพันธะ มุมพันธะ มุมทอร์ชัน
- 2) หากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างผลึก เพื่อคำนวณหาระยะห่างระหว่างอะตอมของโมเลกุลต่าง ๆ แล้วแยกแยะชนิดของอันตรกิริยาที่คาดว่าจะมีผลต่อเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกนั้น ๆ เช่น พันธะไฮโดรเจน แรงแวนเดอร์วาลส์ เป็นต้น

หลังจากนั้นผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำมาตีความ เพื่อหาข้อสรุปว่า

- 3) จำนวนวงแหวนเบนซีนซึ่งเป็นหน่วยพื้นฐานของโมเลกุลแนพทาลิน แอนทราซีน และโคโรนีน มีผลต่อสิ่งเหล่านี้หรือไม่ เมื่อเปรียบเทียบกับตำแหน่งของเบนซีน หรือตำแหน่งของโมเลกุลที่มีผิวโค้งอย่างโครันนูลีน

- 3.1) การจัดวางตัวของโมเลกุล C_{60} ในโครงสร้างผลึก
- 3.2) ตำแหน่งของโมเลกุลแนพทาลิน แอนทราซีน และโคโรนีน ในโครงสร้างผลึก
- 3.3) อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึกของแต่ละสารเชิงซ้อน
- 3.4) การจำได้เชิงโมเลกุลของ C_{60} ต่อโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

2.5 การเขียนและพิมพ์บทความเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่

หลังจากการวิเคราะห์และตีความผลการทดลองที่ได้แล้ว การเตรียมต้นฉบับบทความผลงาน (Manuscript) เพื่อส่งไปตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการเป็นขั้นตอนสุดท้ายของการทำงานวิจัย ในขั้นนี้บทความที่จะเตรียมต้องมีทั้งเนื้อหาและรูปแบบเป็นไปตามคำชี้แนะการเขียนสำหรับผู้แต่ง (Instructions for authors) ซึ่งจะแตกต่างกันไปตามแต่ละวารสารวิชาการ

➤ ขอบเขตของงานวิจัย

2.6 ระบบที่จะศึกษา

- 2.6.1 C_{60} + แนพทาลิน
- 2.6.2 C_{60} + แอนทราซีน
- 2.6.3 C_{60} + โคโรนีน

2.7 สมบัติที่จะศึกษา

โดยการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลและโครงสร้างผลึกของสารเชิงซ้อนระหว่างเบนพธาลีน แอนทราซีน และโคโรนีน กับ C_{60} จะทำให้ทราบถึง

2.7.1 ปัจจัยที่ยึดเหนี่ยว C_{60} ผิดคล้องกับโพลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนผิวแบบราบ

2.7.2 ขนาด รูปร่าง และจำนวนวงเบนซีนของโพลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีอิทธิพลต่อการเกิดสารเชิงซ้อนกับ C_{60}

➤ อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

● อุปกรณ์ เครื่องมือ

- ไมโครปิเปต (micropipette) ขนาดปริมาตร 200-1000 ไมโครลิตร
- ทิปที่ใช้กับไมโครปิเปต (micropipette tip) ขนาดปริมาตร 200-1000 ไมโครลิตร
- หลอดเอกเพนเดอร์ฟ (Eppendorf tube) ขนาดปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร
- หลอดแก้วเล็กขนาดปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร
- เครื่องปั่น Vortex
- เครื่องชั่ง
- เครื่องแก้วทั่วไป เช่น บีกเกอร์ กระบอกตวง เป็นต้น
- กล้องจุลทรรศน์ (microscope)
- หลอดอะปิลลารี (capillary tube)
- เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สำหรับผลึกเดี่ยว (single crystal x-ray diffractometer)
- โปรแกรมเพื่อการประมวลผล
- เครื่องคอมพิวเตอร์แบบตั้งโต๊ะ (desktop personal computer)

● สารเคมี

- C_{60}
- เบนพธาลีน
- แอนทราซีน
- โคโรนีน
- ตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เอทานอล (ethanol), เฮกเซน (hexane), เมทานอล (methanol), เบนซีน (benzene), โทลูอีน (toluene), ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethylsulfoxide), 1,2-ไดคลอโรเบนซีน (1,2-dichlorobenzene)

2.8 สถานที่ทำวิจัย

2.8.1 สถานที่ทำการทดลอง: ห้องปฏิบัติการเคมีฟิสิกส์ ตึก Sci25

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.8.2 สถานที่ทำปฏิบัติการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: ศูนย์ปฏิบัติการรังสีเอกซ์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

(ร่วมมือกับดร. ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต)

2.8.3 สถานที่ทำการประมวลผลข้อมูล: ห้องทำงาน 1011 ตึก Sci25

โดยออนไลน์ไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์เวอร์คสเตชันของศูนย์ปฏิบัติการคอมพิวเตอร์ไทย-

ออสเตรียน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Glusker, J. P.; Lewis, M.; Rossi, M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*; VCH Publishers: New York, 1994.
- [2] McRee, D. E. *Practical Protein Crystallography*; Academic Press: San Diego, 1993.
- [3] Jones, C.; Mulloy, B.; Sanderson, M. R. *Crystallographic Methods and Protocols*; Humana Press: New Jersey, 1996.
- [4] *The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 12th Ed.; Budavari, S.; O'Neil, M. J.; Smith, A. Eds.; Whitehouse Station, New Jersey: Merck & Co., 1996.
- [5] Korobov, M. V.; Smith, A. L. in *Fullerenes. Chemistry, Physics, and Technology*, Kadish, K. M.; Ruoff, R. S. Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000, pp. 53–90.

บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

3.1 การตกผลึกและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ผู้วิจัยได้ใช้ความพยายามอย่างมากในการตกผลึก โดยได้ทดลองใช้ทั้งตัวทำละลายบริสุทธิ์ ตัวทำละลายผสม และตัวทำละลายกับไอออนโลหะ ผลึกที่ได้ถูกนำไปทดสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เพื่อหาหน่วยเซลล์พารามิเตอร์ แต่ไม่ได้ผลึกที่ต้องการ

(1) ตัวทำละลายบริสุทธิ์

สารละลายเนื้อเดียวที่เตรียมได้ในตอนเริ่มต้นจะมีสีม่วง (เมื่อใช้โทลูอินหรือเบนซีน) หรือสีม่วงอมน้ำตาล (เมื่อใช้ 1,2-ไดคลอโรเบนซีน) เมื่อตั้งทิ้งไว้ให้ตัวทำละลายระเหย สารละลายจะค่อย ๆ ลดระดับลง โดยได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.1 เมื่อนำผลึกไปทดสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ผลการตกผลึกเมื่อใช้ตัวทำละลายบริสุทธิ์

ระบบ	ตัวทำละลาย/ผลการตกผลึก
	โทลูอิน ครั้งที่ 1
C ₆₀ -แนพทาลิน	เมื่อสารละลายแห้ง มีของแข็งสีดำคล้ายผลึกเกิดขึ้น
C ₆₀ -แอนทราซีน	เมื่อสารละลายแห้ง มีของแข็งสีดำคล้ายผลึกเกิดขึ้น
C ₆₀ -โคโรนีน	เมื่อสารละลายแห้ง มีของแข็งสีดำคล้ายผลึกเกิดขึ้น
โทลูอิน ครั้งที่ 2	
C ₆₀ -แนพทาลิน	สารละลายมีสีคงเดิม มีของแข็งสีดำที่ผิวหลอดด้านข้างและด้านล่าง
C ₆₀ -แอนทราซีน	สารละลายเปลี่ยนเป็นสีขาว มีผลึกสีเหลืองเข้มทั้งรูปแท่งและรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนเกิดขึ้น พร้อมกับมีของแข็งสีดำเกาะที่ผิวหลอดด้านข้าง
C ₆₀ -โคโรนีน	สารละลายมีสีคงเดิม มีผลึกสีน้ำตาลรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนเกิดขึ้น พร้อมกับมีของแข็งสีดำเกาะที่ผิวหลอดด้านข้าง
เบนซีน	
C ₆₀ -แนพทาลิน	เมื่อสารละลายแห้ง มีกลุ่มตะกอนสีดำเกิดขึ้น
C ₆₀ -แอนทราซีน	เมื่อสารละลายแห้ง มีกลุ่มตะกอนสีดำเกิดขึ้น
C ₆₀ -โคโรนีน	สารละลายมีสีคงเดิม มีผลึกหรือตะกอนรูปร่างไม่แน่นอนสีดำเกิดขึ้น

ตารางที่ 3.1 (ต่อ)

ชื่อสาร	ตัวโมเลกุล ผลการทดลอง
	1.2-ไดคลอโรเบนซีน
C ₆ H ₄ Cl ₂ (สารละลาย)	ที่ผ่านหลอดค้ำในบีมของรังสีอัลตราไวโอเล็ต ที่ด้านล่างของหลอดมีตะกอนสีน้ำตาลตกอยู่ในสารละลายสีน้ำตาลเข้ม
C ₆ H ₄ Cl ₂ (ของแข็ง)	ที่ผ่านหลอดค้ำในบีมของรังสีอัลตราไวโอเล็ต จำนวนมากจะตกอยู่ที่ด้านล่างของหลอดมีตะกอนสีน้ำตาลตกอยู่ในสารละลายสีน้ำตาลเข้ม
C ₆ H ₄ Cl ₂ (ของแข็ง)	เมื่อผ่านหลอดค้ำในบีมของรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ผ่านสีน้ำตาลค้ำเข้ม ที่ด้านล่างของหลอดมีตะกอนสีน้ำตาลตกอยู่ในสารละลายสีน้ำตาลเข้ม

