

3. ผลและการอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการศึกษาโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ดังนั้นผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนจะต้องเป็นผลึกเดี่ยว นั่นคือผลึกจะต้องมีโครงสร้างภายในของโมเลกุลที่จัดตัวอย่างเป็นระเบียบ สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ และ $\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ได้มีการปรับสภาวะในการตกผลึก ได้แก่ สัดส่วนโมลระหว่างโลหะ : ลิแกนด์ (1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5 และ 1 : 3) ชนิดของตัวทำละลาย (อะซีโตน เมทานอล และอะซีโตนไนไตรล์) อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (60, 65, 70, 75, 80, 85 และ 90 °C) เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (2, 3, 4, 5, 6 และ 7 ชั่วโมง) โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิด แสดงในตารางที่ 3.1

สำหรับสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการละลายในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สรุปลักษณะที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกิริยา

สารประกอบเชิงซ้อน (สูตรทางเคมี)	อัตราส่วน โลหะ:ลิแกนด์	ตัวทำละลาย	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
$[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1 : 2.5	เมทานอล	85	2
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$	1 : 2	อะซีโตน	80	2
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	1 : 2	อะซีโตน	70	2

ตารางที่ 3.2 สมบัติทางกายภาพของลิแกนด์ bimztH₂ และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ (สูตรทางเคมี)	สมบัติทางกายภาพ		
	ลักษณะผลึก	สี	จุดหลอมเหลว (°C)
bimztH ₂	เป็นเกล็ด	เหลือง	300-304
[Cu ₄ (bimztH ₂) ₁₀]Cl ₄ ·10H ₂ O	รูปเกล็ด	เขียว	255-260
[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]	รูปเข็ม	ไม่มีสี	245-250
[Cu(bimztH ₂) ₂ I]·CH ₃ COCH ₃	รูปเข็ม	ไม่มีสี	240-245

ตารางที่ 3.3 แสดงความสามารถในการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

ตัวทำละลาย	สารประกอบเชิงซ้อน		
	[Cu ₄ (bimztH ₂) ₁₀]Cl ₄ ·10H ₂ O	[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]	[Cu(bimztH ₂) ₂ I] ·CH ₃ COCH ₃
Hexane	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Toluene	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Diethyl ether	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Dichloromethane	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Tetrahydrofuran	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย
		(สารละลายมีสีเหลือง)	(สารละลายมีสีเหลือง)
Chloroform	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Ethyl acetate	ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
	(สารละลายมีสีเขียว)		
Acetone	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย
		(สารละลายมีสีเหลือง)	(สารละลายมีสีเหลือง)
Ethanol	ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
	(สารละลายมีสีเขียว)		
Acetonitrile	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Methanol	ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
	(สารละลายมีสีเขียว)		

ตารางที่ 3.3 (ต่อ)

ตัวทำละลาย	สารประกอบเชิงซ้อน		
	$[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$	$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$
Dimethylsulfoxide	ละลาย (สารละลายมีสีเขียว)	ละลาย (สารละลายมีสีเหลือง)	ละลาย (สารละลายมีสีเหลือง)
Water	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย

จากข้อมูลการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนพบว่ามีความสอดคล้องกับโครงสร้างที่ได้ โดยที่สารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ เป็นแบบ ionic complex ซึ่งละลายได้ดีในตัวทำละลายมีขั้ว ซึ่งตรงกันข้ามกับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ และ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบ neutral complex

3.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

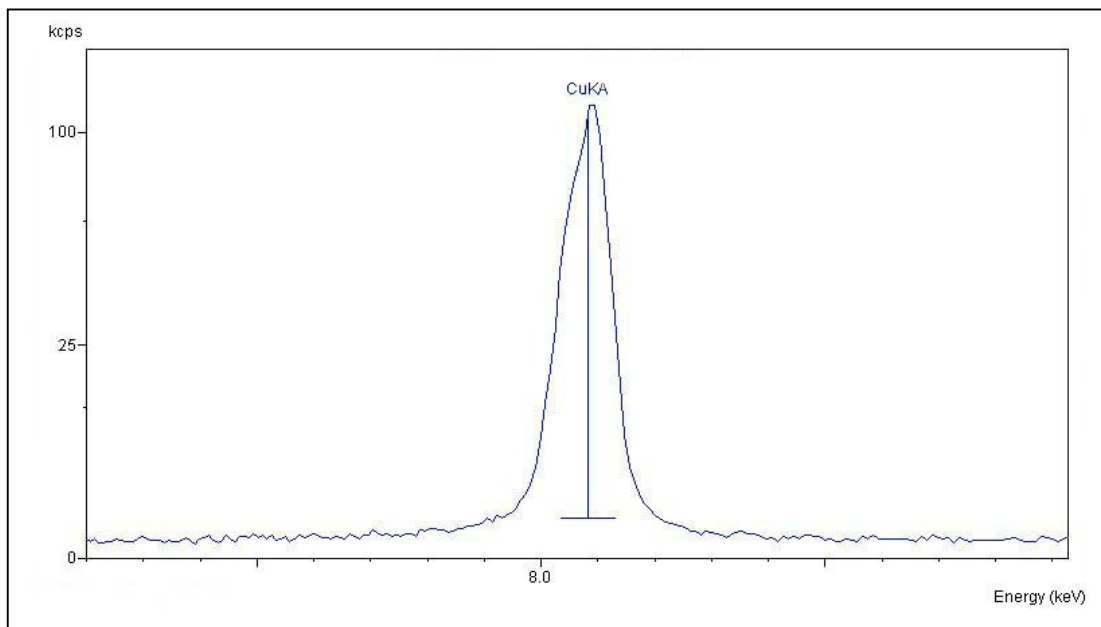
จากการหาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ ในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้พบว่ามีความใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการคำนวณจากสูตรโมเลกุล ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์
ในสารประกอบเชิงซ้อน

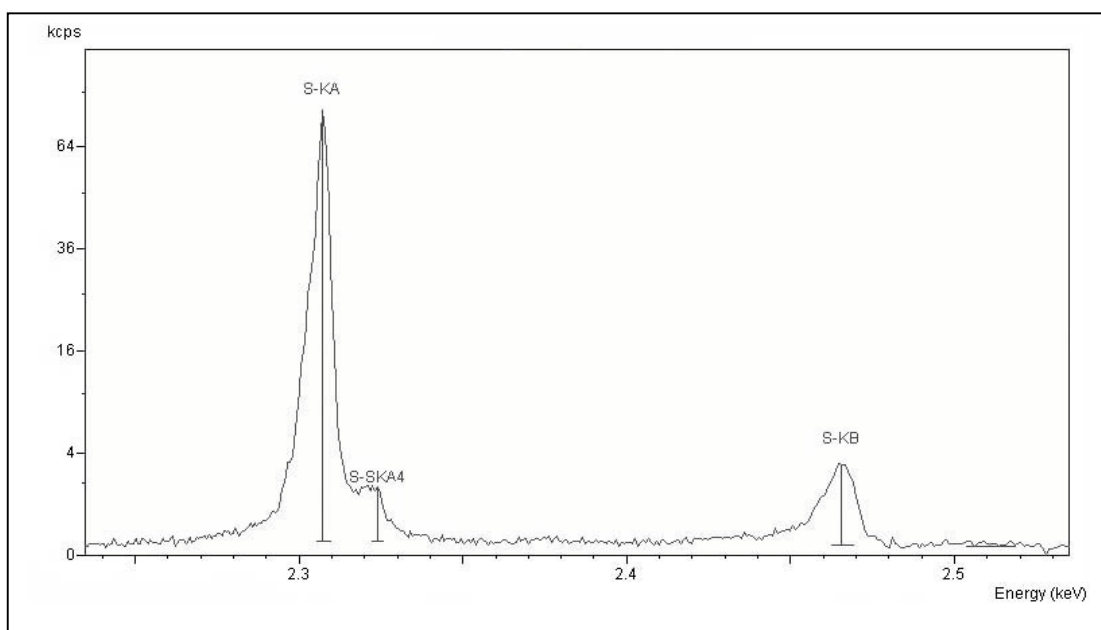
สารประกอบเชิงซ้อน (สูตรทางเคมี)	%C พบ (คำนวณ)	%H พบ (คำนวณ)	%N พบ (คำนวณ)	%S พบ (คำนวณ)
$[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	38.12 (40.45)	3.96 (3.88)	12.34 (13.48)	14.78 (15.43)
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$	38.32 (37.86)	2.78 (2.73)	12.17 (12.62)	14.71 (14.45)
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	34.07 (34.26)	2.43 (2.46)	11.41 (11.45)	13.07 (13.07)

3.3 การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF

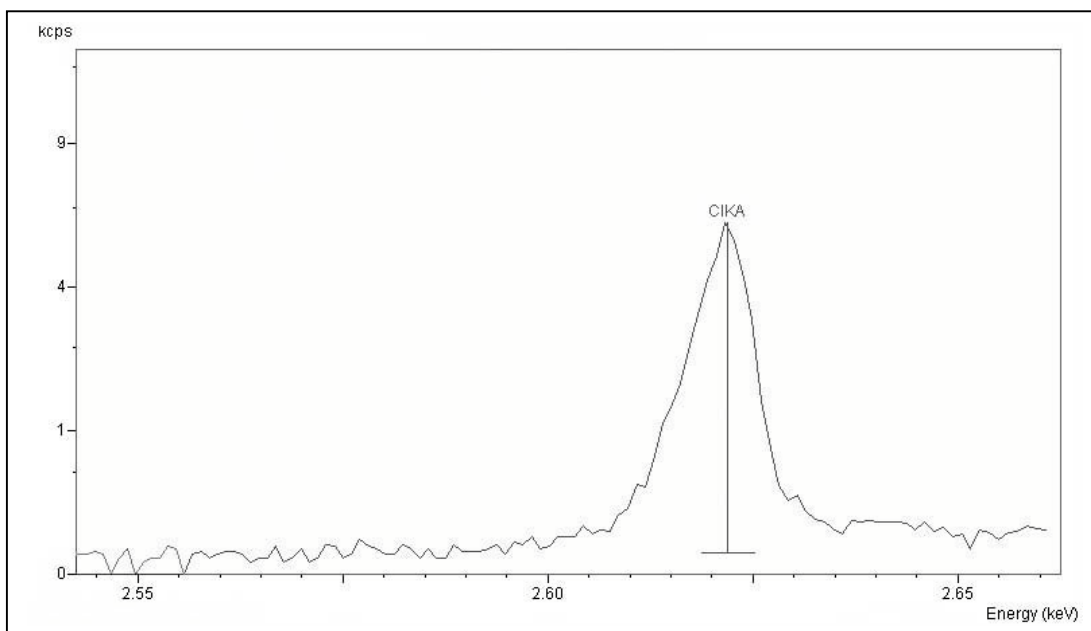
XRF สเปกตรัมของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อน แสดงในรูปที่ 3.1 - 3.9



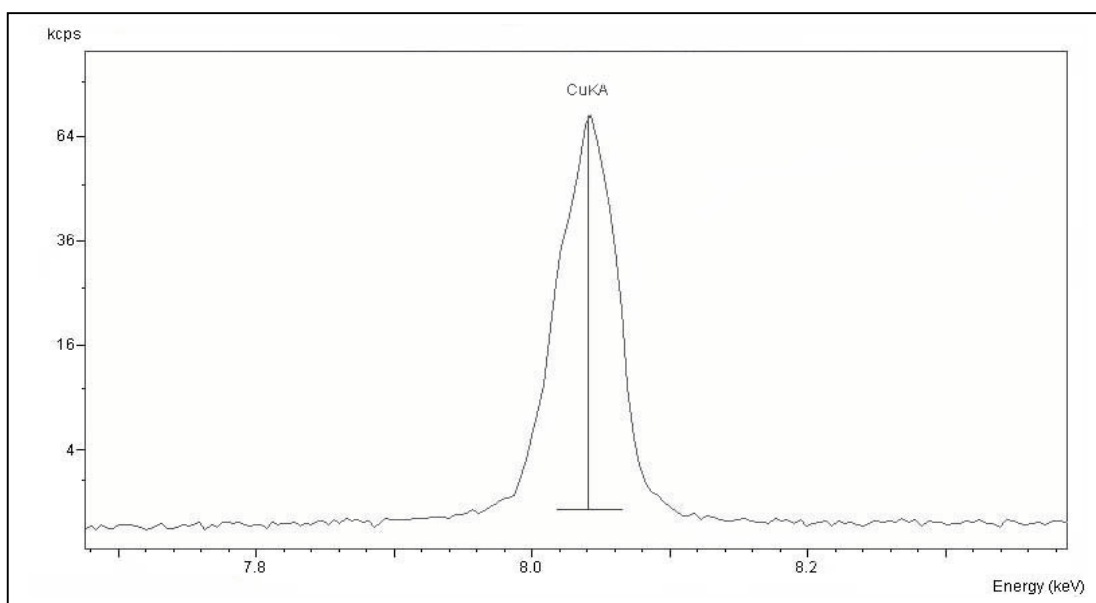
รูปที่ 3.1 XRF สเปกตรัมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



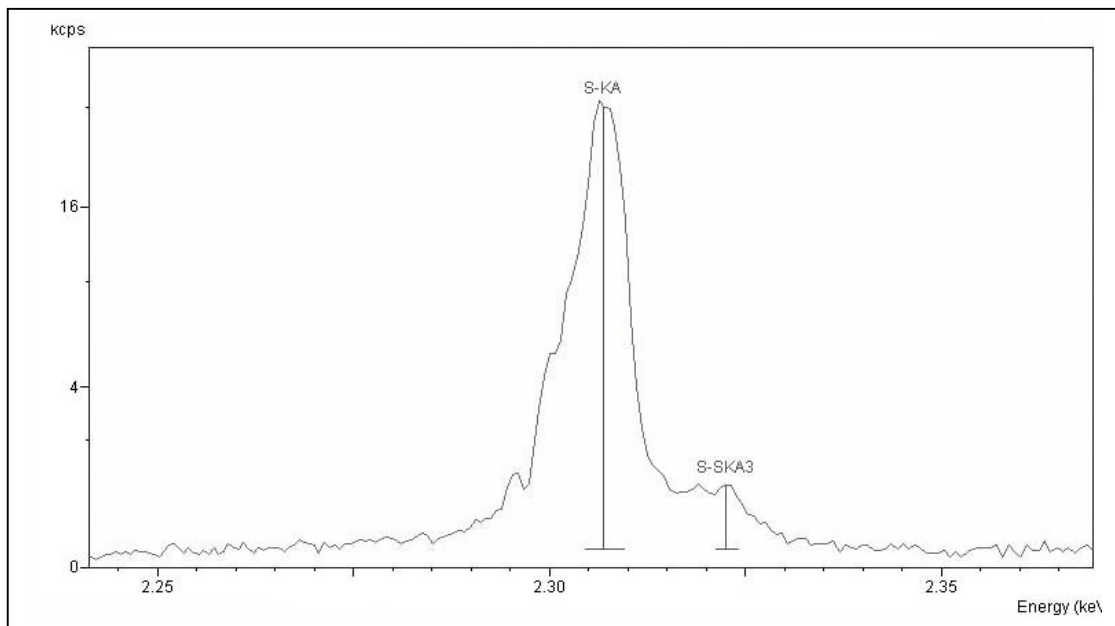
รูปที่ 3.2 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



