

การศึกษาโครงสร้างผลึกและการวิเคราะห์ทางความร้อนของสารประกอบเชิงซ้อน

คอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไธโอยูเรีย

Crystal Structure and Thermal Analysis of Copper(I) Diphenylthiourea  
Complexes

ลม้าย สิงห์โกมล

Lamai Singhagomol

๑

|           |               |     |      |     |
|-----------|---------------|-----|------|-----|
| เลขที่    | ๐๐4๓4         | ๑4๖ | ๑๖43 | ๒-๒ |
| Order Key | 28866         |     |      |     |
| Bib Key   | 177754        |     |      |     |
|           | 1 2 ก.ค. 2543 |     |      |     |

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Master of Science Thesis in Chemical Studies

Prince of Songkla University

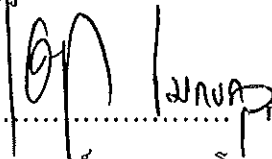
2543

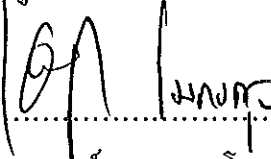
ชื่อวิทยานิพนธ์      การศึกษาโครงสร้างผลึกและการวิเคราะห์ทางความร้อนของสาร  
ประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไดฟีนิลไซโอยูเรีย  
ผู้เขียน              นางสาวลม้าย      สิงห์โกมล  
สาขาวิชา              เคมีศึกษา

---

คณะกรรมการที่ปรึกษา

คณะกรรมการสอบ

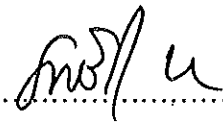
1๕๐๑ ๓๓๖๑๕๔ ..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชวง ภาควัตถุขัย)  
  
..... กรรมการ  
(อาจารย์เจษฎา โมกขกุล)

1๕๐๑ ๓๓๖๑๕๔ ..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชวง ภาควัตถุขัย)  
  
..... กรรมการ  
(อาจารย์เจษฎา โมกขกุล)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประวิทย์ สุกแก้ว)

  
..... กรรมการ  
(ดร.ศิริรัตน์ กลวิงศ์ )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย จดบันทึก  
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา

  
.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. นพรัตน์ บำรุงรักษ์)  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์      การศึกษาโครงสร้างผลึกและการวิเคราะห์ทางความร้อนของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไดฟีนิลโทโอยูเรีย

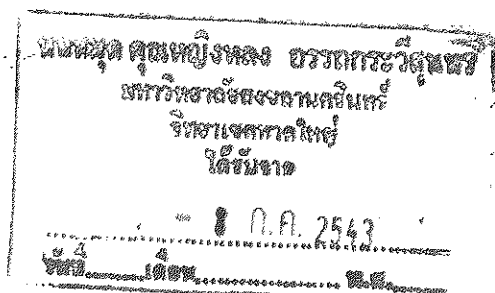
ผู้เขียน                นางสาวลม้าย สิงห์โกมล

สาขาวิชา              เคมีศึกษา

ปีการศึกษา            2542

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อน  $[Cu(dptu)_2Cl].H_2O$ ,  $[Cu(dptu)_2Br].H_2O$  และ  $[Cu(dptu)_2I].H_2O$  สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง คอปเปอร์ (I) เฮไลด์ ( $CuX$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) กับลิแกนด์ ไดฟีนิลโทโอยูเรีย (dptu) โดยใช้อัตราส่วน  $CuX:dptu$  เป็น 1:2, 1:2.5 และ 1:3 ใน อะซีโตไนไตรล์ ผลการศึกษาสมบัติทางด้านอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR) พบสเปกตรัมของน้ำปรากฏที่ตำแหน่ง  $3620\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาสมบัติทางด้านความร้อนโดยเทคนิค เทอร์โมกราวิเมตรี (TG) ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และ ดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) ที่พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนมีการสลายตัวของน้ำช่วงอุณหภูมิ  $90 - 130\text{ }^{\circ}C$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Cu(dptu)_2Cl].H_2O$  ที่อุณหภูมิประมาณ  $300\text{ }^{\circ}C$  จำนวนจากเทอร์โมแกรม คาดว่าจะเป็น CuS การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า ผลึกทั้งสามมีโครงสร้างคล้ายกัน คือเป็น isomorphous กัน โดยมีระบบผลึกเป็น triclinic, หมู่ปริภูมิ  $P\bar{1}$ , จำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์ (Z) เท่ากับ 2 อะตอมคอปเปอร์มีรูปร่างเรขาคณิตเป็นแบบสามเหลี่ยมแบนราบที่บิดเบี้ยว (distorted trigonal planar) พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ( $NH\cdots X$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) และพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ( $H_2O\cdots HN, S\cdots H_2O$ ) มีอิทธิพลต่อโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลสารประกอบเชิงซ้อน



|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Thesis Title</b>  | Crystal Structure and Thermal Analysis of Copper(I)<br>Diphenylthiourea Complexes |
| <b>Author</b>        | Miss Lamai Singhagomol  |
| <b>Major Program</b> | Chemical Studies  |
| <b>Academic Year</b> | 1999  |