ตารางที่ 3.2 ผลการวิจัยของรังสีเอกซ์ของผลึกที่ได้จากตัวโมเลกุลสารบริสุทธิ์

ชื่อสาร	ตัวโมเลกุล ผลการวิจัย ผลการทดลอง
	โทลูอีนครั้งที่ 1
C ₇ H ₈ (ของแข็ง)	ของแข็งที่ได้นี้เป็นผลึกสีขาว มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลึกของ C ₇ H ₈ ที่ได้นี้มีค่ามุมของ $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของ C ₇ H ₈ ที่สาร [1]
C ₇ H ₈ (ของแข็ง)	ของแข็งที่ได้นี้เป็นผลึก มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลึกของ C ₇ H ₈ ที่ได้นี้มีค่ามุมของ $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของ C ₇ H ₈ ที่สาร [1]
C ₇ H ₈ (ของแข็ง)	ของแข็งที่ได้นี้เป็นผลึก มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลึกของ C ₇ H ₈ ที่ได้นี้มีค่ามุมของ $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของ C ₇ H ₈ ที่สาร [1]
	โทลูอีนครั้งที่ 2
C ₇ H ₈ (ของแข็ง)	ผลึกที่ได้นี้เป็นผลึกสีขาว มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลึกของ C ₇ H ₈ ที่ได้นี้มีค่ามุมของ $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของ C ₇ H ₈ ที่สาร [1] ผลึกที่ได้นี้มีค่ามุมของ $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของ C ₇ H ₈ ที่สาร [1]
C ₇ H ₈ (ของแข็ง)	ผลึกที่ได้นี้เป็นผลึกสีขาว มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับผลึกของ C ₇ H ₈ ที่ได้นี้มีค่ามุมของ $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของ C ₇ H ₈ ที่สาร [1] ผลึกที่ได้นี้มีค่ามุมของ $\alpha = 85^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของ C ₇ H ₈ ที่สาร [1]

ตารางที่ 3.2 (ต่อ)

ระบบ	ตัวทำละลาย/ผลการดักผลึก
	โทลูอินครั้งที่ 2
C_{60} -โคโรนีน	ผลึกสี่เหลี่ยมมีศูนย์กลางพาราเมเตอร์ $a = 10.095 \text{ \AA}$, $b = 4.698 \text{ \AA}$, $c = 15.651 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 106.02^\circ$ เป็นผลึกของโคโรนีนอิสระ [6-8]
	ของแข็งสี่เหลี่ยมมีศูนย์กลางพาราเมเตอร์ $a = 14.169 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ เป็นผลึกของ C_{60} อิสระ [1] ไม่ใช่สารเชิงซ้อน
	1,2-ไดคลอโรเบนซีน
C_{60} -เบนทราซีน	ของแข็งสี่เหลี่ยมมีความเป็นผลึกไม่สมบูรณ์เพราะให้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ไม่ดี
C_{60} -แอนทราซีน	ผลึกรูปเข็มมีขนาดเล็กมากและคุณภาพไม่ดี
C_{60} -โคโรนีน	ผลึกรูปแท่งสี่เหลี่ยมเป็นผลึกของโคโรนีนอิสระ [6-8]

ผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 3.1 และ 3.2 แสดงให้เห็นว่า

- 1) ในตัวทำละลายโทลูอินครั้งที่ 1 สำหรับระบบ C_{60} -เบนทราซีน การที่ของแข็งสี่เหลี่ยมเป็นผลึกของ C_{60} อิสระไม่ใช่เป็นผลึกของสารเชิงซ้อน C_{60} -เบนทราซีนที่ต้องการ อาจจะเนื่องมาจากสารที่เบนทราซีนถูกทำให้ละลายออกไปจากผลึกในระหว่างการล้างผลึกที่ดีอยู่บนผิวด้านข้างของหลอดทดลองด้วยเอทานอลเพื่อเตรียมผลึกไปใช้สำหรับกระบวนการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ส่วนของแข็งสี่เหลี่ยมจากระบบ C_{60} -แอนทราซีน และ C_{60} -โคโรนีน ได้เติมน้ำมันพาราฟินลงไปเพื่อหล่อหุ้มหลอดที่มีของแข็งหุ้มอยู่ โดยจากการทดสอบพบว่าของแข็งไม่เป็นผลึกเนื่องจากไม่แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
- 2) ในตัวทำละลายโทลูอินครั้งที่ 2 แม้ว่าจะได้พยายามค้นหาคำตอบโครงสร้างของข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ C_{60} -เบนทราซีน ทั้งวิธี direct methods และ molecular replacement แต่ไม่เป็นผลสำเร็จ ทั้งนี้เป็นเพราะข้อมูลที่ได้ไม่ดีพอ คือ มีจำนวน strong reflections แค่ 25% จากจำนวนทั้งหมด 4003 reflections ที่สำคัญจำนวน reflections ที่อยู่ในช่วงที่มี resolution สูงกว่า $1.0 \text{ \AA}$ มีแค่ 13% เท่านั้น ส่วนระบบของ C_{60} -แอนทราซีน หรือ C_{60} -โคโรนีน พบว่าผลึกสี่เหลี่ยมเกิดขึ้นที่ด้านล่างเป็นแอนทราซีนอิสระหรือโคโรนีนอิสระ ส่วนผลึกสี่เหลี่ยมที่เกิดขึ้นที่ด้านข้างหลอดเป็นผลึกของ C_{60} อิสระ แสดงให้เห็นว่าโมเลกุล C_{60} มีแนวโน้มที่จะตกผลึกแยกจากสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน
- 3) ในตัวทำละลายเบนซีน พบว่าให้ผลึกที่ไม่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับในโทลูอิน
- 4) ในตัวทำละลาย 1,2-ไดคลอโรเบนซีน โดยรวมแล้วให้ผลึกที่มีคุณภาพดีน้อยกว่าในโทลูอิน