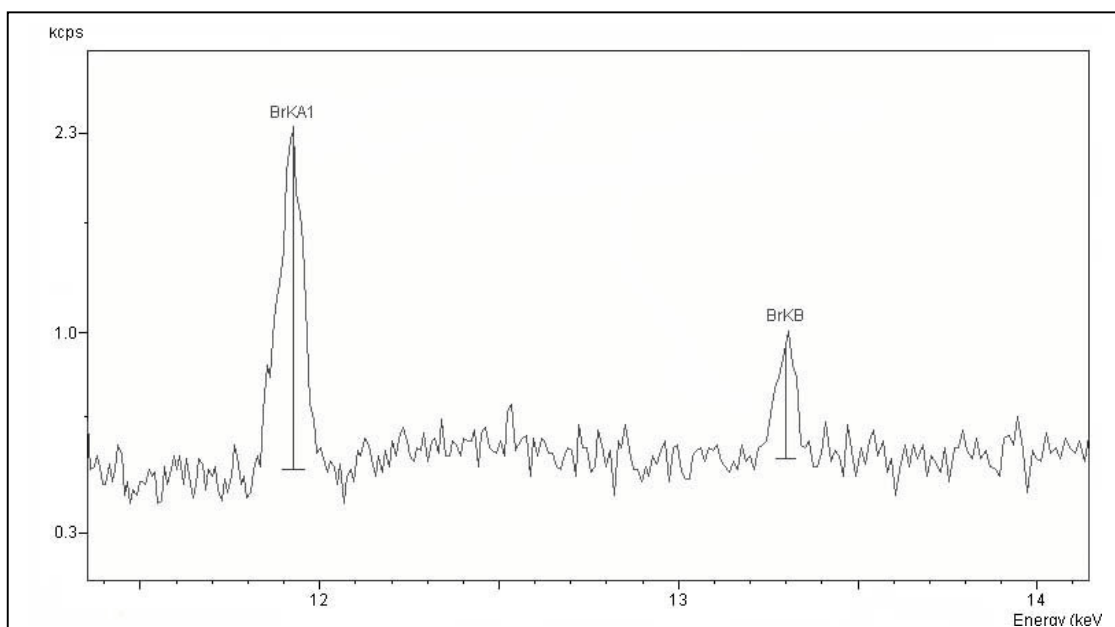
รูปที่ 3.3 XRF สเปกตรัมของคลอรีนในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



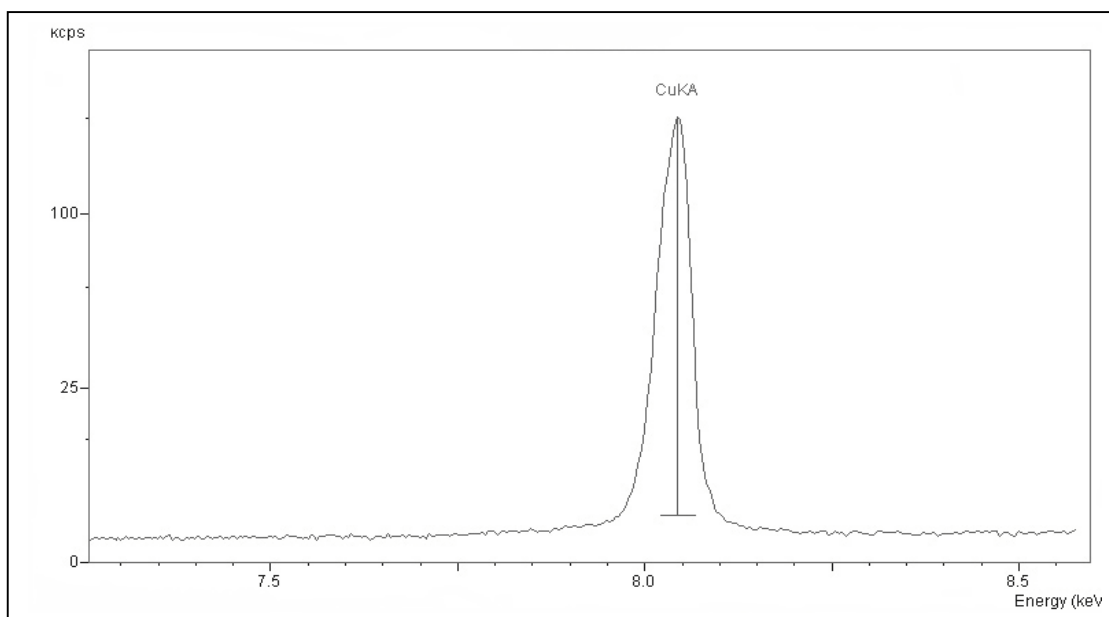
รูปที่ 3.4 XRF สเปกตรัมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2]\text{Br}$



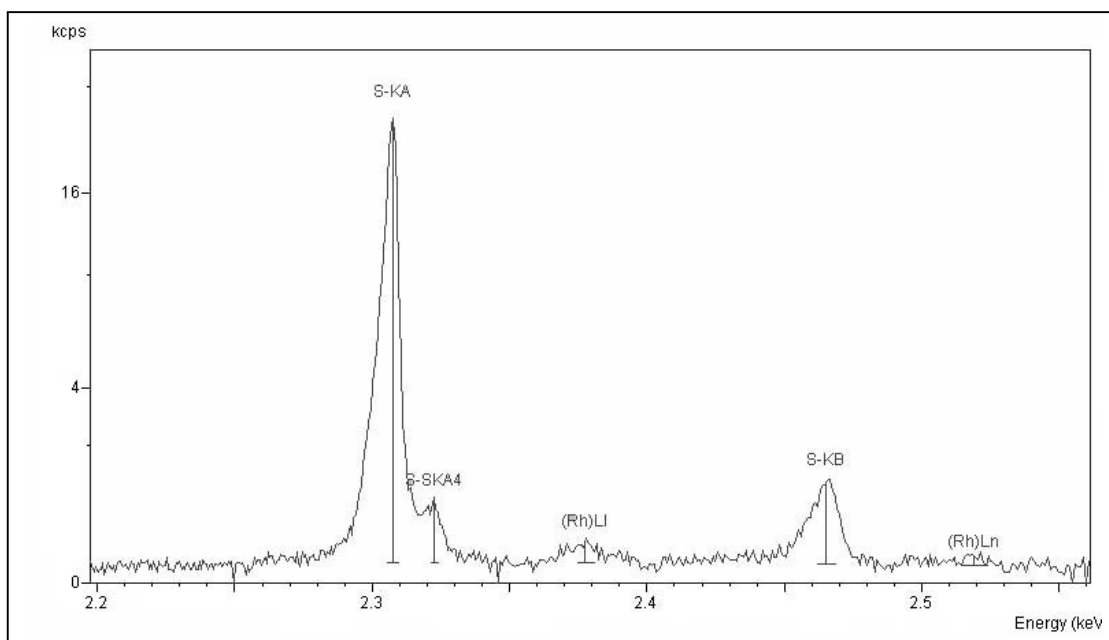
รูปที่ 3.5 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$



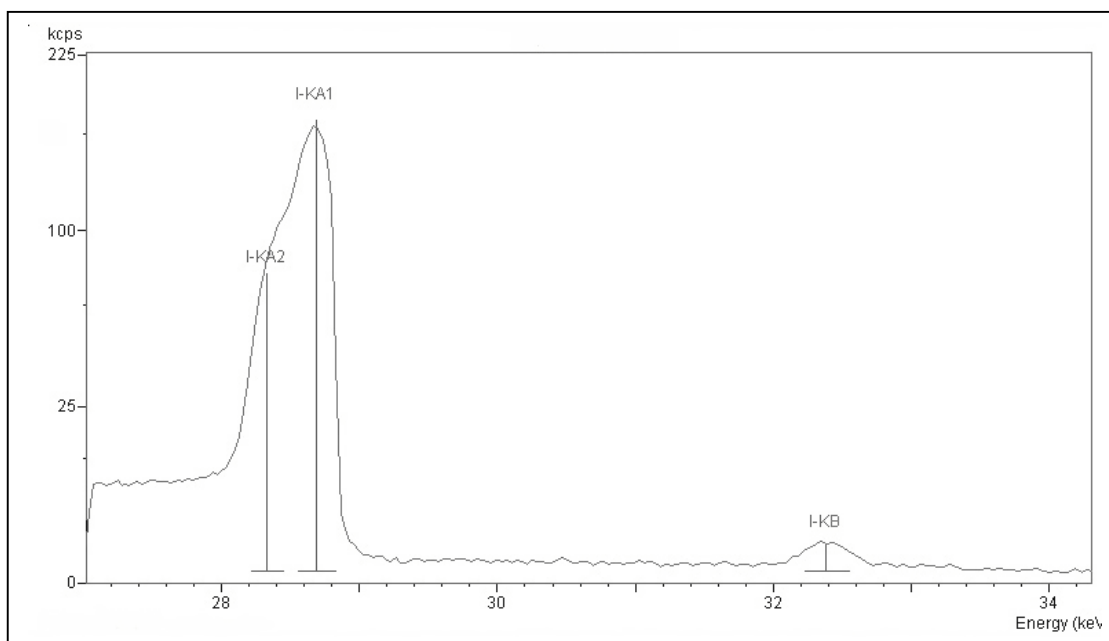
รูปที่ 3.6 XRF สเปกตรัมของโบรมีนในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$



รูปที่ 3.7 XRF สเปกตรัมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$



รูปที่ 3.8 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$

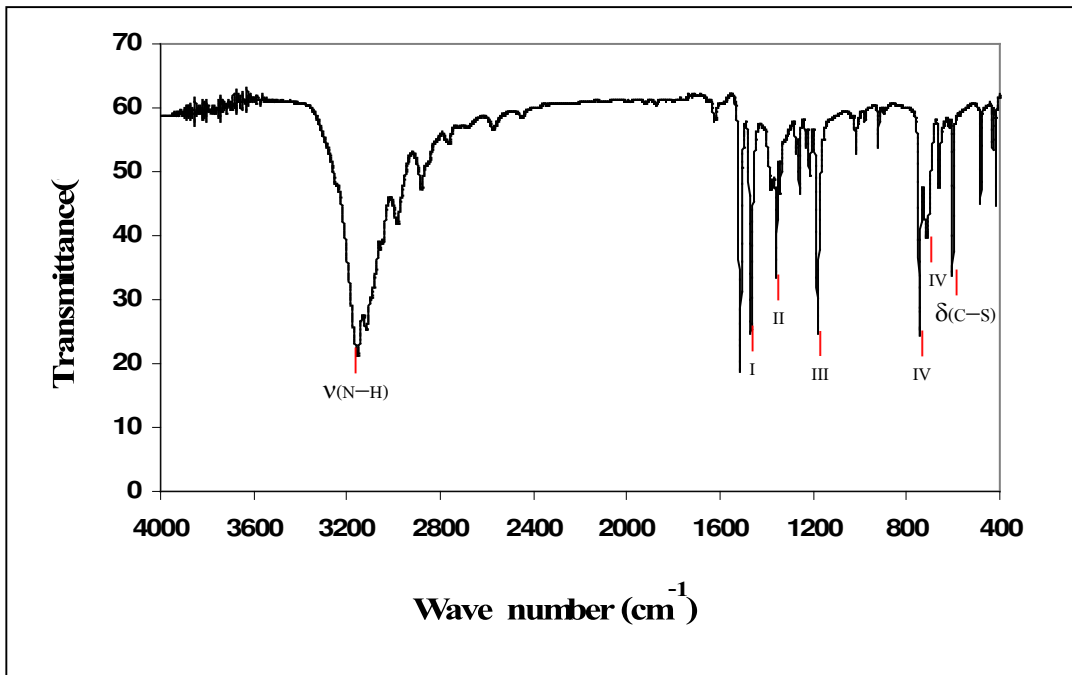


รูปที่ 3.9 XRF สเปกตรัมของไอโอดีนในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$

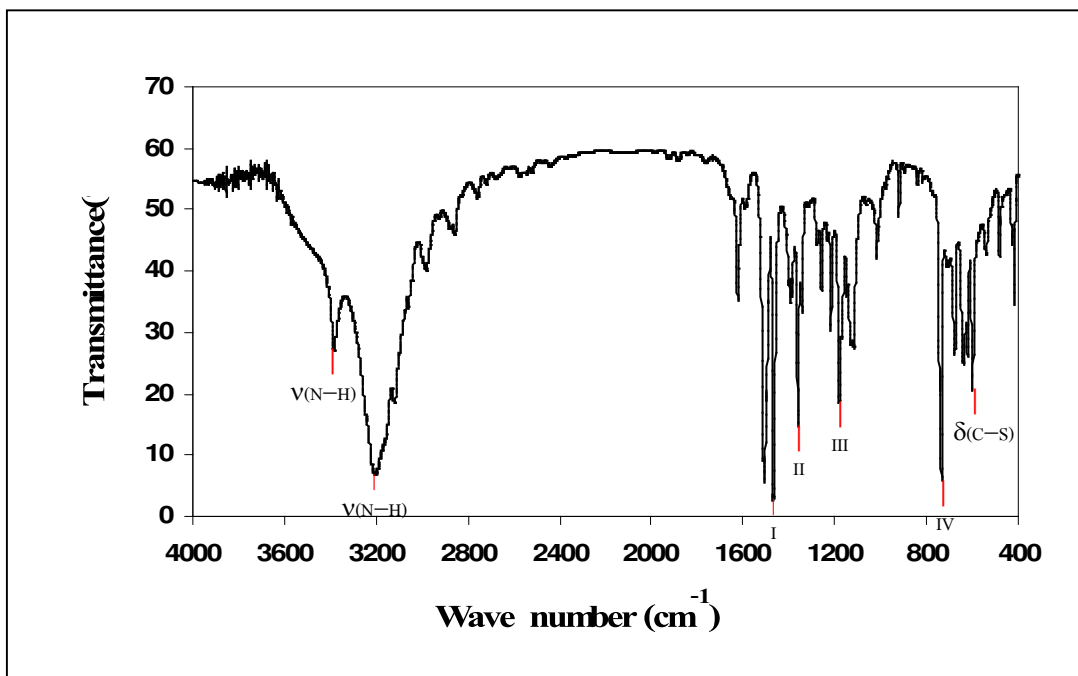
จากรูปที่ 3.1 - 3.9 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ให้แถบของพลังงานที่ 8.04 และ 2.31 keV ซึ่งมีค่าตรงกับ K_{α} ของธาตุคอปเปอร์และซัลเฟอร์ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า XRF สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ และ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ให้แถบของพลังงานที่ 2.63, 11.92 และ 28.54 keV โดยมีค่าเท่ากับ K_{α} ของธาตุคลอรีน โบรมีน และไอโอดีน ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าวยืนยันได้ว่ามีธาตุเหล่านี้ ในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้