### Abstract

[Cu(dptu)<sub>2</sub>Cl].H<sub>2</sub>O , [Cu(dptu)<sub>2</sub>Br].H<sub>2</sub>O and [Cu(dptu)<sub>2</sub>I].H<sub>2</sub>O have been synthesized by the reaction of copper(I) halide(CuX ; X = Cl , Br , I) with diphenylthiourea(dptu) in acetonitrile. The ratio of CuX : dptu are 1:2 , 1:25 and 1:3. The infrared spectra of the three complexes show the peak of water molecule at 3620 cm<sup>-1</sup>, that agrees with the thermal behaviours investigated by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry(DSC), which the composition of complexes is initiated by dehydration around 90 – 130 °C. The decomposition product at 300 °C of [Cu(dptu)<sub>2</sub>Cl].H<sub>2</sub>O calculated from TG curve expected to be CuS. The structure of complexes were determined by single crystal x-ray diffraction methods. All of complexes are isomorphous, crystallized in the triclinic, space group  $P\bar{1}$  with formula unit (Z) = 2. The copper atom has a distorted trigonal planar geometry. The intramolecular hydrogen bond type NH...X (X = Cl , Br , I) and intermolecular hydrogen bond type H<sub>2</sub>O...HN, S...H<sub>2</sub>O play the important role to the stereochemistry of the molecules.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เหวง ภควัตชัย ที่ได้ชี้แนะแนวทางในการศึกษาค้นคว้า ให้คำปรึกษาและตรวจแก้ไขข้อบกพร่องตั้งแต่เริ่มต้น ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ให้ลุล่วงไปได้ด้วยดี และ ขอขอบคุณ อาจารย์ เจษฎา โมกขกุล ที่ได้ช่วยเหลือให้คำแนะนำและข้อคิดอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง จนวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จสมบูรณ์ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ Prof. Allan H. White แห่งมหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก และ ดร. ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ รังสิต ที่ได้กรุณาเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประวิทย์ สุกแก้ว และ ดร. ศรีรัตน์ กลิงศ์ ที่ได้กรุณาแนะนำตรวจแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์สัมพันธ์ วงศ์นาวา , อาจารย์ผดุง บุญสิน และ คุณชำนาญ ราษฎร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจสอบธาตุเบื้องต้นด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ ขอขอบคุณอาจารย์หลักสูตรวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง TGA ขอขอบคุณ คุณวรรณมา เตี้ยวาริช และ น้อง ๆ เจ้าหน้าที่ประจำหน่วยปฏิบัติการวิเคราะห์กลาง คณะทรัพยากรธรรมชาติ ที่ได้ช่วยเหลือในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารเชิงซ้อน

ขอขอบคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ทุกท่านที่ได้ให้ความรู้ ให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา ตลอดจนบุคลากรภาควิชาเคมีและน้อง ๆ นักศึกษาปริญญาโทภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจตลอดมา

ขอขอบคุณผู้บริหาร โรงเรียนหาดใหญ่วิทยาลัยสมบูรณ์กุลกันยา ที่ได้ให้โอกาสในการลาศึกษาต่อ และ ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย ที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดามารดาและพี่น้อง ที่ได้ส่งเสริมในการศึกษาตลอดมา คุณประโยชน์ใด ๆ ที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขออุทิศเป็นผลบุญให้กับคุณยายผู้เป็นที่รักยิ่ง

ลม้าย สิงห์กมล

## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อ  | (3)  |
| Abstract  | (4)  |
| กิตติกรรมประกาศ   | (5)  |
| สารบัญ  | (6)  |
| รายการตาราง   | (8)  |
| รายการภาพประกอบ   | (10) |
| ตัวย่อและสัญลักษณ์  | (13) |
| บทที่   |      |
| 1 บทนำ  | 1    |
| บทนำตั้งเรื่อง  | 1    |
| การตรวจเอกสาร   | 3    |
| วัตถุประสงค์  | 11   |
| 2 วิธีการวิจัย  | 12   |
| อุปกรณ์และเครื่องมือ  | 12   |
| สารเคมี   | 13   |
| การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dptu})_n\text{X}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ | 13   |
| การวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์  | 16   |
| การหาปริมาณร้อยละของคอปเปอร์และซัลเฟอร์   | 17   |
| การหาปริมาณร้อยละไนโตรเจน   | 19   |
| การหาความหนาแน่นของผลึก   | 21   |
| การศึกษาสมบัติทางความร้อน   | 21   |
| การศึกษาโครงสร้างผลึก   | 22   |

## สารบัญ (ต่อ)

|   | หน้า |
|---|------|
| 3 ผลการทดลอง                                      | 30   |
| ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและ                      | 30   |
| การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของธาตุในสารประกอบ        | 30   |
| ผลการศึกษาเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์                   | 31   |
| ผลการศึกษาอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี                   | 31   |
| ผลการศึกษาจากการถ่ายภาพเอกซเรย์                   | 44   |
| ผลการคำนวณหาโครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ | 45   |
| ผลการศึกษาทางด้านความร้อน                         | 91   |
| 4 อภิปรายผลการทดลอง                               | 100  |
| 5 สรุปผลการทดลอง                                  | 117  |
| บรรณานุกรม  | 119  |
| ภาคผนวก   | 126  |
| ภาคผนวก ก   | 126  |
| ภาคผนวก ข   | 136  |
| ภาคผนวก ค   | 137  |
| ประวัติผู้เขียน                                   | 141  |

## รายการตาราง

| ตาราง   | หน้า |
|---|------|
| 1 ชนิดต่าง ๆ ของคอปเปอร์โปรตีน  | 2    |
| 2 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I)กับไซโอยูเรียและ<br>ซีสตีนิวเตดไซโอยูเรียบางตัว  | 4    |
| 3 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I)กับไซโอยูเรียและ<br>ซีสตีนิวเตดไซโอยูเรียบางตัว  | 5    |
| 4 สมบัติทางกายภาพบางประการของลิแกนด์ไดฟีนิลไซโอยูเรียและ<br>สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไซโอยูเรีย   | 30   |
| 5 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละของคอปเปอร์, ซัลเฟอร์ และ<br>ไนโตรเจน ในสารประกอบ   | 31   |
| 6 ข้อมูลผลึก $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ และ<br>$[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 46   |
| 7 พิกัดของอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   | 47   |
| 8 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   | 49   |
| 9 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 51   |
| 10 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   | 54   |
| 11 พิกัดของอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 61   |
| 12 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 63   |
| 13 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   | 65   |
| 14 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   | 68   |
| 15 พิกัดของอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   | 75   |
| 16 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   | 77   |
| 17 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 79   |
| 18 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 82   |