(2) ตัวทำละลายผสม

เมื่อใช้ตัวทำละลายผสมโทลูอิน-คลอโรฟอร์ม โทลูอิน-ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ และ 1,2-ไดคลอโรเบนซีน-เฮกเซน ในตอนเริ่มต้นได้สารละลายใสสีม่วง เมื่อเวลาผ่านไปได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.3 และผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.3 ผลการตกผลึกเมื่อใช้ตัวทำละลายผสม

ระบบ	ตัวทำละลาย/ผลการตกผลึก
	โทลูอิน-คลอโรฟอร์ม
C ₆₀ -แนพธาลีน	ที่ผิวหลอดด้านในมีของแข็งสีดำเกิดขึ้น ที่ด้านล่างของหลอดมีผลึกรูปแท่ง 2-3 ผลึก พร้อมกับตะกอนสีน้ำตาลอยู่ในสารละลายสีน้ำตาลเข้ม
C ₆₀ -แอนทราซีน	ที่ผิวหลอดด้านในมีผลึกรูปเข็มสีเหลืองน้ำตาลจำนวนมากเกาะอยู่ ที่ด้านล่างของหลอดมีตะกอนสีน้ำตาลอยู่ในสารละลายสีน้ำตาลเข้ม
	โทลูอิน-ไดเมทิลซัลฟอกไซด์
C ₆₀ -แอนทราซีน	มีผลึกรูปเข็มสีเหลืองน้ำตาลเกิดขึ้น
C ₆₀ -โคโรนีน	มีผลึกรูปเข็มสีเหลืองน้ำตาลเกิดขึ้น
	1,2-ไดคลอโรเบนซีน-เฮกเซน
C ₆₀ -แนพธาลีน	ที่ผิวหลอดด้านในมีของแข็งสีดำเกิดขึ้น ที่ด้านล่างของหลอดมีผลึกรูปแผ่น พร้อมมีตะกอนสีน้ำตาลอยู่ในสารละลายสีน้ำตาลเข้ม

ตารางที่ 3.4 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกที่ได้จากตัวทำละลายผสม

ระบบ	ตัวทำละลาย/ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
	โทลูอิน-คลอโรฟอร์ม
C ₆₀ -แนพธาลีน	ของแข็งสีดำไม่เป็นผลึก ส่วนผลึกรูปแท่งมีคุณภาพไม่ดี
C ₆₀ -แอนทราซีน	ผลึกรูปเข็มมีคุณภาพไม่ดี
	โทลูอิน-ไดเมทิลซัลฟอกไซด์
C ₆₀ -แอนทราซีน	ผลึกรูปเข็มมีคุณภาพไม่ดี
C ₆₀ -โคโรนีน	ผลึกรูปเข็มมีคุณภาพไม่ดี
	1,2-ไดคลอโรเบนซีน-เฮกเซน
C ₆₀ -แนพธาลีน	ผลึกรูปเข็มมีคุณภาพไม่ดี

ผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 3.3 และ 3.4 แสดงให้เห็นว่า

- 1) ตัวทำละลายผสมให้ผลึกที่มีคุณภาพไม่ดี ผลึกสีเหลืองน้ำตาลที่ได้มักจะเกิดปะปนกับตะกอนสีน้ำตาลเสมอ ผลึกที่มีคุณภาพไม่ดีสามารถสังเกตได้จากการรูปแบบความเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (diffraction pattern) ที่มี reflection ซึ่งแทนด้วยรูปร่างของจุด (spot) ที่ไม่เป็นวงกลม และ peak profile ของ reflection นั้น ๆ ที่มีลักษณะของยอดเป็นภูเขาหลายลูกซ้อนกัน แสดงว่าการจัดเรียงโมเลกุลภายในผลึกไม่เป็นระเบียบ หรือมีความบกพร่อง เช่น แคร็กภายใน หรือเป็น twinning
- 2) การที่สารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนไม่ตกผลึกร่วมกับโมเลกุล C_{60} อาจจะเนื่องมาจากการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันน้อย เพราะพื้นผิวสัมผัสระหว่าง C_{60} สัมผัสกับกับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนผิวแบนราบมีน้อยเกินไป ทำให้มีอันตรกิริยา π - π เกิดขึ้นน้อย จนเป็นผลให้โมเลกุลยึดเหนี่ยวกันอย่างอ่อนมากจนไม่รวมตัวกันเป็นสารเชิงซ้อนในสภาพของแข็ง

(3) ตัวทำละลายโทลูอีน-ไอออนโนล

ผลการทดลองที่ผ่านมาชี้ให้เห็นว่า C_{60} มีแนวโน้มจะตกผลึกแยกจากเนฟทาลีน แอนทราซีน หรือไอโรนีน ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นระหว่าง C_{60} ที่มีผิวโค้งกับเนฟทาลีน แอนทราซีน หรือไอโรนีนที่มีผิวแบนราบมีน้อย เพราะพื้นผิวที่โมเลกุลสัมผัสกันมีน้อย จึงทำให้เกิดอันตรกิริยา π - π ระหว่างกันน้อย และไม่รวมตัวกันเป็นสารเชิงซ้อนในสภาพของแข็ง การแก้ไขปัญหานี้ น่าจะใช้ตัวกลางที่จะช่วยยึด C_{60} กับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ไว้ ตัวกลางที่ได้ทดลองใช้คือ ไอออนโนบอรัล (Co^{+}) โดยอันตรกิริยาที่แข็งแรงขึ้น คือ ion- π น่าจะช่วยทำให้เกิดสารเชิงซ้อนขึ้นได้ อีกตัวกลางหนึ่งเป็นเฟอร์โรซีน (Ferrocene, $Fe(C_5H_5)_2$) โดยพบว่าเฟอร์โรซีนสามารถเกิดสารเชิงซ้อนได้ในรูปผลึกทั้งกับ C_{60} [9] และกับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น ไพรีน (Pyrene, $C_{16}H_{10}$) [10]