3.4 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบดูดกลืน FT-IR

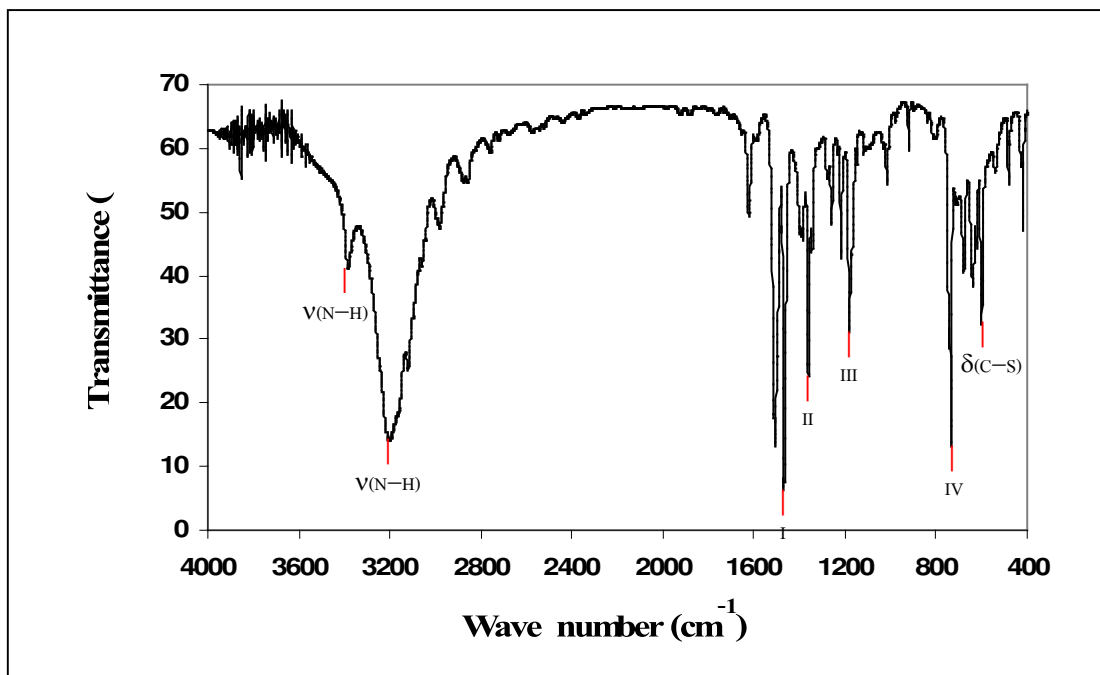
FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์ bimztH_2 และสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 3.10 - 3.15



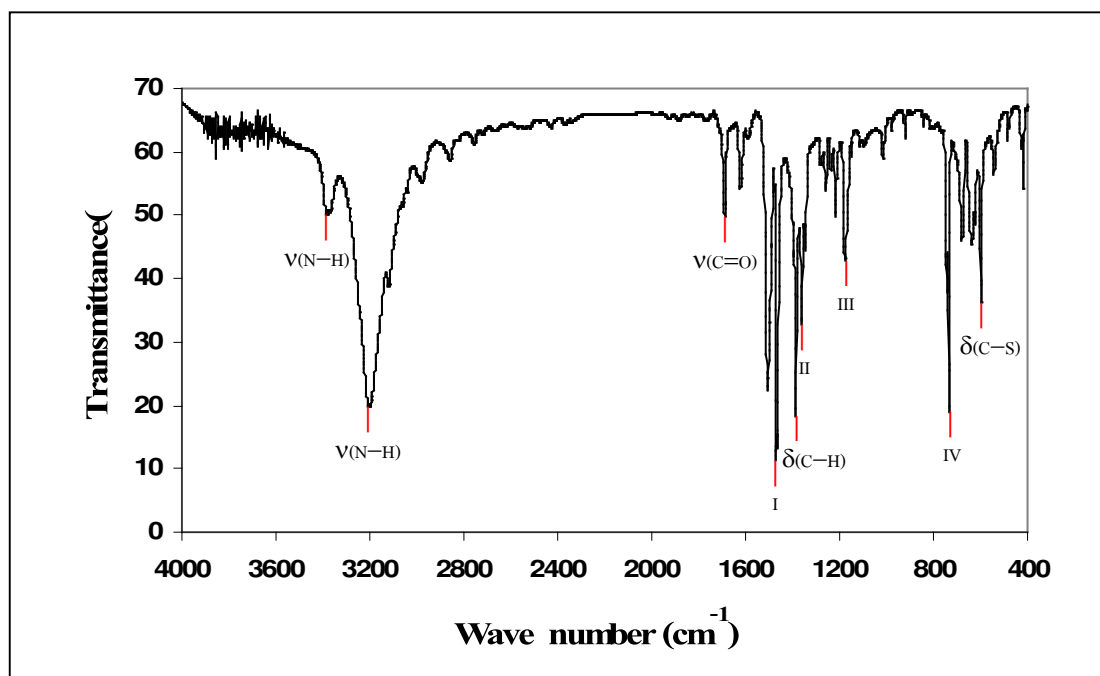
รูปที่ 3.10 FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์ bimztH₂



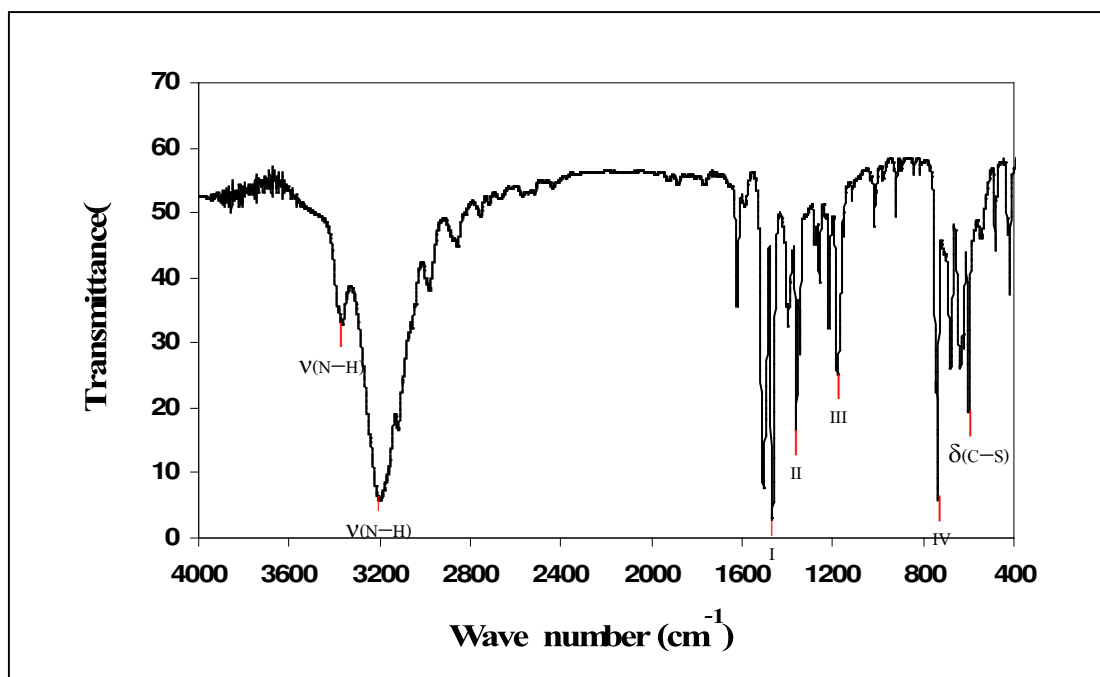
รูปที่ 3.11 FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu_4(bimztH_2)_{10}]Cl_4 \cdot 10H_2O$



รูปที่ 3.12 FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$



รูปที่ 3.13 FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$



รูปที่ 3.14 FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(bimztH₂)₂I]

ลิแกนด์ bimztH₂ มีกลุ่มของ -N-C=S เป็นองค์ประกอบอยู่ โดยมีผู้ศึกษาสเปกตรัมของ-N-C=S อย่างกว้างขวาง เช่น Rao *et al.* (1961) เสนอว่า IR สเปกตรัมของกลุ่ม thioamide เป็นแบบ mixed vibration โดยเกิด 3 แถบ ในช่วง 1395 - 1570 cm⁻¹, 1270 - 1420 cm⁻¹ และ 940 - 1140 cm⁻¹ ตามลำดับ ต่อมา Suzuki (1962) ได้เสนอ IR สเปกตรัมกลุ่ม thioamide โดยเสนอว่าสำหรับ primary thioamide จะแสดงแถบการดูดกลืนที่ 1620 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการงอของ NH₂ deformation ส่วนกรณีที่เป็น secondary thioamide จะไม่มีแถบลักษณะดังกล่าว เขาเสนอว่าแถบของกลุ่ม secondary thioamide ซึ่งเกิดที่ 1395 - 1570 cm⁻¹ (แถบที่ I) จะเกิดจากรวมกันของการงอ (bending) ของ N-H deformation และการยืด (stretching) ของ C-N, (แถบที่ II) ที่ 1270 - 1420 cm⁻¹ เกิดจากการยืดของ C-N, การงอของ N-H deformation และการงอของ C-H deformation, (แถบที่ III) ที่ 940 - 1140 cm⁻¹ เกิดจากการยืดของ C-N และ C=S นอกจากนี้ Suzuki ยังพบว่ายังมีแถบเกิดขึ้นที่ 680 - 860 เขาเสนอให้เป็นแถบที่ IV และเกิดจากการ ยืดของ C=S อย่างเดียว ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ Jolley *et al.* (2000) ได้เสนอไว้ นอกจากนี้ Raper *et al.* (1988) ได้ศึกษาแถบการดูดกลืนของกลุ่ม thioamide ในสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมจากลิแกนด์ bimztH₂ และคอปเปอร์(II)เปอร์คลอเรต พบว่ามีแถบลักษณะดังกล่าวเกิดขึ้นที่ 1470 cm⁻¹ (แถบที่ I), 1360 cm⁻¹ (แถบที่ II), 1180 cm⁻¹ (แถบที่ III) และ 740 cm⁻¹ (แถบที่ IV) จากการศึกษา FT-IR สเปกตรัมของ bimztH₂ สำหรับในงานวิจัยนี้พบว่ามีแถบของกลุ่ม

thioamide ทั้งสี่แถบดังที่กล่าวแล้ว คือ แถบที่ I เกิดที่ 1468 cm^{-1} แถบที่ II เกิดที่ 1357 cm^{-1} แถบที่ III เกิดที่ 1181 cm^{-1} และแถบที่ IV เกิดที่ 744 และ 713 cm^{-1} นอกจากนี้เมื่อพิจารณา FT-IR สเปกตรัม (รูปที่ 3.10 - 3.15) พบแถบการดูดกลืนที่มีลักษณะกว้างที่ 3155 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการยืดของ N—H แสดงดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 แสดงข้อมูลของแถบการยืดของ N—H ในลิแกนด์ bimztH₂ และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	$\nu(\text{N—H})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
bimztH ₂	3155
[Cu ₄ (bimztH ₂) ₁₀]Cl ₄ ·10H ₂ O	3204, 3380
[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]	3201, 3383
[Cu(bimztH ₂) ₂ I]·CH ₃ COCH ₃	3202, 3385

จากตารางที่ 3.5 พบว่าแถบการยืดของ N—H ในลิแกนด์อิสระที่ 3155 cm^{-1} เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีการเปลี่ยนแปลงของเลขคลื่นที่สูงขึ้นและมีการแยกออกเป็นสองแถบ

จาก FT-IR สเปกตรัม (รูปที่ 3.10 - 3.14) พบแถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ I และ II ของลิแกนด์ bimztH₂ และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)เฮไลด์ แสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสดงข้อมูลของ thioamide แถบที่ I และ II ในลิแกนด์ bimztH₂ และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	thioamide แถบที่ I (cm^{-1})	thioamide แถบที่ II (cm^{-1})
	$\nu(\text{C-N})$ และ $\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{N-H})$ และ $\delta(\text{C-H})$
bimztH ₂	1468	1357
[Cu ₄ (bimztH ₂) ₁₀]Cl ₄ ·10H ₂ O	1470	1361
[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]	1470	1360
[Cu(bimztH ₂) ₂ I]·CH ₃ COCH ₃	1470	1361

จากตารางที่ 3.6 พบว่าแถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ I และ II ของสารประกอบเชิงซ้อนทุกชนิดมีการเปลี่ยนแปลงไปยังเลขคลื่นที่สูงขึ้นเช่นเดียวกับที่พบในแถบการยืดของ N-H ทั้งนี้เป็นผลจากการโคออร์ดิเนชันผ่านอะตอมซัลเฟอร์แล้วเกิดการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) จากอะตอมไนโตรเจนไปยังอะตอมซัลเฟอร์ ทำให้พันธะ N-H และ C-N มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น (Aslanidis *et al.*, 1994)

สำหรับแถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ III บริเวณ 1180 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการยืดของ C-N และ C=S แสดงดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 แสดงข้อมูลของ thioamide แถบที่ III ในลิแกนด์ bimztH₂ และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	thioamide แถบที่ III (cm^{-1})
	$\nu(\text{C-N})$ และ $\nu(\text{C=S})$
bimztH ₂	1181
[Cu ₄ (bimztH ₂) ₁₀]Cl ₄ ·10H ₂ O	1180
[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]	1180
Cu(bimztH ₂) ₂ I]·CH ₃ COCH ₃	1175

จากตารางที่ 3.7 พบว่าแถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ III ของสารประกอบเชิงซ้อนทุกชนิดมีการเปลี่ยนแปลงไปยังเลขคลื่นที่ต่ำกว่าของลิแกนด์อิสระเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากแถบนี้มีส่วนของการยืดของ C-N รวมอยู่ด้วย

สำหรับแถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ IV บริเวณ 744 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการยืดของ C=S แสดงดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 แสดงข้อมูลของ thioamide แถบที่ IV ในลิแกนด์ bimztH₂
และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	thioamide แถบที่ IV (cm ⁻¹)
	V(C=S)
bimztH ₂	744, 713
[Cu ₄ (bimztH ₂) ₁₀]Cl ₄ ·10H ₂ O	734
[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]	734
[Cu(bimztH ₂) ₂ I]·CH ₃ COCH ₃	734

จากตารางที่ 3.8 พบว่าแถบการดูดกลืน thioamide แถบที่ IV ของสารประกอบเชิงซ้อนมีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนนั้นคือในลิแกนด์อิสระจะพบที่ 744 และ 713 cm⁻¹ แต่เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะพบเพียงแถบเดียวที่ 734 cm⁻¹ และเปลี่ยนแปลงไปยังเลขคลื่นที่ต่ำกว่าของลิแกนด์อิสระ แสดงว่าลิแกนด์ใช้อะตอมซัลเฟอร์ในการโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์