รายการตาราง (ต่อ)

| ตาราง |   | หน้า |
|-------|---|------|
| 19    | พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$<br>( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )                                       | 87   |
| 20    | อินฟราเรดสเปกตรัมของลิแกนด์ไดฟีนิลโรโอยูเรียและ<br>สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไดฟีนิลโรโอยูเรีย   | 106  |
| 21    | การเปรียบเทียบความยาวพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)  | 110  |
| 22    | การเปรียบเทียบมุมพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)  | 112  |
| 23    | ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ และ<br>$[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ในบรรยากาศของออกซิเจน | 116  |
| 24    | การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสาร   | 129  |

## รายการภาพประกอบ

| ภาพประกอบ   | หน้า |
|---|------|
| 1 โครงสร้างที่เป็นไปได้ของ Hemocyanin   | 1    |
| 2 โครงสร้างแบบต่าง ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง<br>คอปเปอร์(I) กับ ไทโอยูเรียและซัสติดีนเตคไทโอยูเรีย                      | 6    |
| 3 โครงสร้างของ $[(\text{CuCN})_2(\text{tu})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ORTEP plot)                                       | 8    |
| 4 โครงสร้างของ $[(\text{CuCN})_2(\text{tu})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (โครงสร้างตามแกน b)                                | 8    |
| 5 โครงสร้างของ $[(\text{CuCN})_2(\text{detu})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ORTEP plot)                                       | 9    |
| 6 โครงสร้างของ $[(\text{CuCN})_2(\text{detu})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (โครงสร้างตามแกน b)                                | 9    |
| 7 การเม้าท์ผลึก   | 22   |
| 8 หัวโกนิโอมิเตอร์  | 23   |
| 9 กล้องไวส์เซนเบอร์ก  | 24   |
| 10 แกนหมุนทั้ง 4 ของเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์   | 26   |
| 11 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของคอปเปอร์ใน $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                | 32   |
| 12 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของซัลเฟอร์ และ คลอรีน ใน<br>$[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 33   |
| 13 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของคอปเปอร์ใน $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                | 34   |
| 14 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของซัลเฟอร์ ใน $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$               | 35   |
| 15 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของโบรมีนใน $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                  | 36   |
| 16 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของคอปเปอร์ใน $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                 | 37   |
| 17 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของซัลเฟอร์ใน $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                 | 38   |
| 18 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของไอโอดีนใน $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                  | 39   |
| 19 อินฟราเรดสเปกตรัมของ dptu  | 40   |
| 20 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                                      | 41   |
| 21 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                                      | 42   |
| 22 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                                       | 43   |

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

| ภาพประกอบ   | หน้า |
|---|------|
| 23 ภาพถ่ายเอกซเรย์โดยวิธีหมุนแบบแกว่งกวัดของผลึก<br>[Cu(dptu) <sub>2</sub> I].H <sub>2</sub> O              | 44   |
| 24 ภาพถ่ายเอกซเรย์โดยวิธีของไวส์เซนเบอร์กชั้นที่ศูนย์<br>ของผลึก [Cu(dptu) <sub>2</sub> I].H <sub>2</sub> O | 44   |
| 25 โครงสร้างของ [Cu(dptu) <sub>2</sub> Cl].H <sub>2</sub> O (ORTEP plot)                                    | 59   |
| 26 โครงสร้างของ [Cu(dptu) <sub>2</sub> Cl].H <sub>2</sub> O (ตามแกน c)                                      | 60   |
| 27 โครงสร้างของ [Cu(dptu) <sub>2</sub> Br].H <sub>2</sub> O (ORTEP plot)                                    | 73   |
| 28 โครงสร้างของ [Cu(dptu) <sub>2</sub> Br].H <sub>2</sub> O (ตามแกน c)                                      | 74   |
| 29 โครงสร้างของ [Cu(dptu) <sub>2</sub> I].H <sub>2</sub> O (ORTEP plot)                                     | 88   |
| 30 โครงสร้างของ [Cu(dptu) <sub>2</sub> I].H <sub>2</sub> O (ตามแกน a)                                       | 89   |
| 31 โครงสร้างของ [Cu(dptu) <sub>2</sub> X].H <sub>2</sub> O ในหน่วยเซลล์                                     | 90   |
| 32 เทอร์โมแกรมของลิแกนด์ dptu   | 92   |
| 33 DSC curve ของลิแกนด์ dptu  | 93   |
| 34 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dptu) <sub>2</sub> Cl].H <sub>2</sub> O                              | 94   |
| 35 DSC curve ของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dptu) <sub>2</sub> Cl].H <sub>2</sub> O                               | 95   |
| 36 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dptu) <sub>2</sub> Br].H <sub>2</sub> O                              | 96   |
| 37 DSC curve ของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dptu) <sub>2</sub> Br].H <sub>2</sub> O                               | 97   |
| 38 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dptu) <sub>2</sub> I].H <sub>2</sub> O                               | 98   |
| 39 DSC curve ของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dptu) <sub>2</sub> I].H <sub>2</sub> O                                | 99   |
| 40 โครงสร้างโมเลกุล [Cu(dptu) <sub>2</sub> X].H <sub>2</sub> O  | 110  |
| 41 โครงสร้างโมเลกุล [Cu(tpt) <sub>2</sub> Cl]   | 111  |
| 42 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึก   | 127  |

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

| ภาพประกอบ  | หน้า |
|--|------|
| 43 TG Curve ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขั้นตอนเดียว                | 130  |
| 44 microbalance ระบบ null-mechanism                            | 131  |
| 45 แผนภาพแสดงส่วนของ sample pan , microbalance , thermocouple  | 133  |
| 46 pan – compensating DSC                                      | 134  |
| 47 DSC Curve   | 135  |
| 48 ตัวอย่างกราฟมาตรฐานการหาปริมาณเซลล์เฟอร์ โดยวิธีวัดความขุ่น | 140  |