ในการทดลองตกผลึก $Co(NO_3)_2$ ได้ถูกนำมาผสมลงไปในสารละลายของ C_{60} -อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน อุณหภูมิที่ $60^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้สารละลาย 2 ชั้น ชั้นบนเป็น C_{60} ที่ละลายในโทลูอีน ชั้นล่างเป็นสารละลายของ $Co(NO_3)_2$ ส่วนในการพ่นของเฟอร์โรซีนนั้น ก็ทำในทำนองเดียวกัน เนื่องจากเฟอร์โรซีนละลายในโทลูอีนได้เป็นอย่างดี โดยจะได้สารละลายเนื้อเดียวสีม่วงอมส้ม เมื่อตั้งสารละลายทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ ได้ผลการตกผลึกแสดงในตารางที่ 3.5 และผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.5 ผลการตกผลึกเมื่อใช้ตัวทำละลายโทลูอิน-ไอออนโลหะ

ระบบ	ตัวทำละลาย-ไอออนโลหะ/ผลการตกผลึก
	เฟอร์โรซีน
C ₆₀ -แนพทาลิน	ผลึกสีดำที่ผิวด้านข้างและด้านล่างของหลอด
C ₆₀ -แอนทราซีน	ผลึกสีเหลืองที่ผิวด้านข้างและด้านล่างของหลอด
C ₆₀ -โคโรนิน	ผลึกสีดำที่ผิวด้านข้างและด้านล่างของหลอด
	โคบอลต์ไนเตรด
C ₆₀ -แนพทาลิน	มีเฉพาะตะกอนสีดำเกิดขึ้น
C ₆₀ -แอนทราซีน	มีเฉพาะตะกอนสีดำเกิดขึ้น
C ₆₀ -โคโรนิน	มีเฉพาะตะกอนสีดำเกิดขึ้น

ตารางที่ 3.6 ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่อใช้ตัวทำละลายโทลูอิน-ไอออนโลหะ

ระบบ	ตัวทำละลาย-ไอออนโลหะ/ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
	เฟอร์โรซีน
C ₆₀ -แนพทาลิน	ยูนิตเซลล์พารามิเตอร์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าเป็นผลึกของสารเชิงซ้อนระหว่าง C ₆₀ กับ ferrocene [9]
C ₆₀ -แอนทราซีน	ผลึกเป็น Monoclinic ที่มียูนิตเซลล์พารามิเตอร์เป็น $a = 11.36 \text{ \AA}$, $b = 5.82 \text{ \AA}$, $c = 15.92 \text{ \AA}$, $\beta = 108.4^\circ$ ซึ่งเป็นโครงสร้างใหม่ แต่ผลึกไม่ดีพอ จึงไม่ได้เก็บข้อมูลต่อไป
C ₆₀ -โคโรนิน	ผลึกเป็น Triclinic $a = 10.064 \text{ \AA}$, $b = 10.534 \text{ \AA}$, $c = 11.313 \text{ \AA}$, $\alpha = 95.24^\circ$, $\beta = 90.56^\circ$, $\gamma = 118.37^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของสารเชิงซ้อน C ₆₀ -ferrocene [9]
	โคบอลต์ไนเตรด
C ₆₀ -แนพทาลิน	ไม่ได้ทำการทดลองเพราะไม่ได้ผลึก
C ₆₀ -แอนทราซีน	ไม่ได้ทำการทดลองเพราะไม่ได้ผลึก
C ₆₀ -โคโรนิน	ไม่ได้ทำการทดลองเพราะไม่ได้ผลึก

นอกจากนี้ได้มีการทดลองตกผลึกซ้ำกับเฟอร์โรซีนในตัวทำละลายโทลูอิน ปรากฏว่าได้ผลใกล้เคียงกับที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.6 คือนอกจากจะได้ผลึกรูปแผ่นสีดำแล้วยังได้ผลึกรูปแท่งสีเหลืองน้ำตาล โดยจากการตรวจสอบยูนิตเซลล์พารามิเตอร์พบว่าผลึกเป็น Monoclinic $a = 5.939 \text{ \AA}$, $b = 7.610 \text{ \AA}$, $c = 9.046 \text{ \AA}$, $\beta = 93.14^\circ$ ซึ่งเป็นผลึกของเฟอร์โรซีนอิสระที่ได้มีผู้รายงานไปแล้ว [11]