นอกจากนี้พบการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืนที่ 602 cm⁻¹ ซึ่งเกิดจากการงอของ C-S แสดงดังตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 แสดงข้อมูลของแถบการงอของ C-S ในลิแกนด์ bimztH₂
และสารประกอบเชิงซ้อน

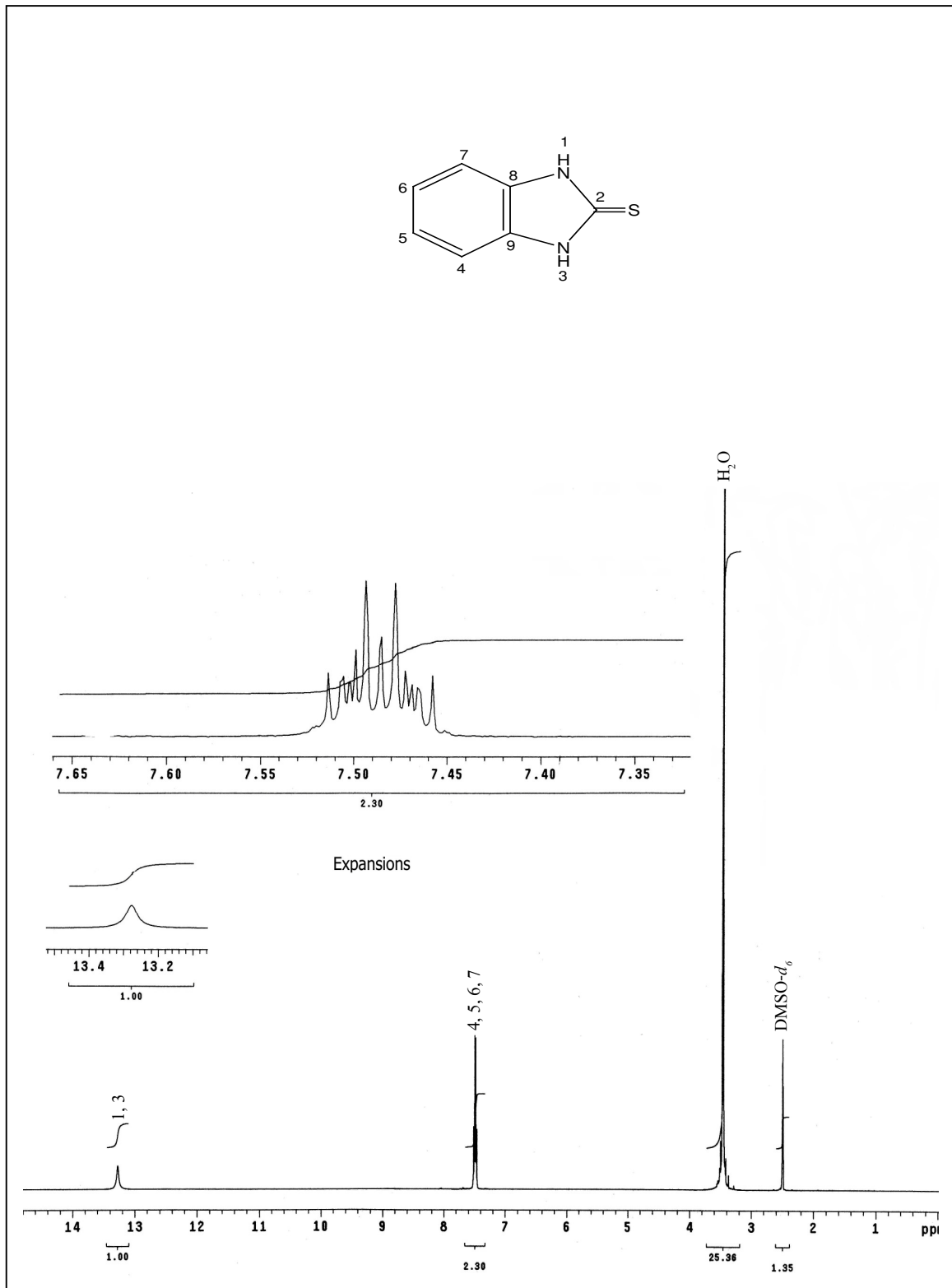
สารประกอบ	δ(C-S) (cm ⁻¹)
bimztH ₂	602
[Cu ₄ (bimztH ₂) ₁₀]Cl ₄ ·10H ₂ O	598
[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]	598
[Cu(bimztH ₂) ₂ I]·CH ₃ COCH ₃	598

จากตารางที่ 3.9 พบว่าแถบการงอของ C-S มีการเปลี่ยนแปลงไปยังเลขคลื่นที่ต่ำกว่าเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่ลิแกนด์ใช้อะตอมซัลเฟอร์ในการโคออร์ดิเนชันกับคอปเปอร์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Raper *et al.* (1988)

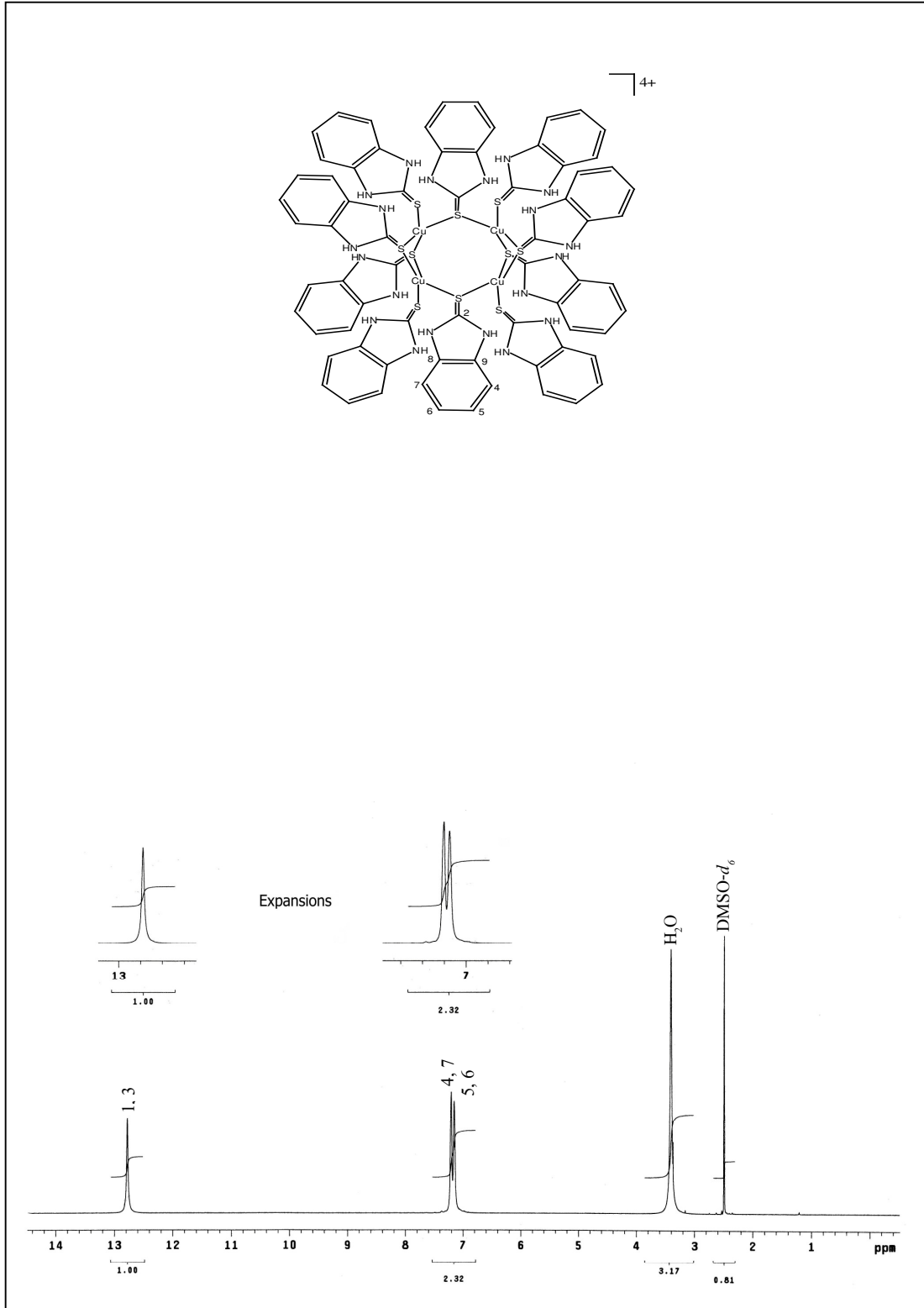
เมื่อพิจารณา FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2]\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (รูปที่ 3.13) พบแถบการดูดกลืนที่ 1688 cm^{-1} และที่ 1384 cm^{-1} จากนั้นได้นำผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เป็นเวลา 10 นาที เมื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนได้ FI-IR สเปกตรัม (รูปที่ 3.14) ซึ่งไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนทั้งสอง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าแถบการดูดกลืนที่ 1688 cm^{-1} เกิดจากการยืดของ $\text{C}=\text{O}$ และที่ 1384 cm^{-1} เกิดจากการงอของ $\text{C}-\text{H}$ ของหมู่เมทิล แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวมีโมเลกุลของอะซิโตนซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายในขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนอยู่ด้วย

3.5 การศึกษา ^1H NMR และ ^{13}C NMR

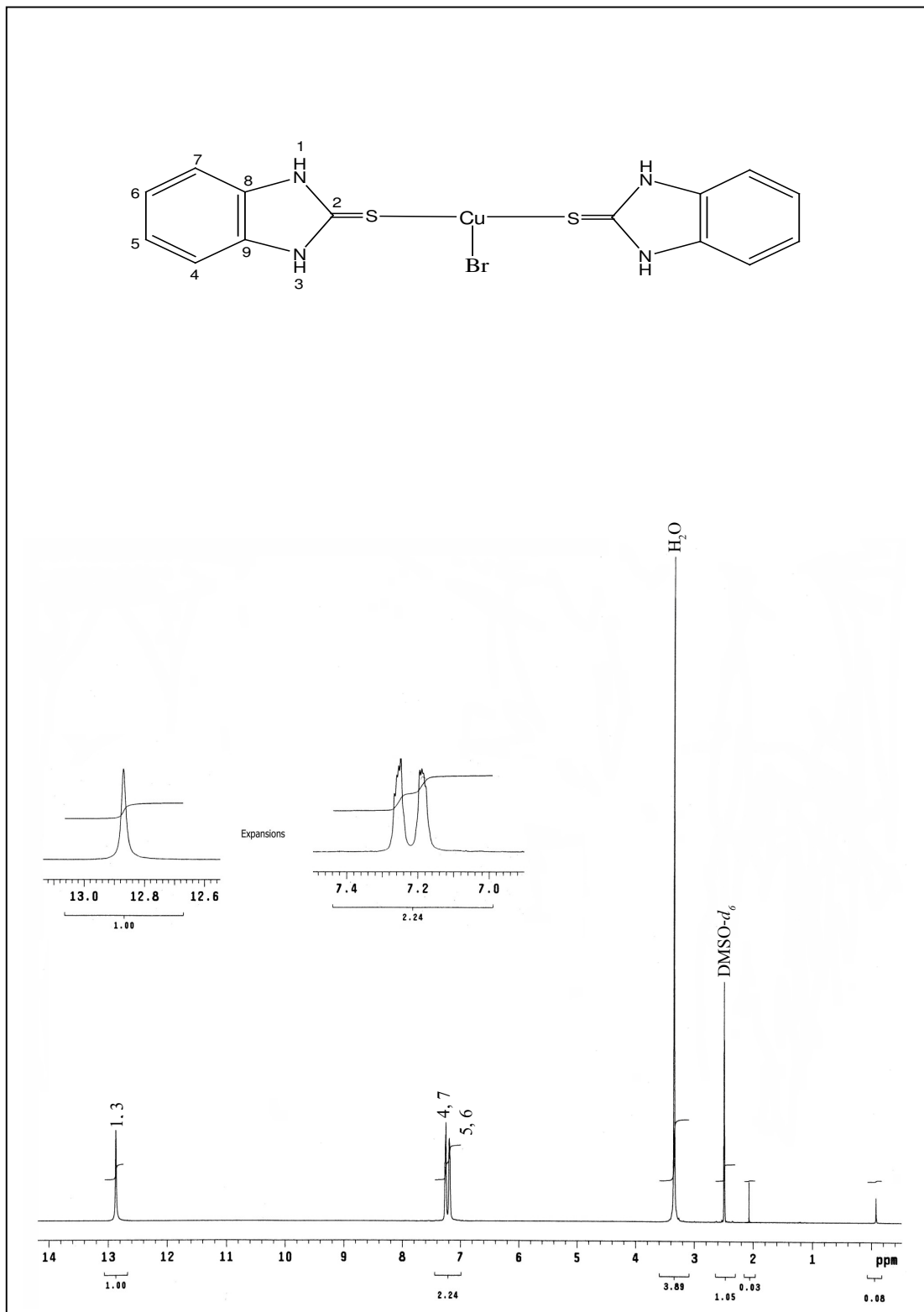
^1H NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ bimztH_2 และสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 3.15 - 3.18