### ตัวย่อและสัญลักษณ์

|                  |   |                                       |
|------------------|---|---------------------------------------|
| มม.              | = | มิลลิเมตร                             |
| มล.              | = | มิลลิลิตร                             |
| Å                | = | อังสตรอม (อังสตรอม = $10^{-10}$ เมตร) |
| atu              | = | acetylthiourea                        |
| $\text{cm}^{-1}$ | = | wavenumber                            |
| °                | = | องศา                                  |
| °C               | = | องศาเซลเซียส                          |
| detu             | = | diethylthiourea                       |
| dmtu             | = | dimethylthiourea                      |
| dptu             | = | diphenylthiourea                      |
| etu              | = | ethylenethiourea                      |
| ettu             | = | ethylthiourea                         |
| g                | = | gram                                  |
| J                | = | Joule                                 |
| kJ               | = | kilojoule                             |
| mimtH            | = | 1-methylimidazolidine-2-thione        |
| min              | = | minute                                |
| ml               | = | millilitre                            |
| mtu              | = | methylthiourea                        |
| N                | = | Normality                             |
| nm               | = | nanometre                             |
| ntu              | = | naphthylthiourea                      |
| ppm              | = | parts per million                     |
| pm               | = | picometre                             |
| tmtu             | = | tetramethylthiourea                   |

ตัวย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

tpt = tetrahydro – 1*H* – pyrimidine – 2 – thione

tu = thiourea

V = volume

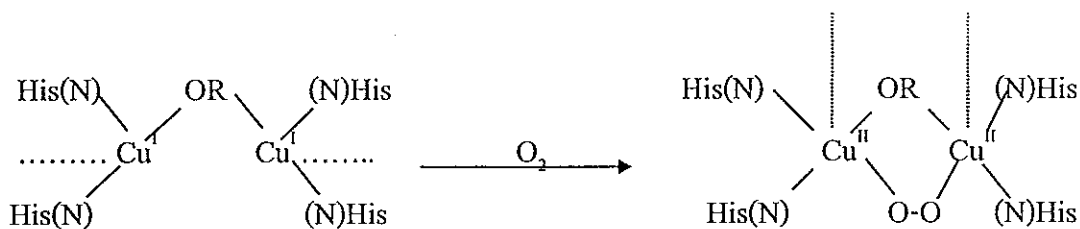
# บทที่ 1

## บทนำ

### บทนำสั้นเรื่อง

คอปเปอร์ (Cu) เป็นธาตุในหมู่ 1B หรือหมู่ 11 มีการจัดโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  ถึงแม้ว่า การจัดอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ใน  $ns^1$  คล้ายกับโลหะอัลคาไลน์ แต่ก็มีสมบัติที่แตกต่างกันมากเช่น มีค่า effective nuclear charge และค่าพลังงานไอออไนซ์เซชันสูง กว่ามาก ออกซิเดชันของคอปเปอร์ในสารประกอบที่เสถียรและพบบ่อย คือ +1 และ +2 ส่วน +3 และ +4 พบน้อยมาก (Cotton and Wilkinson, 1988 : 755)

คอปเปอร์ เป็นส่วนประกอบที่สำคัญใน โปรตีนหลายชนิดทั้งในพืชและสัตว์ดังแสดงในตาราง 1 โดยเฉพาะ hemocyanin ซึ่งเป็นโปรตีนที่ทำหน้าที่ลำเลียงออกซิเจนในสัตว์พวก molluscs และ arthropods หรือสัตว์ที่มีเลือดสีน้ำเงินซึ่งพบว่าจะมีอยู่ 2 form คือ Oxyhemocyanin โดยคอปเปอร์ จะมีเลขออกซิเดชันเป็น +2 และ deoxyhemocyanin โดย คอปเปอร์จะมีเลขออกซิเดชันเป็น +1 แต่ข้อมูลโครงสร้างของ คอปเปอร์(I) และ คอปเปอร์ (II) ยังไม่มีรายงานที่ชัดเจนเพียงแต่มีการสันนิษฐานไว่ว่าน่าจะมีโครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบ 1



ภาพประกอบ 1

โครงสร้างที่เป็นไปได้ของ Hemocyanin

(เส้นประแสดงถึงความไม่แน่นอนในการเกิดพันธะ)

ที่มา : Vickie, et. al., 1984 : 4765

ตาราง 1 ชนิดต่างๆ ของคออปเปอร์โปรตีน

| Type   | Occurrence                            | Function                                       |
|--|---------------------------------------|--|
| "Blue" electron carriers   |                                       |  |
| Azurin   | Algae, green leaves                   | electron transfer                              |
| Plastocyanin   | and other plants                      | (photosynthesis)                               |
| "Blue" oxidases (reducing O <sub>2</sub> to H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )    |                                       |  |
| Laccase  | Tree, fungal                          | oxidation of phenols and diamines              |
| Ascorbate oxidase  | Plants                                | oxidation of L-Ascorbic acid                   |
| "Nonblue" oxidases (reducing O <sub>2</sub> to H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) |                                       |  |
| Galactose oxidase  | Molds                                 | galactose oxidation                            |
| Oxygen carrier   |                                       |  |
| Hemocyanin   | Molluscs and arthropods               | oxygen transport                               |
| Copper monooxygenases  |                                       |  |
| Phenol <i>o</i> -monooxygenase (tyrosinase)                                    | Animal skin, melanoma insects, plants | tyrosine oxidation pigment (melanin) formation |
| Dopamine $\beta$ -Hydroxylase  | Adrenals                              | Converts dopamine to norepinephrine            |

ที่มา : Cotton and Wilkinson, 1988 : 1363



ดังนั้นการสังเคราะห์สารเชิงซ้อนของ คอปเปอร์(I) เพื่อศึกษาโครงสร้างจึงมีผู้ให้ความสนใจมากขึ้น ซึ่งลิแกนด์ที่ใช้ก็แตกต่างกันไป สารประกอบของ คอปเปอร์ (I) จะมีสมบัติเป็น diamagnetic และส่วนใหญ่จะไม่มีสีอันเป็นผลมาจากการจัดอิเล็กตรอนเต็มใน d ออร์บิทัล (close – shell configuration) ในกรณีที่มีสีอาจเป็นเพราะการที่ สารเชิงซ้อนได้รับพลังงานแสงแล้วทำให้อิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัล ของคอปเปอร์(I) ถูกกระตุ้นเข้าไปอยู่ในออร์บิทัลว่างของลิแกนด์ หรือเป็นเพราะลิแกนด์เองมีสี เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จะมีตั้งแต่ 2 , 3, 4 และ 5 แต่ที่พบบมากที่สุดคือ 4 ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี valence – shell electron – pair repulsion (Parker, 1993 : 258 )