ผลการทดลองในตารางที่ 3.5 และ 3.6 แสดงให้เห็นว่า

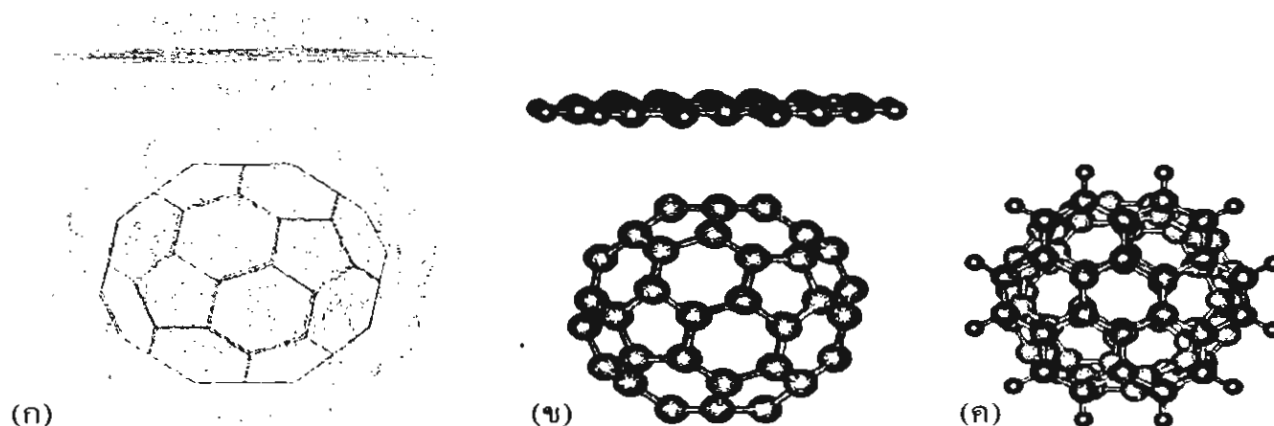
- 1) ไม่ว่าอย่างไร แนพทาซีน แอนทราซีน หรือ โคโรนีน ก็ไม่ยอมตกผลึกร่วมกับ C_{60} เหมือนกับผลการทดลองในหลาย ๆ ครั้งที่ผ่านมา
- 2) C_{60} ตกผลึกได้ดีกับเฟอร์โรซีนเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่มีระบบผลึกแบบ Triclinic สอดคล้องกับผลการทดลองที่มีผู้รายงานโครงสร้างผลึกนี้ไปแล้ว [9]
- 3) ผลึกสีเหลืองน้ำตาลที่คาดว่าอาจจะเป็นของสารเชิงซ้อนระหว่างเฟอร์โรซีนกับสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน แต่ผลการตรวจสอบยูนิตเซลล์แสดงให้เห็นว่าเป็นผลึกของเฟอร์โรซีนอิสระที่ได้มีผู้รายงานไปแล้ว [11]

เอกสารอ้างอิง

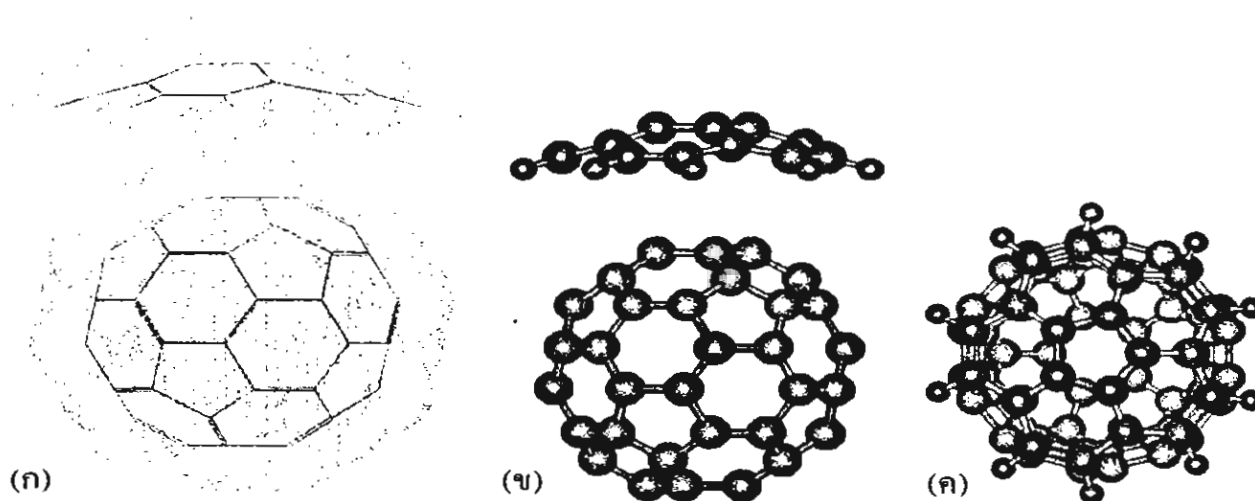
- [1] Liu, S.; Lu, Y. J.; Kappes, M. M.; Ibers J. A. *Science* **1991**, *254*, 408–410.
- [2] Ehrenberg, M. *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 177–182.
- [3] Choi, C. S.; Marinkas, P. L. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2491–2493.
- [4] Abboud, K. A.; Simonsen, S. H.; Roberts, R. M. *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 2494–2496.
- [5] Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K. **2000**, *private communication*.
- [6] Robertson, J. M.; White, J. G. *J. Chem. Soc.* **1945**, 607.
- [7] Fawcett, J. K.; Trotter, J. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1965**, *289*, 366.
- [8] Krygowski, T. M.; Cyranski, M.; Ciesielski, A.; Swirska, B.; Leszczynski, P. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 1135–1141.
- [9] Crane, J. D.; Hitchcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Chem. Commun.* **1992**, 1764–1765.
- [10] Atencio, R.; Domasevitch, K. V.; Zaworotko, M. J. *Crystal Engineering* **2000**, *3*, 63–69.
- [11] Dunitz, J. D.; Orgel, L. E.; Rich, A. *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 373–375.