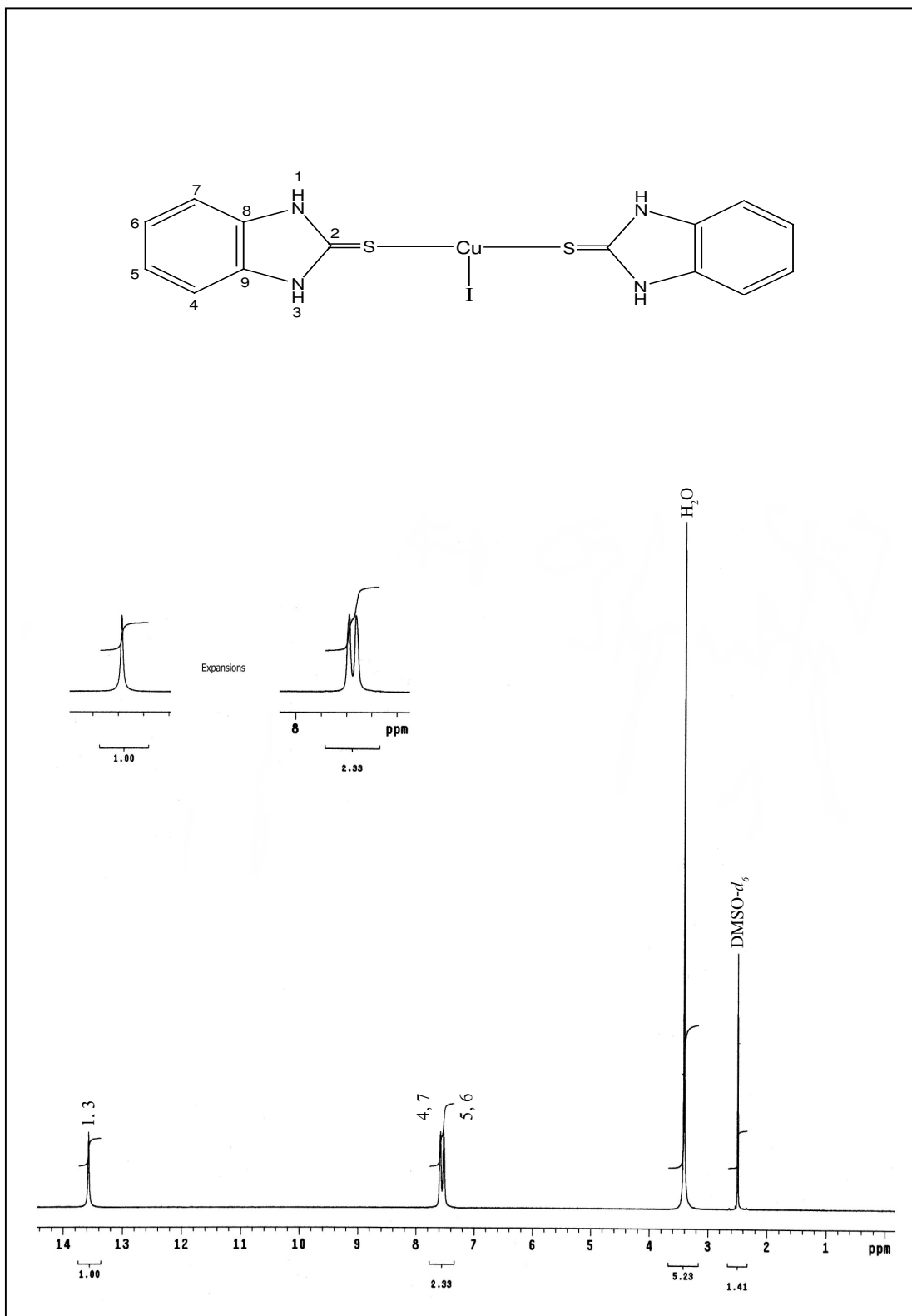
รูปที่ 3.15 ^1H NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ bimztH_2 ใน $\text{DMSO-}d_6$



รูปที่ 3.16 1H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu_4(bimztH_2)_{10}]Cl_4 \cdot 10H_2O$ ใน $DMSO-d_6$



รูปที่ 3.17 ^1H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2]\text{Br}$ ใน $\text{DMSO-}d_6$



รูปที่ 3.18 ^1H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ใน $\text{DMSO-}d_6$

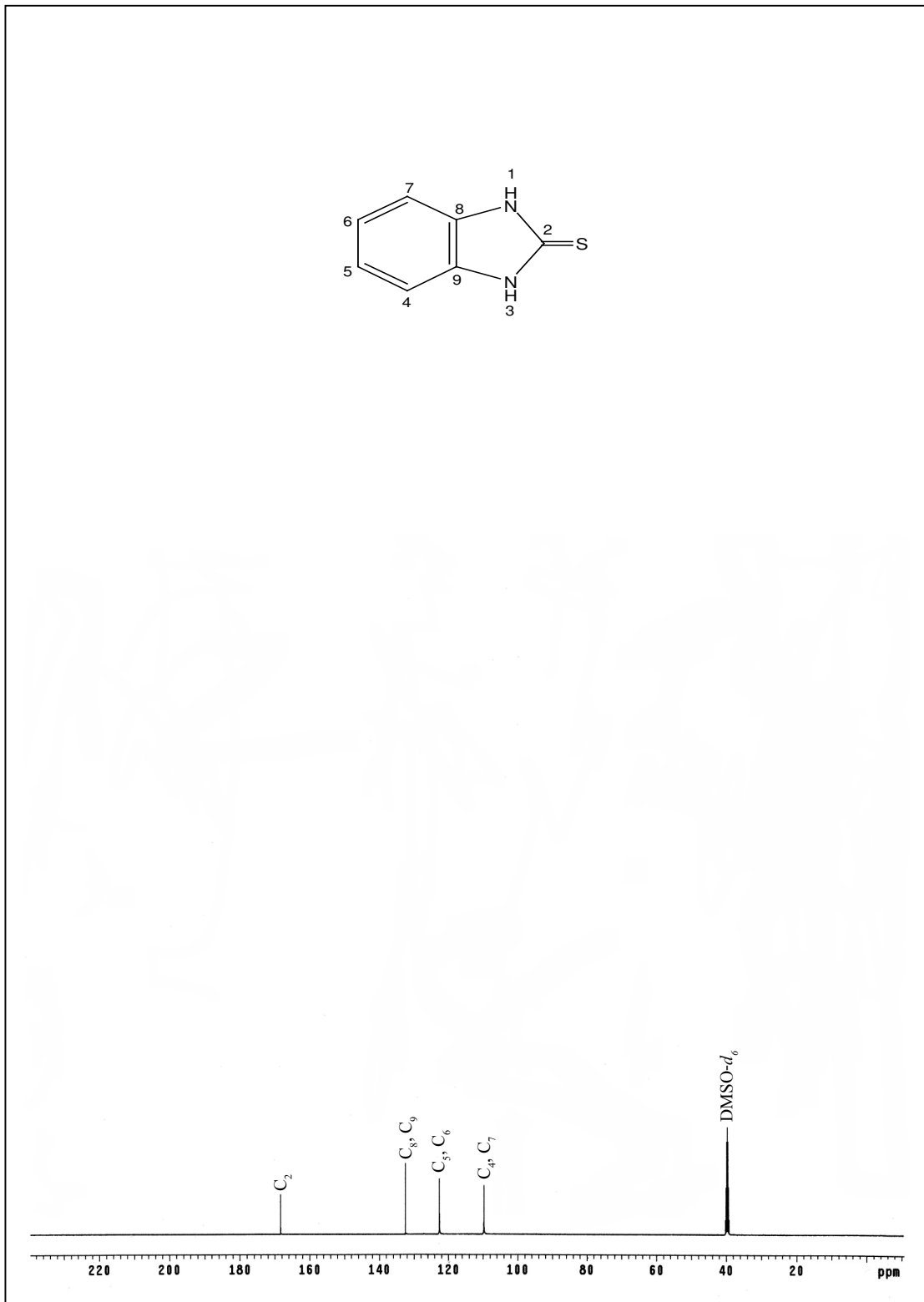
จาก ^1H NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3.15 - 3.18) สามารถแสดงข้อมูล ^1H NMR ของลิแกนด์ bimztH_2 และสารประกอบเชิงซ้อน ดังตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 แสดงข้อมูล ^1H NMR ของลิแกนด์ bimztH_2 และสารประกอบเชิงซ้อน

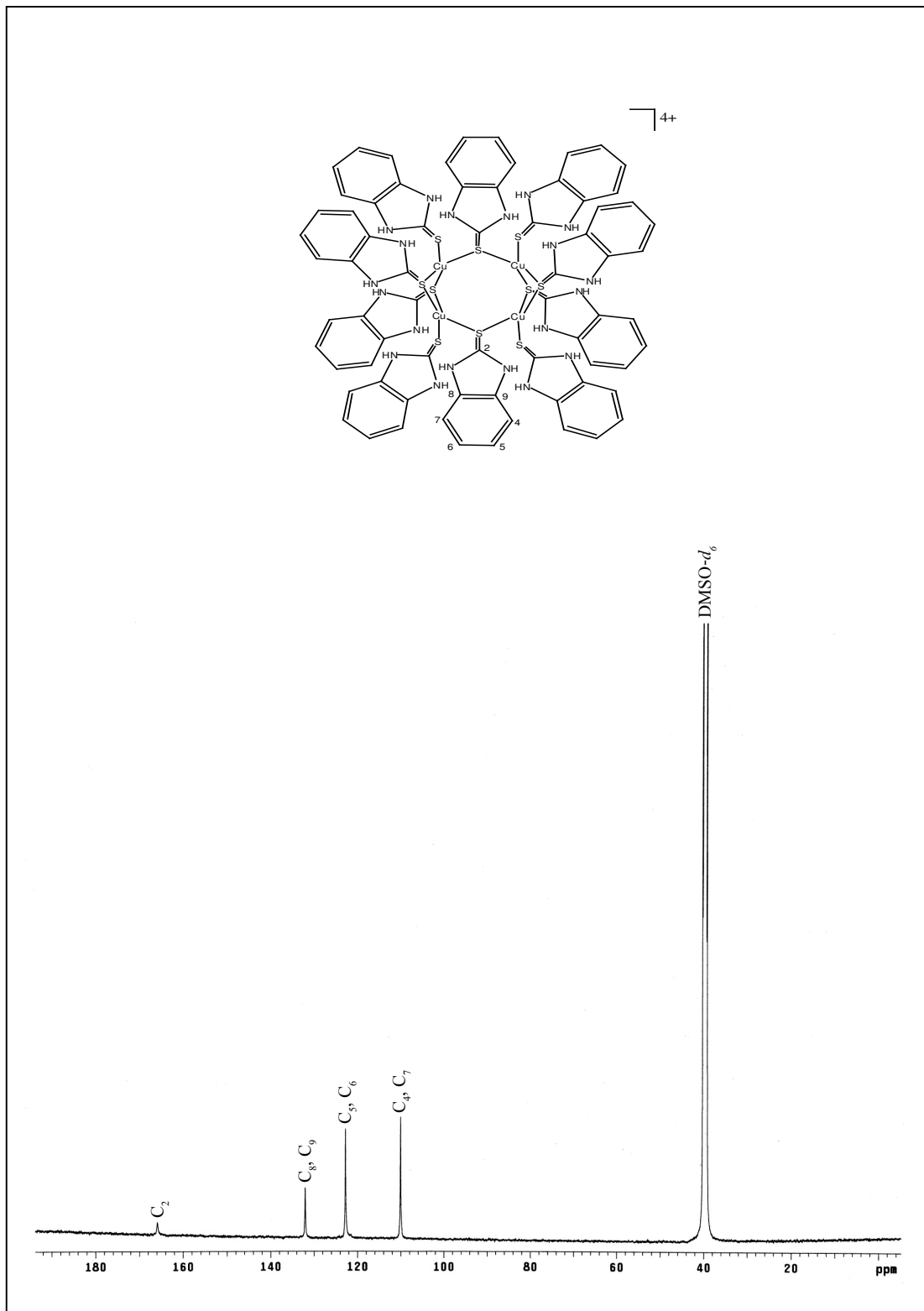
สารประกอบ	Aromatic protons		N—H
	H ₄ , H ₇	H ₅ , H ₆	
bimztH_2	7.49 (4H, m)	7.49 (4H, m)	13.28 (br, s)
$[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	7.20 (2H, s)	7.15 (2H, s)	12.78 (br, s)
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$	7.26 (2H, dd, J = 6.3 Hz)	7.19 (2H, dd, J = 5.5 Hz)	12.87 (br, s)
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	7.58 (2H, s)	7.52 (0.03) (2H, s)	13.57 (br, s)

จากค่า chemical shifts ในตารางที่ 3.10 สามารถจำแนกโปรตอนที่ปรากฏที่ 13.28 ppm (br, s) เป็นสัญญาณของ N—H โปรตอน 2 กลุ่ม จากอัตราส่วนของเส้น integration แสดงว่ามี 2 โปรตอนที่ มีสิ่งแวดล้อมเหมือนกัน เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนของเส้น integration ของ N—H โปรตอนกับ โปรตอนบนวงแหวนอะโรมาติกเบนซีน พบว่ามีค่า 1 : 2 และไม่พบสัญญาณของ S—H โปรตอน สามารถยืนยันได้ว่าทั้งลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดอยู่ในรูปของ thione ในตัวทำ ละลาย $\text{DMSO}-d_6$ (Aslanidis *et al.*, 2002) นอกจากนี้ในลิแกนด์ยังปรากฏสัญญาณของโปรตอนที่ ช่วง 7.49 ppm (m, AA'BB' system) เป็นสัญญาณของ methine protons บนวงแหวนอะโรมาติก เบนซีน จำนวน 4 โปรตอน เป็นโปรตอนในตำแหน่งที่ H₄, H₇, H₅, และ H₆ โดยเมื่อเกิดเป็นสาร ประกอบเชิงซ้อนพบว่าค่า chemical shifts มีการเปลี่ยนแปลงไป

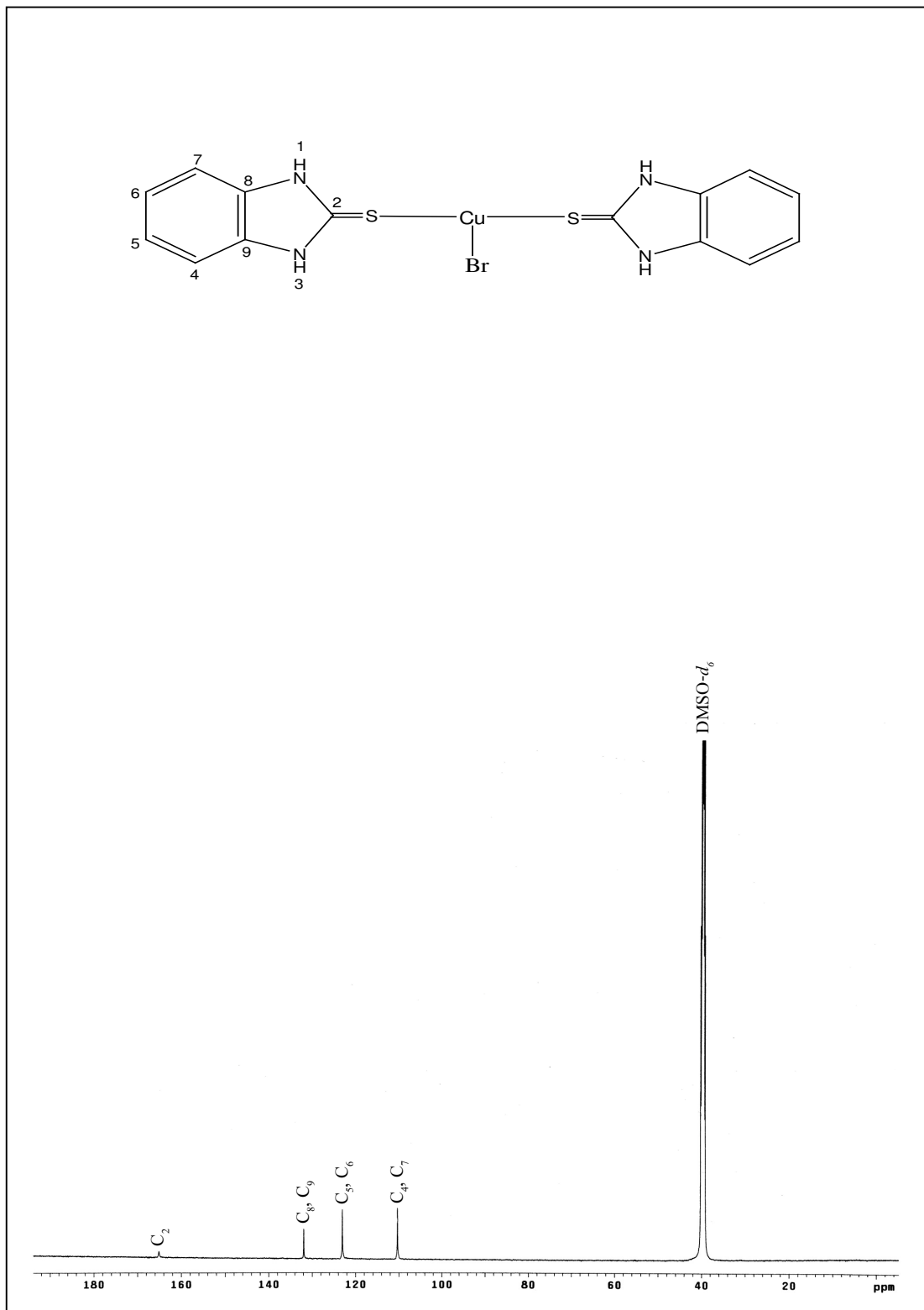
สำหรับ ^{13}C NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ bimztH_2 และสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิด แสดง ดังรูปที่ 3.19 - 3.22