คอปเปอร์(I) จัดเป็น soft acceptor จึงเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับพวก soft donor ligand ได้ดี โดยเฉพาะลิแกนด์ไซโอยูเรียและซัลไฟด์ไซโอยูเรีย เป็นลิแกนด์ที่น่าสนใจเนื่องจากมีอะตอมของ ไนโตรเจน (N) และ ซัลเฟอร์ (S) ซึ่งทั้งไนโตรเจน และซัลเฟอร์ ต่างก็เป็นอะตอมที่เป็นส่วนประกอบของโปรตีนหลายชนิดในสิ่งมีชีวิตที่สามารถจะเกิดพันธะ กับ โลหะคอปเปอร์ได้

#### การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(I) นิยมใช้ 2 วิธีคือ

1. เตรียมจากปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง ลิแกนด์ กับสารประกอบ คอปเปอร์(I)
2. เตรียมจากปฏิกิริยารีดักชันสารประกอบ คอปเปอร์(II) โดย ลิแกนด์

(Cotton and Wilkinson, 1988 : 760)

#### การตรวจเอกสาร

การศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(I) ไซโอยูเรียและซัลไฟด์ไซโอยูเรีย ในระยะแรก ๆ จะเป็นการศึกษาทางด้านเตรียมและสมบัติทางด้านอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 2

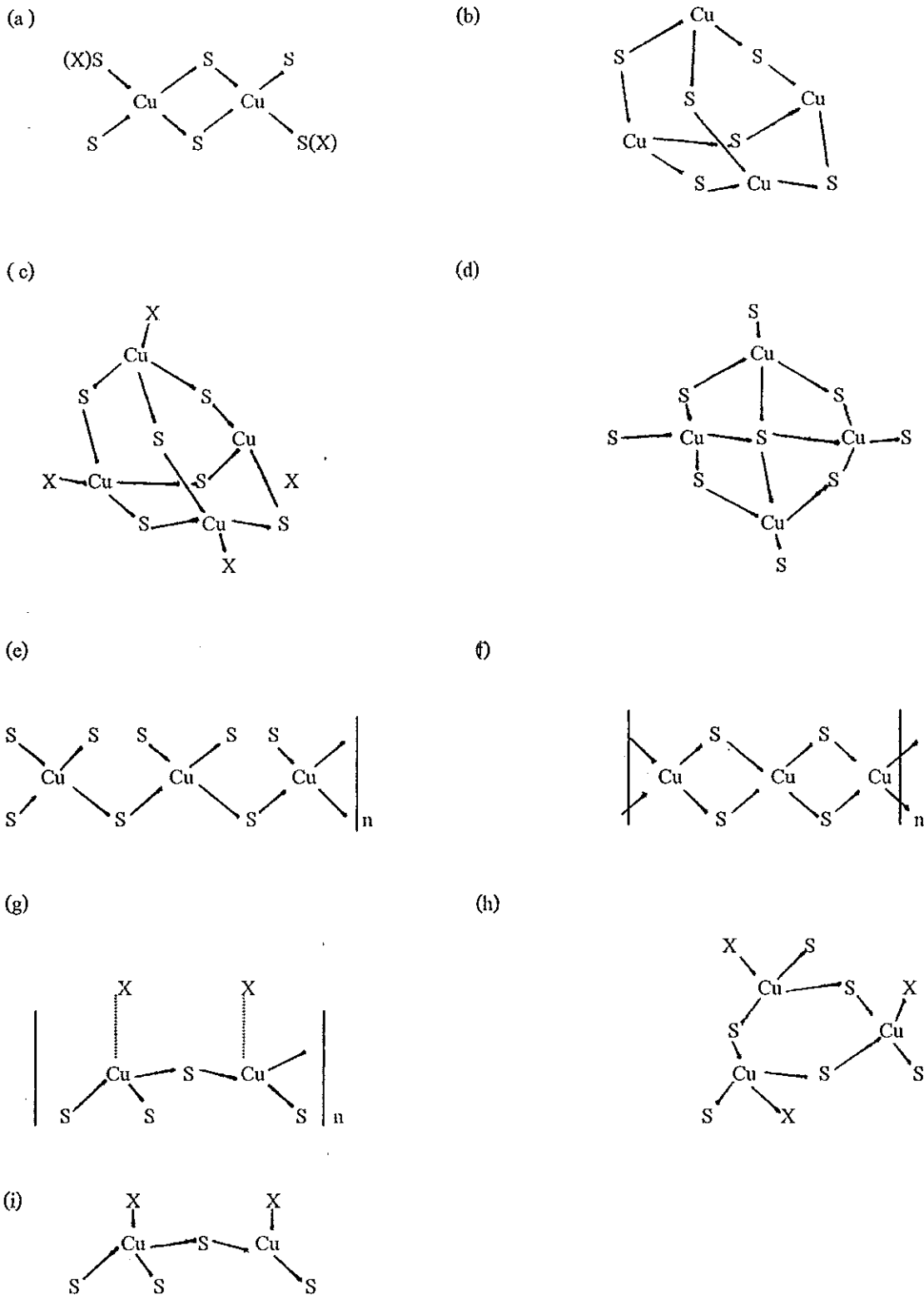
ตาราง 2 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I) กับไทโอยูเรียและ  
 ชั้นสตีควเตคไทโอ ยูเรียบางตัว