บทที่ 4 ข้อสรุป

- 1) ได้มีความพยายามอย่างยิ่งในการทดลองตกผลึกสารเชิงซ้อนระหว่าง C_{60} กับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (แนพทาลีน แอนทราซีน และโคโรนีน) โดยใช้ตัวทำละลายต่าง ๆ กัน ไม่ว่าจะเป็น (1) ตัวทำละลายบริสุทธิ์เบนซีน โทลูอิน หรือ 1,2-ไดคลอโรเบนซีน (2) ตัวทำละลายผสมโทลูอิน-คลอโรฟอร์ม หรือ 1,2-ไดคลอโรเบนซีน-เฮกเซน (3) โทลูอิน-ไอออนโลหะ แม้ว่าโดยส่วนใหญ่แล้วได้ผลึกที่มีคุณภาพดีบ้าง ไม่ดีบ้าง แต่การทดสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าผลึกที่ได้นั้นไม่ใช่สารเชิงซ้อนที่ต้องการ
- 2) จากการพิจารณาโครงสร้างของ C_{60} ที่มีผิวโค้ง กับแนพทาลีน แอนทราซีน และโคโรนีนที่มีผิวแบนราบ อันตรกิริยา π - π ที่จะเกิดขึ้นส่วนใหญ่น่าจะเกิดจากพื้นผิวสัมผัสของวงหกเหลี่ยมไซโคลเฮกซะไตรีน (cyclohexatriene) ของ C_{60} 1 วง กับวงเบนซีน 1 วงของแนพทาลีน แอนทราซีน หรือโคโรนีน (ที่มีจำนวนวงเบนซีนอยู่ 2 3 หรือ 7 ตามลำดับ) ซึ่งจะเห็นว่าพื้นผิวสัมผัสที่เกิดขึ้นนั้นมีน้อย ตรงกันข้ามพื้นผิวสัมผัสระหว่างโมเลกุลของแนพทาลีน แอนทราซีน หรือโคโรนีนเองมีมากกว่า เหตุผลเหล่านี้น่าจะเป็นคำอธิบายว่าทำไมแนพทาลีน แอนทราซีน และโคโรนีนจึงไม่ยอมตกผลึกร่วมกับ C_{60} แต่ชอบที่จะตกผลึกแยกออกจากกันโดยสังเกตได้จากผลึกที่ได้ซึ่งเป็นของแนพทาลีน แอนทราซีน โคโรนีนหรือ C_{60} อิสระ
- 3) โครงสร้างของสารเชิงซ้อน C_{60} -โคโรนีน (รูปที่ 4.1) ที่คาดว่าน่าจะเกิดขึ้นเปรียบเทียบกับโครงสร้างของ C_{60} -โครันลูติน (รูปที่ 4.2) เห็นได้อย่างชัดเจนว่าผิวสัมผัสระหว่างโมเลกุลของ C_{60} -โครันลูตินมีมากกว่าของ C_{60} -โคโรนีนทำให้เกิดอันตรกิริยา π - π มากกว่าจึงเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่เสถียร และตกผลึกได้ ในขณะที่ C_{60} และโคโรนีนเกิดอันตรกิริยาต่อกันน้อยจึงไม่ตกผลึก
- 4) แม้จะไม่ได้ผลสำเร็จตามที่เสนอไว้ แต่ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าอาจจะเป็นไปไม่ได้ที่จะตกผลึกสารเชิงซ้อนระหว่าง C_{60} กับแนพทาลีน แอนทราซีน หรือโคโรนีน เนื่องจากอันตรกิริยาอย่างอ่อนที่เกิดขึ้นไม่เพียงพอที่จะยึดเหนี่ยวโมเลกุลเหล่านี้ที่มีลักษณะพื้นผิวต่างกันให้เป็นโครงสร้างสารเชิงซ้อนได้ พร้อมกับยืนยันด้วยว่าความสอดคล้องกันเชิงพื้นผิวแสดงบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในระบบของอันตรกิริยาอย่างอ่อนนี้ ดังจะเห็นได้จากโครันลูตินที่มีผิวว่าสามารถตกผลึกร่วมกับทั้ง C_{60} และ C_{70} ได้



รูปที่ 4.1 แบบจำลองโมเลกุลของสารเชิงซ้อน C_{60} -โคโรนีน (ก) แสดงพื้นผิววันเดอร์วาลส์ที่โมเลกุลองค์ประกอบสัมผัสกันที่ระยะ 3.5 Å (ข) และ (ค) แสดงด้วย ball-and-stick เมื่อมองทางด้านข้างและด้านบน ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 แบบจำลองโมเลกุลของสารเชิงซ้อน C_{60} -โครินนูลีน (ก) แสดงพื้นผิววันเดอร์วาลส์ที่โมเลกุลองค์ประกอบสัมผัสกันที่ระยะ 3.5 Å (ข) และ (ค) แสดงด้วย ball-and-stick เมื่อมองทางด้านข้างและด้านบน ตามลำดับ

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

- ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. Aree, T.; Chaichit, N. "Crystal Structure of β -Cyclodextrin–Benzoic Acid Inclusion Complex" *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 439–446.
2. Aree, T.; Schulz, B.; Reck, G. "Crystal Structures of β -Cyclodextrin Complexes with Formic Acid and Acetic Acid" *J. Inclu. Phenom. Macro. Chem.*, **2003**, submitted for publication.