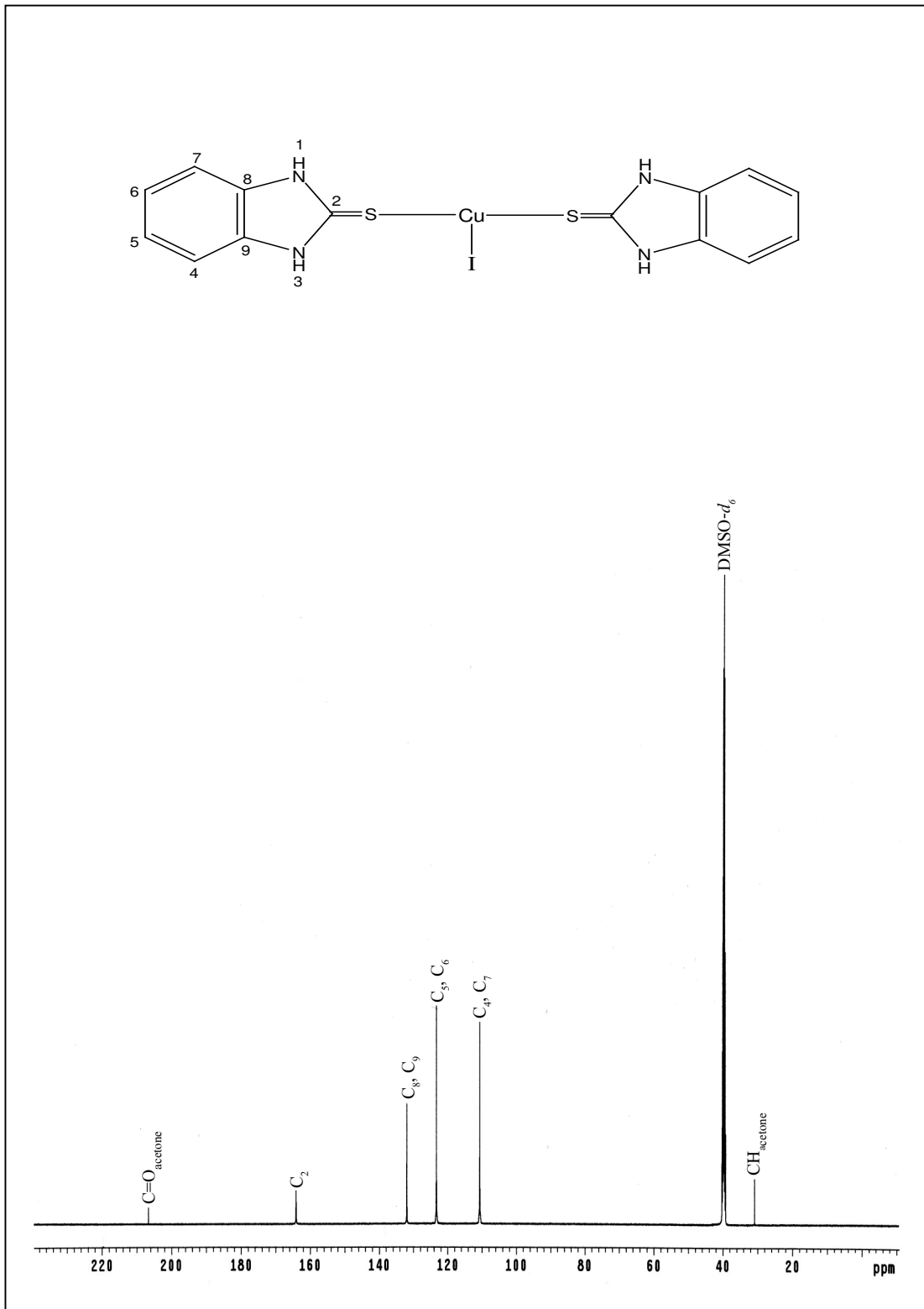
รูปที่ 3.19 ¹³C NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ bimztH₂ ใน DMSO-d₆



รูปที่ 3.20 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu_4(bimztH_2)_{10}]Cl_4 \cdot 10H_2O$ ใน $DMSO-d_6$



รูปที่ 3.21 ¹³C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(bimztH₂)₂]Br ใน DMSO-d₆



รูปที่ 3.22 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2]\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ใน $\text{DMSO-}d_6$

จาก ^{13}C NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3.19 - 3.22) สามารถแสดงข้อมูล ^{13}C NMR chemical shifts ของลิแกนด์ bimztH_2 และสารประกอบเชิงซ้อน ดังตารางที่ 3.11

ตารางที่ 3.11 แสดงข้อมูล ^{13}C NMR chemical shifts ของลิแกนด์ bimztH_2 และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	ค่า chemical shifts (ppm)			
	C_2 C=S	$\text{C}_{4,7}$ CH	$\text{C}_{5,6}$ CH	$\text{C}_{8,9}$ C
bimztH_2	168.34	109.75	122.59	132.48
$[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	165.93	110.08	122.79	132.04
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$	165.11	110.35	123.06	132.06
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	164.10	110.65	123.29	131.96

จาก ^{13}C NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3.19 - 3.22) แสดงจำนวนคาร์บอนทั้งหมด 7 คาร์บอน ได้แก่ 1 คาร์บอนของ thiocarbonyl ปรากฏที่ 168.34 ppm ซึ่งเป็นของ C_2 และ 4 คาร์บอนของ methine คาร์บอน ในช่วงอะโรมาติก ปรากฏที่ 109.75 และ 122.59 ppm ซึ่งเป็นของ $\text{C}_{4,7}$ และ $\text{C}_{5,6}$ ตามลำดับ และ quaternary คาร์บอน 2 คาร์บอนที่ 132.48 ppm

เมื่อพิจารณาข้อมูล ^{13}C NMR chemical shifts ของสารประกอบเชิงซ้อน (ตารางที่ 3.11) พบว่า C_2 และ $\text{C}_{8,9}$ มีการเปลี่ยนแปลงของค่า chemical shifts แบบสนามสูง (upfield) ทั้งนี้เพราะผลการกำบังจากอิเล็กตรอนมีมากขึ้น เมื่อลิแกนด์โคออร์ดิเนตผ่านอะตอมซัลเฟอร์ไปยังโลหะคอปเปอร์ ซึ่งจะทำให้พันธะ C=S อ่อนลง และเกิดการถ่ายโอนความหนาแน่นของอิเล็กตรอน จากไนโตรเจนไปยัง C_2 ส่วน $\text{C}_{4,7}$ และ $\text{C}_{5,6}$ มีการเปลี่ยนแปลงของค่า chemical shifts แบบสนามต่ำ (downfield) เนื่องจากผลของการถ่ายโอนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนไปยัง $\text{C}_{8,9}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Isab *et al.* (2003)

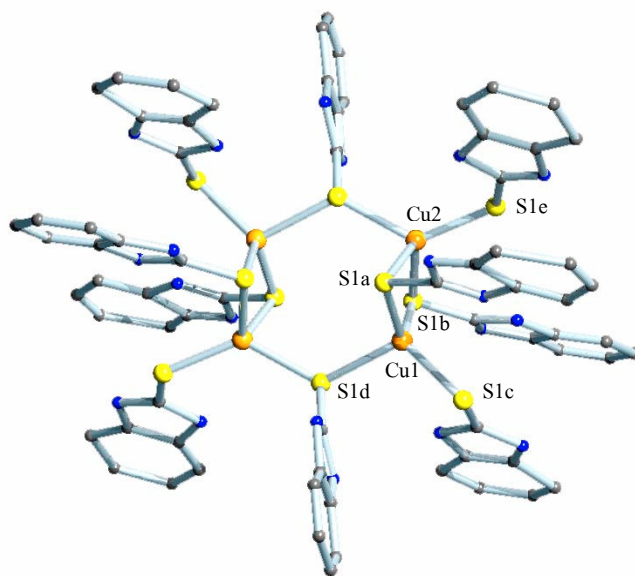
เมื่อพิจารณา ^{13}C NMR สเปกตรัม (รูปที่ 3.22) ของสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ พบว่าแสดงสัญญาณของ carbonyl ปรากฏที่ 206.64 ppm และ methine คาร์บอน (CH) ปรากฏที่ 30.86 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของอะซิโตน แสดงว่ามีโมเลกุลของอะซิโตนในผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว ทั้งนี้เนื่องจากไอโซอะซิโตนเป็นตัวทำละลายในขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

3.6 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว และสำหรับการหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ใช้โปรแกรม Xtal version 3.7 ซึ่งผลการคำนวณจะได้ข้อมูลผลึก (ตารางที่ 3.12) ค่าของความยาวพันธะ, มุมพันธะ (ตารางที่ 3.12 - 3.14) และโครงสร้างของโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 3.23 และ 3.24

ตารางที่ 3.12 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

สารประกอบเชิงซ้อน	$[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
สูตรโมเลกุล	$\text{Cu}_4\text{Cl}_4\text{C}_{70}\text{H}_{76}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{S}_{10}$
น้ำหนักโมเลกุล	2042.26
อุณหภูมิ	293(2)
ระบบผลึก	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (No.2)
Unit cell dimensions	
a (Å)	14.0496(13)
b (Å)	16.7550(16)
c (Å)	21.6075(20)
α (°)	88.1116(18)
β (°)	85.8730(17)
γ (°)	78.1664(18)
Volume (Å ³)	4964.5(1.4)
Z	2
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.366
$F(000)$	2088
Crystal size (mm ³)	$0.190 \times 0.164 \times 0.113$
Reflections collected	22979
Independent reflections	6918
R	0.125
R_w	0.164



รูปที่ 3.23 โครงสร้างของ $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]^{4+}$ (โมเลกุลที่ 1)

ตารางที่ 3.13 ความยาวพันธะและมุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์
ในโมเลกุล $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]^{4+}$ (โมเลกุลที่ 1)

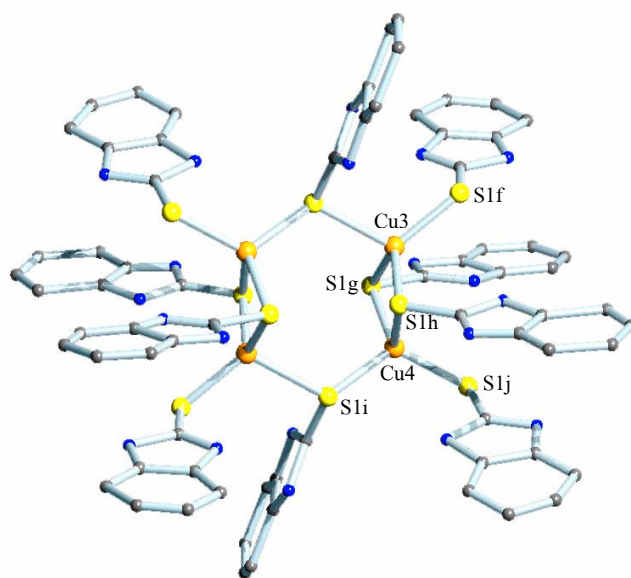
พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu(1)-Cu(2)	2.687(5)
Cu(1)-S(1a)	2.31(1)
Cu(1)-S(1b)	2.413(8)
Cu(1)-S(1c)	2.293(9)
Cu(1)-S(1d)	2.422(9)
Cu(2)-S(1a)	2.494(8)
Cu(2)-S(1b)	2.384(9)
Cu(2)-S(1d)	2.352(8)
Cu(2)-S(1e)	2.26(1)

ตารางที่ 3.13 (ต่อ)

พันธะ	มุมพันธะ (°)
S(1a)-Cu(1)-S(1b)	113.2(3)
S(1a)-Cu(1)-S(1c)	114.1(3)
S(1a)-Cu(1)-S(1d)	107.1(3)
S(1b)-Cu(1)-S(1c)	115.9(3)
S(1b)-Cu(1)-S(1d)	95.9(3)
S(1c)-Cu(1)-S(1d)	108.6(3)
S(1a)-Cu(2)-S(1b)	107.8(3)
S(1a)-Cu(2)-S(1e)	112.2(3)
S(1a)-Cu(2)-S(1d) [']	89.5(3)
S(1b)-Cu(2)-S(1e)	111.9(4)
S(1b)-Cu(2)-S(1d) [']	104.7(3)
S(1e)-Cu(2)-S(1d) [']	127.7(3)

หมายเหตุ : Superscript จะสัมพันธ์กับสมมาตรดังนี้

$$' = 1 - x, -y, -z$$



รูปที่ 3.24 โครงสร้างของ $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]^{4+}$ (โมเลกุลที่ 2)

ตารางที่ 3.14 ความยาวพันธะและมุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์
ในโมเลกุล $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]^{4+}$ (โมเลกุลที่ 2)