| เอกสารอ้างอิง      | สูตร โมเลกุล  |
|--------------------|---|
| Lane, 1959         | $\text{Cu}(\text{mtu})_4\text{Cl}$  |
| Banerjee, 1962     | $\text{Cu}(\text{atu})_2\text{Cl}$<br>$\text{Cu}(\text{atu})_3\text{Cl}$<br>$\text{Cu}(\text{atu})_2\text{OH}$<br>$\text{Cu}(\text{atu})_3\text{OH}$<br>$\text{CH}_3\text{COOCu.atu}$<br>$\text{Cu}_2\text{SO}_4.4\text{atu}$   |
| Banerjee, 1963     | $\text{Cu}(\text{dptu})\text{OH}$<br>$\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}$<br>$\text{Cu}_2(\text{dptu})_2\text{SO}_4$<br>$\text{Cu}_2(\text{dptu})_4\text{SO}_4$<br>$\text{CH}_3\text{COOCu.dptu}$<br>$\text{Cu}(\text{ptu})_2\text{OH}$<br>$\text{Cu}(\text{ptu})_2\text{Cl}$<br>$\text{Cu}_2(\text{ptu})_6\text{SO}_4$<br>$\text{Cu}(\text{ptu})_3\text{NO}_3$<br>$\text{CH}_3\text{COOCu.ptu}$ |
| Malik, 1968        | $\text{Cu}(\text{ntu})_2\text{Cl}$  |
| สมพร แซ่เตีย, 2530 | $\text{Cu}_2(\text{tu})_5(\text{SO}_4).\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl.H}_2\text{O}$   |

การศึกษาทางด้านโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้เทคนิคทางด้านการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) นั้นเริ่มได้รับความสนใจมากขึ้นหลังจากปี ค.ศ. 1960 เป็นต้นมา ดังตัวอย่างแสดงในตาราง 3

ตาราง 3 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I) กับ  
ไธโอยูเรีย และ ซับสตีทิวเตดไธโอยูเรียบางตัว

| เอกสารอ้างอิง     | สูตร โมเลกุล  | โครงสร้างโมเลกุล      | สเตอริโอเคมีของโลหะ                     |
|-------------------|---|-----------------------|---|
| Okaya, 1964       | [Cu(tu) <sub>3</sub> ]Cl  | Polymer <sup>c</sup>  | Tetrahedral                             |
| Spofford, 1970    | [Cu(tu) <sub>2</sub> ]Cl  | Polymer <sup>b</sup>  | Trigonal                                |
| Eller, 1971       | [Cu(SPM <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> )                                | Monomer               | Trigonal                                |
| Girling, 1971     | [Cu(dmtu) <sub>3</sub> ]Cl  | Monomer               | Tetrahedral                             |
| Weininger, 1972   | [Cu(etu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )                                 | Monomer               | Trigonal planar                         |
|                   | [Cu(tmtu) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> )  | Monomer               | Trigonal planar                         |
| Gash, 1973        | [Cu <sub>4</sub> (tu) <sub>10</sub> ](SiF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | Polymer <sup>f</sup>  | Tetrahedral                             |
| Crumbliss, 1974   | [Cu <sub>4</sub> (etu) <sub>9</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O | Tetramer <sup>d</sup> | Tetrahedral                             |
| Taylor, Jr., 1974 | [Cu(tu) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> )  | Dimer <sup>a</sup>    | Tetrahedral                             |
|                   | [Cu(dmtu) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> )  | Dimer <sup>a</sup>    | Tetrahedral                             |
| Griffith, 1976    | [Cu <sub>4</sub> (tu) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O  | Tetramer <sup>b</sup> | Trigonal                                |
| Battaglia, 1976   | [Cu <sub>2</sub> (etu) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>                                    | Dimer <sup>i</sup>    | Cu(1) – tetrahedral<br>Cu(2) – trigonal |
| Hunt, 1979        | [Cu(tu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>                                    | Monomer               | Distort – tetrahedral                   |
| Bret, 1983        | [Cu(tpt) <sub>2</sub> ]Cl   | Monomer               | Trigonal                                |
| Creighton, 1985   | [Cu(mimtH) <sub>2</sub> ]Cl   | Dimer <sup>a</sup>    | Tetrahedral                             |
| Atkinson, 1985    | [Cu(mimtH) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> )   | Monomer               | Distort – trigonal                      |
| Dubler, 1986      | [Cu(dmtu) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )  | Polymer <sup>f</sup>  | Distort – tetrahedral                   |
| ยุพา, 2533        | [Cu(dptu) <sub>2</sub> ]Cl·H <sub>2</sub> O   | Monomer               | Trigonal                                |
| นิธิมา, 2535      | [Cu(etu) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>   | Trimer <sup>h</sup>   | Tetrahedral                             |
| Bowmaker, 1994    | [Cu(etu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                    | Monomer               | Trigonal                                |
|                   | [Cu(etu) <sub>4</sub> ]NO <sub>3</sub>  | Monomer               | Quasi – tetrahedral                     |
| Pakawatchai, 1998 | [Cu <sub>4</sub> (ettu) <sub>6</sub> ]I <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O                  | Tetramer <sup>c</sup> | Tetrahedral                             |

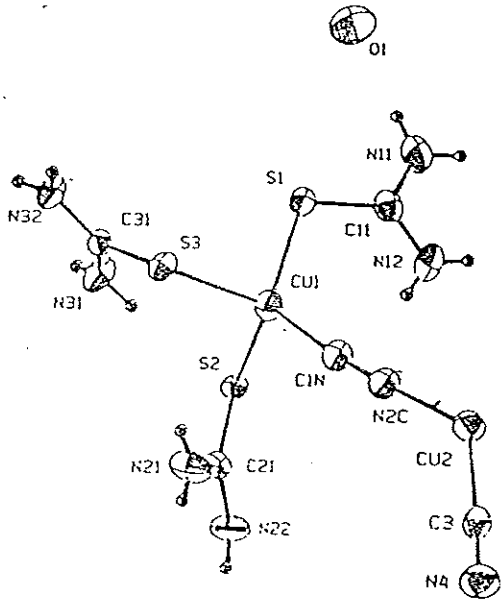


ภาพประกอบ 2 โครงสร้างแบบต่าง ๆ สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I) กับ  
ไซโอยูเรีย และ ซัสติติวเตดไซโอยูเรีย