ภาคผนวก

- Reprint ของงานวิจัยเรื่อง "Crystal Structure of β -Cyclodextrin–Benzoic Acid Inclusion Complex" ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ *Carbohydrate Research*, 2003, 338, 439–446.
- Manuscript ของงานวิจัยเรื่อง " Crystal Structures of β -Cyclodextrin Complexes with Formic Acid and Acetic Acid" ซึ่งส่งไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*

Crystal structure of β -cyclodextrin–benzoic acid inclusion complex

Thammarat Aree,^{a,*} Narongsak Chaichit^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

^bDepartment of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Rangsit, Pathum Thani 12121, Thailand

Received 20 August 2002; accepted 27 October 2002

Abstract

The inclusion complex of β -cyclodextrin (β -CD) with benzoic acid (BA) has been characterized crystallographically. Two β -CDs crystallize with two BAs, 0.7 ethanol and 20.65 water molecules [$2(C_6H_{10}O_5) \cdot 2(C_7H_6O_2) \cdot 0.7(C_2H_6O) \cdot 20.65H_2O$] in the triclinic space group $P1$ with unit cell constants: $a = 15.210(1)$, $b = 15.678(1)$, $c = 15.687(1)$ Å, $\alpha = 89.13(1)$, $\beta = 74.64(1)$, $\gamma = 76.40(1)^\circ$. Anisotropic refinement of 1840 atomic parameters against 16,201 X-ray diffraction data converged at $R = 0.078$. In the crystal lattice, β -CD forms dimers stabilized by direct $O-2(m)_1 \cdots O-3(m)_1$, $O-2(n)_2 \cdots O-3(n)_2$ hydrogen bonds (intradimer) and by direct $O-6(m)_1 \cdots O-6(n)_2$ hydrogen bonds with one or two bridging water molecules joined in between (interdimer). These dimers are stacked like coins in a roll constructing endless channels where the guest molecules are included. The BA molecules intrude with their COOH groups at the β -CD O-6-sides and are maintained in positions by hydrogen bonding to the surrounding C–H groups and water molecules. Water molecules (20.65) are distributed over 30 positions in the interstices between β -CD molecules, except the water sites W-1, W-2 that are located in the channel of the β -CD dimer. Water site W-2 is hydrogen bonded to the disordered ethanol molecule (occupancy 0.7). © 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: β -Cyclodextrin; Benzoic acid inclusion complexes; Crystal structures; X-ray analysis; Hydrogen bond

1. Introduction

Cyclodextrin (β -CD) is a macrocyclic oligosaccharide consisting of seven D-glucose units linked by α -(1→4) glycosidic bonds.¹ It has the shape of a truncated cone and is amphiphilic with apolar cavity coated by C–H groups and O-4, O-5 atoms, and hydrophilic rims with O-6–H groups on the narrower side, and O-2–H, O-3–H groups on the wider side (Fig. 1).

CDs are well known for their ability to form inclusion complexes² with various types of guest molecules fitting partially or completely into the host CD cavity as shown by crystallographic results.³ Such beneficial property of CDs has been applied in many industries, e.g., foods, pharmaceuticals, agriculture.⁴ However, inclusion geometry and stoichiometry of the complexes are different from guest to guest. Therefore, a general direction for predicting the authentic CD inclusion complexes is not accessible.

Benzoic acid (BA) has been proven to form inclusion complexes with both α -CD and β -CD.^{5–8} Various techniques have been employed to investigate the complexes, e.g., in solution by NMR,⁵ by potentiometric titration,⁶ in the gas phase by FAB mass spectroscopy,⁷ by theoretical calculations.⁸ The results predicted that the host–guest stoichiometry is 1:1, the BA aromatic

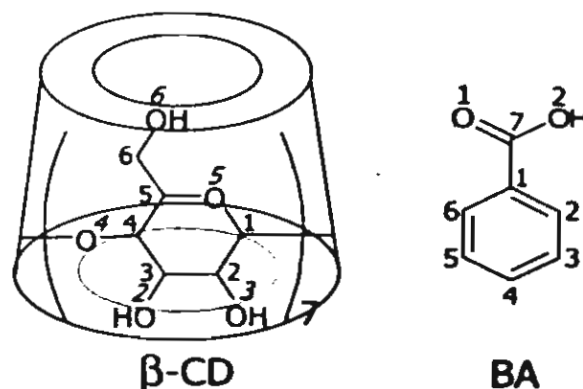


Fig. 1. Chemical structures and atomic numbering of β -CD and BA.

* Corresponding author. Tel.: +66-2-2187584; fax: +66-2-2541309

E-mail address: mam@atc.atccu.chula.ac.th (T. Aree).