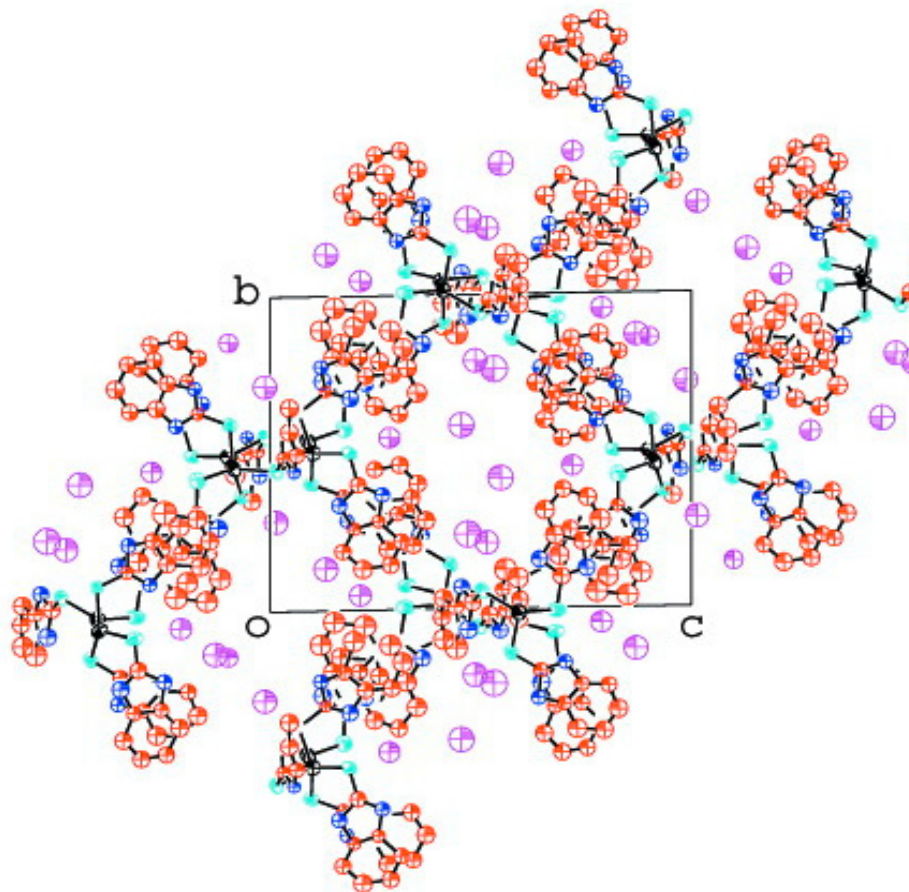
พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu(3)-Cu(4)	2.671(5)
Cu(3)-S(1f)	2.229(9)
Cu(3)-S(1g)	2.382(8)
Cu(3)-S(1h)	2.33(1)
Cu(3)-S(1i)	2.435(9)
Cu(4)-S(1g)	2.315(9)
Cu(4)-S(1h)	2.559(8)
Cu(4)-S(1i)	2.330(9)
Cu(4)-S(1j)	2.26(1)

ตารางที่ 3.14 (ต่อ)

พันธะ	มุมพันธะ (°)
S(1f)-Cu(3)-S(1g)	116.0(3)
S(1f)-Cu(3)-S(1h)	112.7(3)
S(1f)-Cu(3)-S(1i) [']	112.7(3)
S(1g)-Cu(3)-S(1h)	113.7(3)
S(1g)-Cu(3)-S(1i) [']	100.3(3)
S(1h)-Cu(3)-S(1i) [']	99.6(3)
S(1g)-Cu(4)-S(1h)	108.1(3)
S(1g)-Cu(4)-S(1j)	112.8(4)
S(1g)-Cu(4)-S(1i)	116.1(3)
S(1h)-Cu(4)-S(1j)	111.5(3)
S(1h)-Cu(4)-S(1i)	85.8(3)
S(1j)-Cu(4)-S(1i)	118.8(4)

หมายเหตุ : Superscript จะสัมพันธ์กับสมมาตรดังนี้

$$' = 1 - x, -y, -z$$



รูปที่ 3.25 โครงสร้างของ $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4$ ในหน่วยเซลล์ (พล็อตตามแกน a)

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ พบว่ามีระบบผลึกเป็นไตรคลินิกอยู่ในหมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ มีแคตไอออนอิสระ $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]^{4+}$ จำนวน 2 โมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์ (รูปที่ 3.25) โดยแต่ละโมเลกุลมีศูนย์กลางสมมาตรและคอปเปอร์มีการจัดตัวในระนาบเดียวกัน 4 อะตอม ซึ่งมีลิแกนด์ bimztH_2 ใช้ซัลเฟอร์ในการสร้างพันธะกับคอปเปอร์ในแบบ terminal เป็นจำนวน 4 โมเลกุลและมีลิแกนด์ bimztH_2 สร้างพันธะกับคอปเปอร์แบบ μ_2 -S bridging จำนวน 6 โมเลกุล (รูปที่ 3.23 และ 3.24) โดยรูปทรงทางเรขาคณิตรอบคอปเปอร์แต่ละอะตอมเป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าบิดเบี้ยว ซึ่งมีมุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์ของโมเลกุลที่ 1 อยู่ในช่วง $89.5(3) - 127.7(3)^\circ$ และโมเลกุลที่ 2 อยู่ในช่วง $85.8(3) - 118.8(4)^\circ$ (ตารางที่ 3.13 และ 3.14) เมื่อพิจารณารูปที่ 3.24 และ 3.25 พบว่าระนาบของลิแกนด์ทุกโมเลกุลมีลักษณะเอียงต่อระนาบของกลุ่ม Cu_4 โดยมีคู่อะตอมของ S1a กับ S1b ในโมเลกุลที่ 1 และ S1g กับ S1h ในโมเลกุลที่ 2 ซึ่งมีการจัดตัวอยู่นอกระนาบของกลุ่ม Cu_4 และก่อให้เกิด core ของ Cu_2S_2 โดยคู่อะตอมดังกล่าวเป็น bridging ที่ไม่สมมาตร ซึ่งเป็นผลมาจากความยาวพันธะ $\text{Cu}(1)\text{-S}(1a)$ สั้นกว่า $\text{Cu}(2)\text{-S}(1a)$ และ $\text{Cu}(2)\text{-S}(1b)$ สั้นกว่า $\text{Cu}(1)\text{-S}(1b)$ ในโมเลกุลที่ 1 (ตารางที่ 3.13) และความยาวพันธะ $\text{Cu}(4)\text{-S}(1g)$ สั้นกว่า $\text{Cu}(3)\text{-S}(1g)$ และ $\text{Cu}(3)\text{-S}(1h)$ สั้นกว่า $\text{Cu}(4)\text{-S}(1h)$ ในโมเลกุลที่ 2 (ตารางที่ 3.14) โดยมีลักษณะเช่นเดียวกับ bridging ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{bimztH}_2)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Raper *et al.*, 1988)

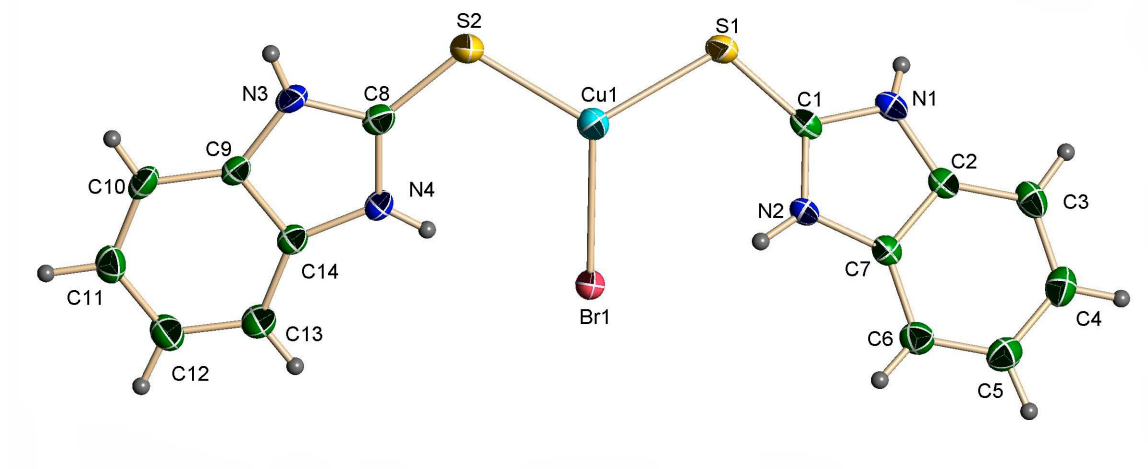
ความยาวพันธะ Cu-S แบบ terminal อยู่ในช่วง $2.26(1) - 2.293(9) \text{ \AA}$ ซึ่งมีค่าสั้นกว่าความยาวพันธะ Cu-S แบบ bridging โดยอยู่ระหว่าง $2.31(1) - 2.559(8) \text{ \AA}$ แต่ยังคงอยู่ในช่วงของความยาวพันธะ Cu-S ($2.196 - 2.631 \text{ \AA}$) ใน dinuclear (Creighton *et al.*, 1985) และ tetranuclear (Crumbliss *et al.*, 1974)

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว พบแรงกระทำระหว่างคอปเปอร์ $\text{Cu}(I) \cdots \text{Cu}(I)$ เกิดขึ้นอยู่ภายใน core ของ Cu_2S_2 มีระยะเท่ากับ $2.687(5)$ และ $2.671(5) \text{ \AA}$ ในโมเลกุลที่ 1 และ 2 ตามลำดับ เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Mehrotra and Hoffman (1978) นอกจากนี้ยังมีอะตอมคลอรีนทำหน้าที่เป็นแอนไอออน และมีโมเลกุลของน้ำอยู่ในโครงผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Cu}_4(\text{bimztH}_2)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

สำหรับการหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ และ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ใช้โปรแกรม SHELXTL NT version 6.12 ซึ่งได้ข้อมูลผลึก (ตารางที่ 3.15 และ 3.17) ค่าของความยาวพันธะ มุมพันธะ (ตารางที่ 3.15 - 3.18) และโครงสร้างของโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 3.26 - 3.29

ตารางที่ 3.15 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(bimztH₂)₂Br]

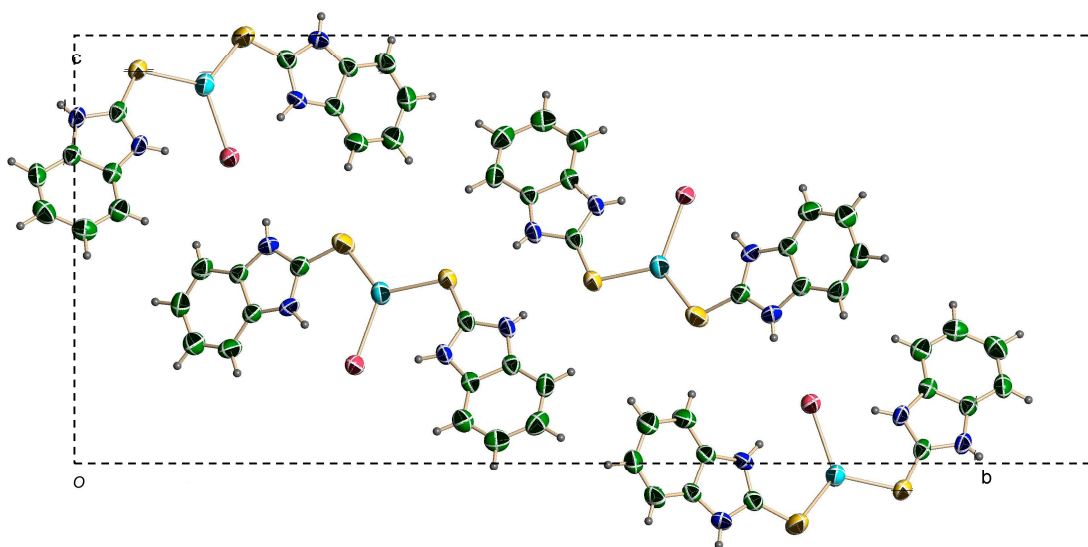
สารประกอบเชิงซ้อน	[Cu(bimztH ₂) ₂ Br]
สูตรโมเลกุล	CuC ₁₄ H ₁₂ N ₄ S ₂ Br
น้ำหนักโมเลกุล	443.85
อุณหภูมิ	293(2) K
ระบบผลึก	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No.14)
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	4.1549(4)
<i>b</i> (Å)	28.708(3)
<i>c</i> (Å)	13.2735(13)
α (°)	90
β (°)	95.564(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1575.8(3)
<i>Z</i>	4
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.871
<i>F</i> (000)	880
Crystal size (mm ³)	0.455 × 0.052 × 0.04
Reflections collected	12490
Independent reflections	3192
<i>R</i>	0.0466
<i>R</i> _w	0.0955



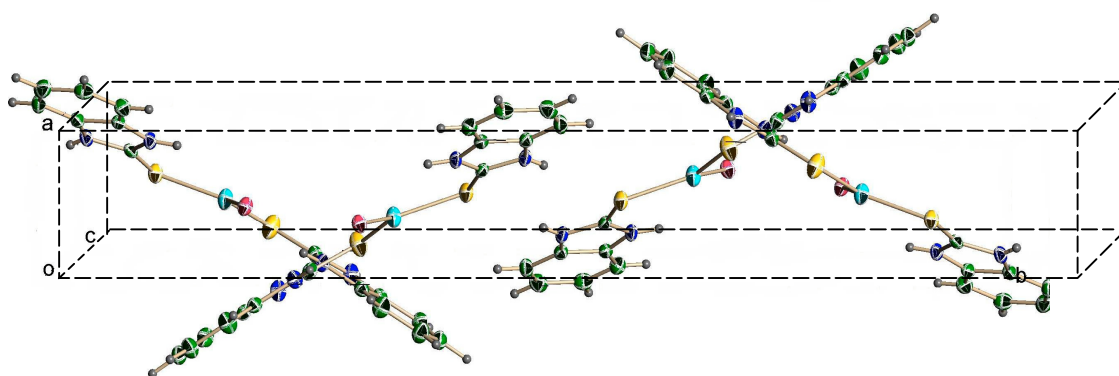
รูปที่ 3.26 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$

ตารางที่ 3.16 ความยาวพันธะและมุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์
ในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$

ความยาวพันธะ (Å)		มุมพันธะ (°)	
Cu(1)-S(2)	2.2189(15)	S(2)-Cu(1)-S(1)	119.58(5)
Cu(1)-S(1)	2.2463(13)	S(2)-Cu(1)-Br(1)	121.08(4)
Cu(1)-Br(1)	2.4345(8)	S(1)-Cu(1)-Br(1)	118.74(4)