จากตาราง 3 จะเห็นได้ว่าการพิจารณา ปริมาณสัมพันธ หรือ สูตรโมเลกุลนั้น ไม่อาจจะระบุได้เลยว่า โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนหรือ คอปเปอร์(I) จะมีโครงสร้างเป็นแบบใด อย่างไรก็ตามโครงสร้างของ คอปเปอร์(I) ในสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(I) ไธโอยูเรีย และ ซัลฟิดิวเตดไธโอยูเรีย ที่มีการศึกษามาแล้วจะมี 2 แบบ คือ ไตรโกนัล (trigonal) หรือสามเหลี่ยมแบนราบ โดยมี เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) เป็น 3 และ เตตระฮีดรอล (tetrahedral) หรือทรงสี่หน้า โดยมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 4 ซึ่งจากการศึกษาทางด้านอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า ลิแกนด์ใช้อะตอมซัลเฟอร์ (S) ในการสร้างพันธะกับโลหะ คอปเปอร์ (Cu)

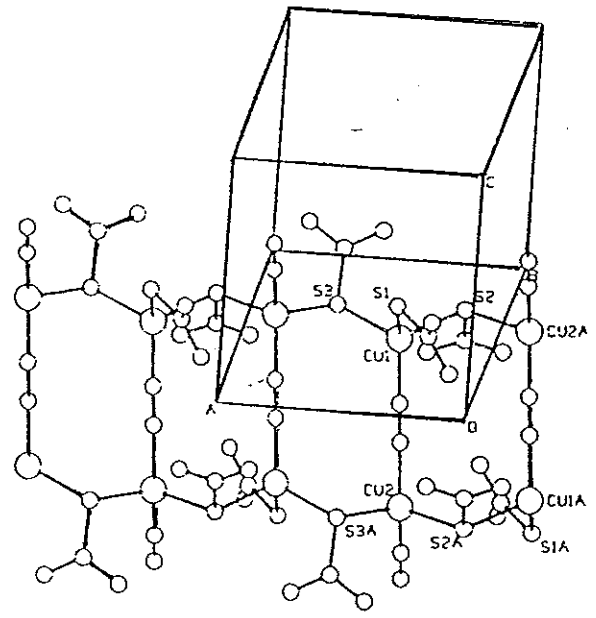
โดยปกติรัศมีโควาเลนต์ Cu(I) – S เล็ก = 239.0 pm. แต่ในสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(I) ไธโอยูเรียและซัลฟิดิวเตดไธโอยูเรียนั้น ความยาวพันธะ Cu(I) – S อาจจะสั้นหรือยาวกว่านี้ก็ได้ขึ้นอยู่กับลักษณะการเกิด hybridization ของคอปเปอร์(I) ว่าจะ เป็นแบบ  $sp^2$  หรือ  $sp^3$ , การเกิด  $\pi$  - back bonding และ ความเกะกะ (steric) ของลิแกนด์ (Valigore, 1985 : 445)

ในกรณีที่โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไธโอยูเรียและซัลฟิดิวเตดไธโอยูเรีย มีโครงสร้างเป็นแบบ polymer ส่วนใหญ่อะตอมซัลเฟอร์ (S) จะทำหน้าที่เป็นสะพาน (bridge) แต่จากการศึกษาของ Stocker (Stocker, et.al., 1996) พบว่า โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไชยาไนด์ (CuCN) กับ ลิแกนด์ ไธโอยูเรีย และซัลฟิดิวเตดไธโอยูเรีย นอกจากอะตอมซัลเฟอร์ (S) แล้วยังมี –CN group ที่ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่าง Cu – Cu อีกด้วย ดังแสดงในภาพประกอบ 3-6



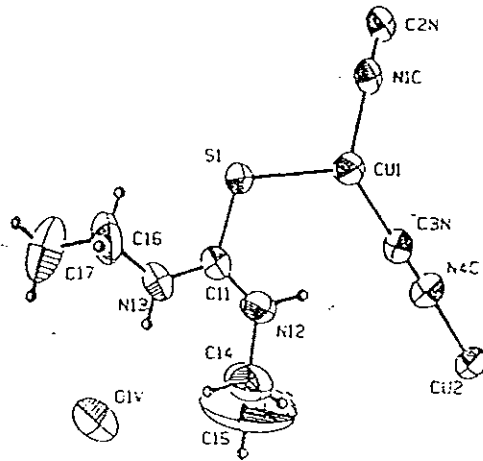
ภาพประกอบ 3 โครงสร้างของ  $(\text{CuCN})_2(\text{tu})_3(\text{H}_2\text{O})$  (ORTEP plot)

ที่มา : Stocker, et. al., 1996 : 3150



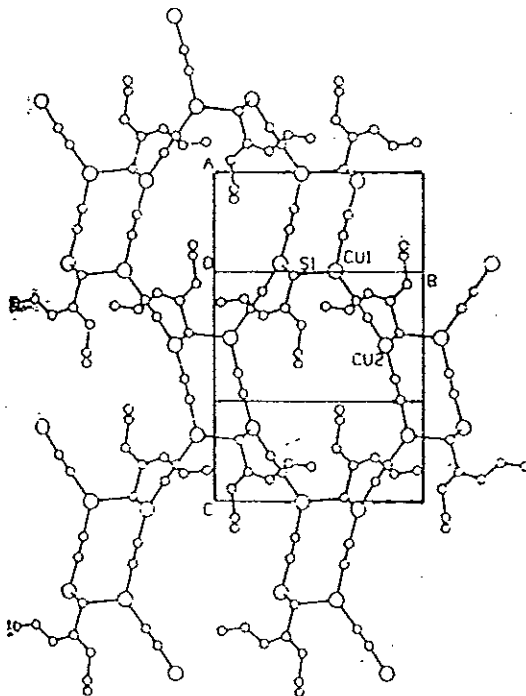
ภาพประกอบ 4 โครงสร้างของ  $(\text{CuCN})_2(\text{tu})_3(\text{H}_2\text{O})$  (โครงสร้างตามแกน b)

ที่มา : Stocker, et. al., 1996 : 3150



ภาพประกอบ 5 โครงสร้างของ  $(\text{CuCN})_2(\text{detu})(\text{H}_2\text{O})$  (ORTEP plot)