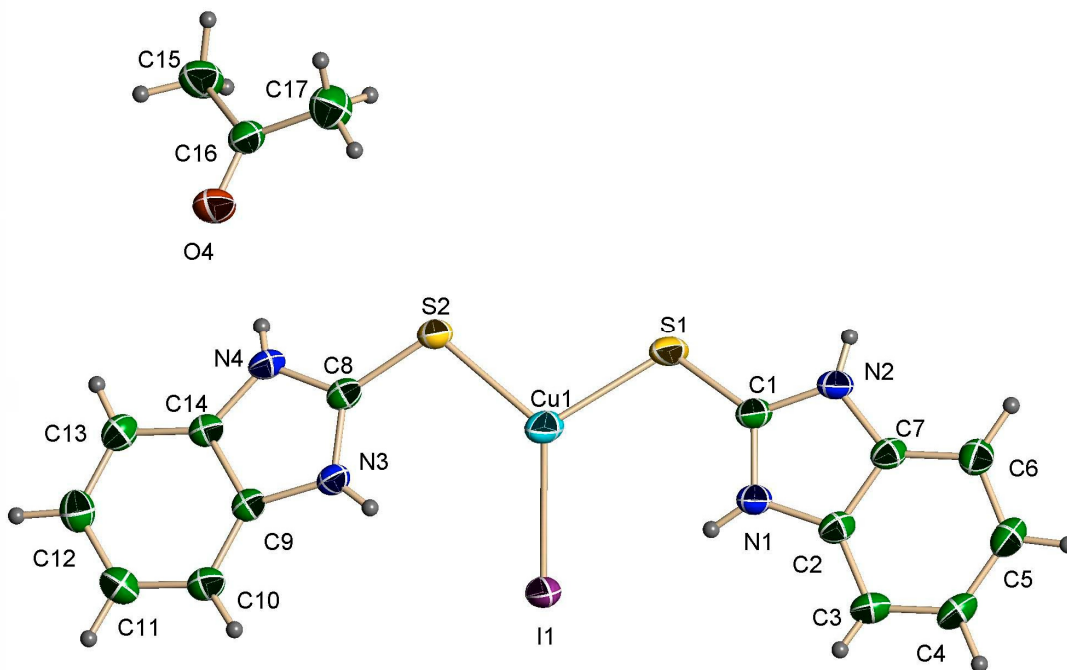
รูปที่ 3.27 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ ในหน่วยเซลล์
(พล็อตตามแกน a)



รูปที่ 3.28 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ ในหน่วยเซลล์

ตารางที่ 3.17 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}]\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$

สารประกอบเชิงซ้อน	$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}]\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$
สูตรโมเลกุล	$\text{CuC}_{17}\text{H}_{18}\text{IN}_4\text{O}_2\text{S}_2$
น้ำหนักโมเลกุล	548.91
อุณหภูมิ (K)	293(2)
ระบบผลึก	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$ (No.14)
Unit cell dimensions	
a (Å)	4.5154(3)
b (Å)	22.2157(15)
c (Å)	20.4062(14)
α (°)	90
β (°)	94.8180(10)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2039.8(2)
Z	4
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.787
$F(000)$	1080
Crystal size (mm ³)	$0.381 \times 0.142 \times 0.084$
Reflections collected	16220
Independent reflections	4177
R	0.0414
R_w	0.0483

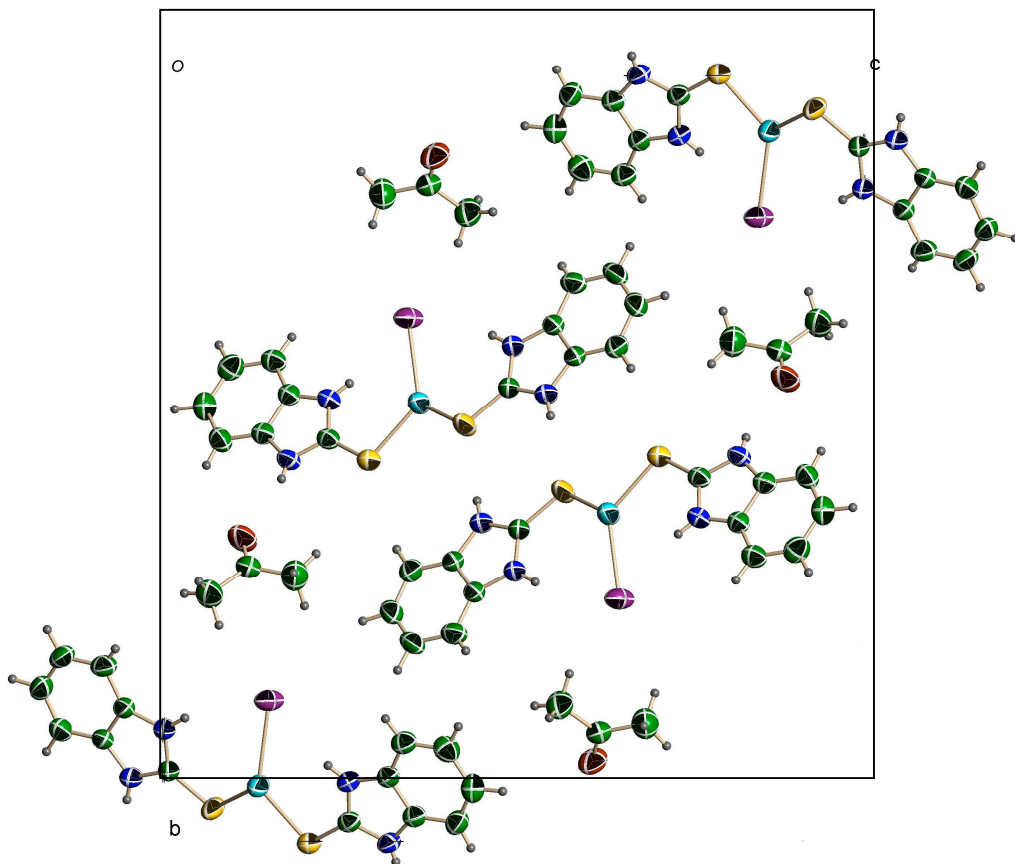


รูปที่ 3.29 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$

ตารางที่ 3.18 ความยาวพันธะและมุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์

ในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$

ความยาวพันธะ (Å)		มุมพันธะ (°)	
Cu(1)-S(2)	2.2426(12)	S(2)-Cu(1)-S(1)	107.10(5)
Cu(1)-S(1)	2.2601(16)	S(2)-Cu(1)-I(1)	127.29(4)
Cu(1)-I(1)	2.5480(7)	S(1)-Cu(1)-I(1)	119.97(5)



รูปที่ 3.30 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2]\text{I}\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ในหน่วยเซลล์
(พล็อตตามแกน a)

จากผลการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ และ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่าผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองอยู่ในระบบมอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/c$ มีจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 4 (รูปที่ 3.27 และ 3.30) ซึ่งคอปเปอร์สร้างพันธะกับเฮไลด์จำนวนหนึ่งพันธะและสร้างพันธะกับซัลเฟอร์จำนวนสองพันธะ โดยความยาวพันธะ Cu-S อยู่ระหว่าง 2.2189(15) - 2.5480(7) Å (ตารางที่ 3.16 และ 3.18) มีค่าใกล้เคียงกับความยาวพันธะที่พบในสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบสามเหลี่ยมแบนราบ เช่น $\text{Cu}_2(\text{mimtH})_5^{2+}$ (Atkinson *et al.*, 1985) และ $[\text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]^{2-}$ (Coucovanis *et al.*, 1980) แต่เมื่อพิจารณามุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$ และ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (ตารางที่ 3.16 และ 3.18) มีค่าไม่เท่ากับ 120° ดังเห็นได้จากรูปทรงทางเรขาคณิตรอบอะตอมคอปเปอร์เป็นแบบสามเหลี่ยมแบนราบที่บิดเบี้ยว และพบแรงกระทำภายในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองได้แก่ N-H...Br และ N-H...I และแรงกระทำระหว่างโมเลกุล คือ N(1)-H(1)...S(1) โดยแรงกระทำดังกล่าว ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนสามารถจัดตัวได้เสถียรในสภาวะของแข็ง (ตารางที่ 3.19 และ รูปที่ 3.31)

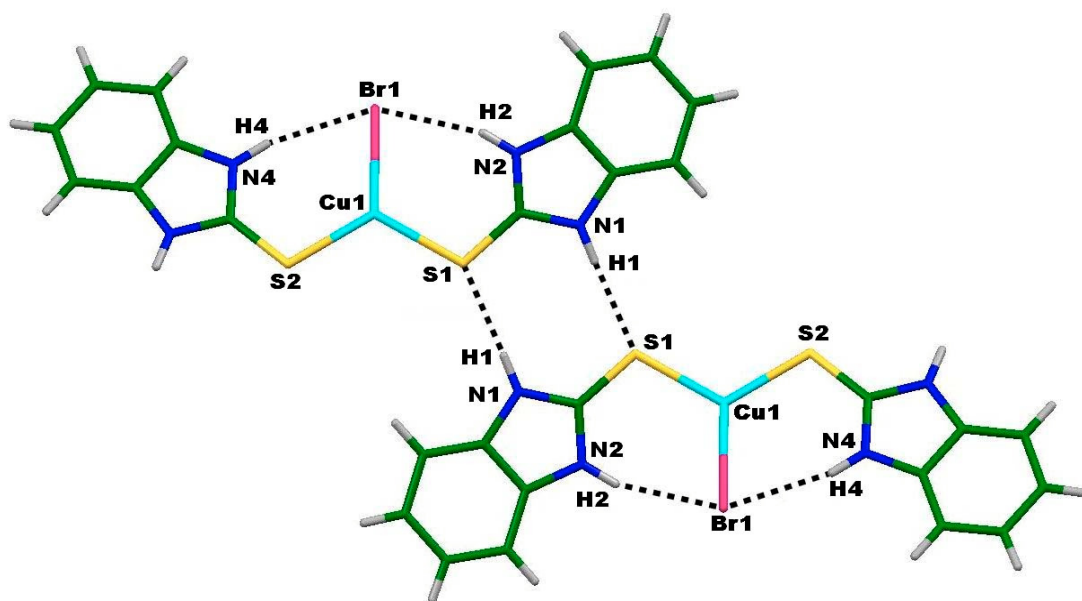
นอกจากนี้ในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ซึ่งมีโมเลกุลของอะซีโตนในโครงผลึก เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง N(4)-H(4A) กับ O(1)

ตารางที่ 3.19 แสดงอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$

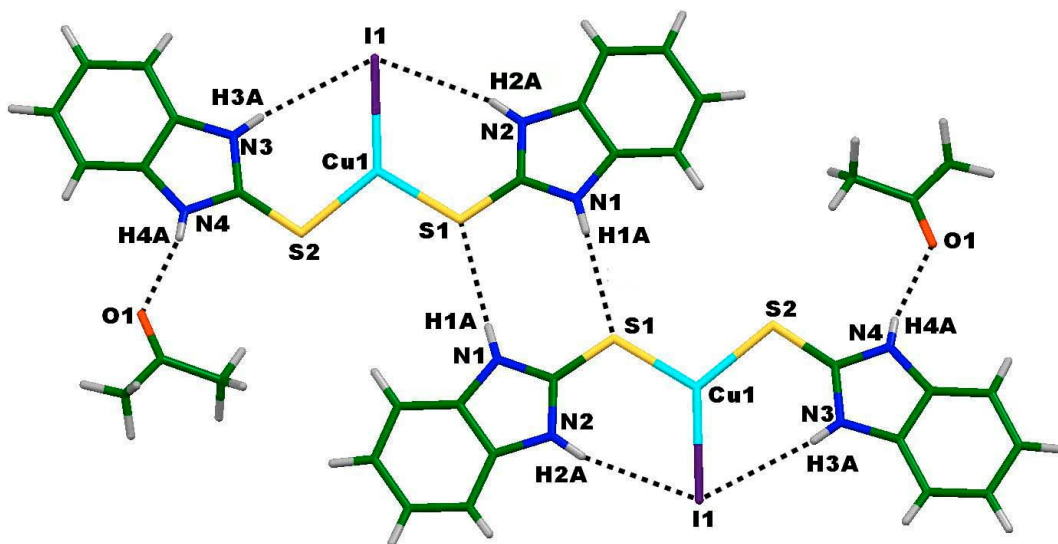
และ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$

สารประกอบเชิงซ้อน	D-H...A	ความยาวพันธะ (Å)			มุมพันธะ (°)
		D-H	H...A	D...A	D-H...A
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$	N(1)-H(1)...S(1)	0.86	2.57	3.376(4)	157
	N(2)-H(2)...Br(1)	0.86	2.67	3.360(3)	147
	N(4)-H(4)...Br(1)	0.86	2.53	3.362(4)	162
$[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	N(1)-H(1)...S(1)	0.86	2.47	3.333(4)	178
	N(2)-H(2A)...I(1)	0.86	2.83	3.648(4)	159
	N(3)-H(3A)...I(1)	0.86	2.91	3.667(3)	149
	N(4)-(4A)...O(1)	0.86	2.01	2.842(5)	163

หมายเหตุ : D = Donor atom, A = Acceptor atom



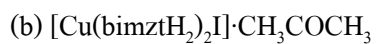
(a)



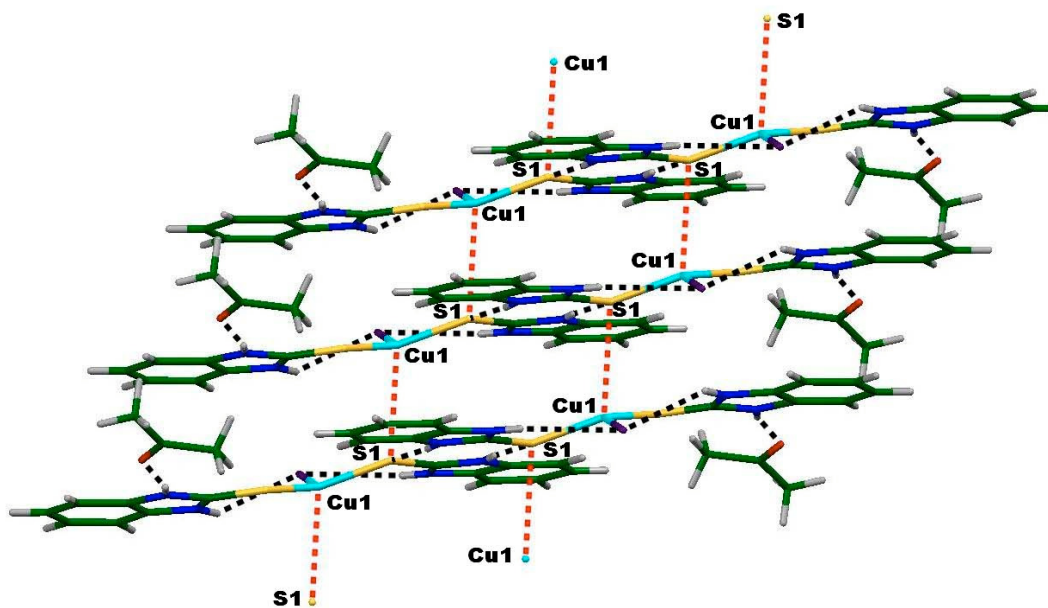
(b)

รูปที่ 3.31 แสดงอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน

(a) $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{Br}]$



ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}]\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ยังมีแรงกระทำระหว่างชั้นของโมเลกุล คือ $\text{Cu}(1)\cdots\text{S}(1)$ เท่ากับ 3.138 Å (รูปที่ 3.32)



รูปที่ 3.32 แสดงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bimztH}_2)_2\text{I}]\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$