ที่มา : Stocker, et. al., 1996 : 3151



ภาพประกอบ 6 โครงสร้างของ  $(\text{CuCN})_2(\text{detu})(\text{H}_2\text{O})$  (โครงสร้างตามแกน b)

ที่มา : Stocker, et. al., 1996 : 3151

จากที่กล่าวมา จะเห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไธโอยูเรีย และ ซัลไฟด์คอปเปอร์ไธโอยูเรีย เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง เพราะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้มากมาย เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโมลระหว่าง คอปเปอร์(I) กับ ลิแกนด์ และโครงสร้างของโมเลกุลก็ยังคงแตกต่างกันเมื่อ ลิแกนด์ หรือ แอนไอออน ที่เข้าทำปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไธโอยูเรียในงานวิจัยนี้ ยังไม่มีใครทำมาก่อน สำหรับ ลิแกนด์ ไดฟีนิลไธโอยูเรีย มีประโยชน์ในการใช้เป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ในการทำสีย้อม (dyes) และใช้เป็นสารเร่งน้ำยาง (rubber accelerator) อีกทั้งในโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมซัลเฟอร์ (S) และ ไนโตรเจน (N) ที่สามารถเกิดพันธะกับโลหะคอปเปอร์ได้

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของลิแกนด์ไธโอยูเรียและซัลไฟด์คอปเปอร์ไธโอยูเรีย หรือสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไธโอยูเรียและซัลไฟด์คอปเปอร์ไธโอยูเรีย จากรายงานของ Atkinson (Atkinson, et. al., 1985) ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ สารประกอบเชิงซ้อน tris-(1-methylimidazole-2-(3H)-thione)copper(I) nitrate โดยใช้เทคนิค thermogravimetry (TG) และ differential thermal analysis(DTA) ผลจากการศึกษาพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้สลายตัวที่อุณหภูมิ 140 – 750 °C ได้ CuO เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย และการวิเคราะห์ DTA ในบรรยากาศของไนโตรเจนมี peak ของการหลอมเหลวเป็น endothermic ที่อุณหภูมิ 135 °C,  $\Delta H_m = 65.5 \pm 3.0 \text{ kJmol}^{-1}$  และ exothermic peak ที่อุณหภูมิ 160 °C,  $\Delta H_p = 65.5 \pm 3.0 \text{ kJmol}^{-1}$  ซึ่ง Atkinson ให้ความเห็นว่า exothermic peak นี้เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของลิแกนด์ กับ ไนเตรตไอออน

De Marco ( De Marco, 1992, 1993, 1997) ศึกษาสมบัติทางความร้อนของลิแกนด์ไธโอยูเรียและซัลไฟด์คอปเปอร์ไธโอยูเรียบางตัวเช่น *N*-methylthiourea, 1-methyl-3-methylthiourea, *N*-ethylthiourea, *N*-*N'*-diethylthiourea, *N*-phenylthiourea, *N*-*N'*-diphenylthiourea, *N*- $\beta$ -allylthiourea, 1-(*p*-methoxyphenyl)-2-thiourea, 1-(3,4-dichlorophenyl)-2-thiourea, โดยใช้เทคนิค thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) และ differential scanning calorimetry (DSC) จากเทอร์โมแกรมของ TG พบว่าการสลายตัวของ *N*-monosubstitutedthiourea มี 2 ขั้น ส่วน *N,N'*-disubstitutedthiourea มีการสลายตัวเพียงขั้นเดียวสำหรับ 1-(*p*-methoxyphenyl)-2-thiourea และ 1-(3,4-dichlorophenyl)-2-thiourea จะสลายตัวขณะหลอมเหลว การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการ



หลอมเหลวของซบสตีควเตคไรโอยูเรียหลายตัวมีความสัมพันธ์กันเชิงเส้นตรงกับการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้เลือกสังเคราะห์และหาโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่ศึกษานี้เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง คอปเปอร์(I)เฮไลด์ ( $\text{CuX}$  ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) หรือ ออกซีแอนไอออน ( $X = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \frac{1}{2} \text{SO}_4$ ) กับ ลิแกนด์ไดฟีนิลไรโอยูเรีย ในตัวทำละลายที่เหมาะสม รวมถึงศึกษาคุณสมบัติทางด้านความร้อนโดยใช้เทคนิค thermogravimetry (TG) และ differential scanning calorimetry (DSC)

### วัตถุประสงค์

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง คอปเปอร์(I)เฮไลด์ กับ ลิแกนด์ไดฟีนิลไรโอยูเรีย โดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดผลึกเดี่ยว สำหรับการ ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึก
2. ศึกษาสมบัติทางความร้อนของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิค ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) , เทอร์โมเกรวิเมตริก อะนาไลซิส (TGA) และสมบัติในการดูดกลืนแสงโดยใช้อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (IR)
3. หาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) บนผลึกเดี่ยว และคำนวณหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบ โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบเอกซ์ทอล (Xtal version 3.5)
4. ศึกษาหาระบบผลึก (crystal system), พารามิเตอร์ของเซลล์ (cell parameters), หมู่ปริภูมิ (space group) โครงสร้างโมเลกุล และการเรียงตัวของโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์ ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_n\text{X}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
5. นำโครงสร้างที่หาได้มาเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) ที่ใกล้เคียง เพื่ออธิบายผลต่าง ๆ ที่มีต่อ โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน
6. เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่ในการประชุมทางวิชาการตลอดจนตีพิมพ์ลงวารสาร

## บทที่ 2

### วิธีการวิจัย

#### 1. อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1) Capillary Melting Point Apparatus, Thomus Hoover, Unimelt, 0 – 360 °C
- 2) Thermometer, Gallenkamp, England, 0 – 100 °C
- 3) Infrared Spectrophotometer, Perkin - Elmer 783
- 4) X- Ray Fluorescence, Phillips PW 2400 Spectrometer
- 5) X - ray Generator (Phillips PW1720) , Weissenberg camera (Enraf Nonius FR 550)
- 6) Thermogravimetric Analyzer , Dupont 2000
- 7) Differential Scanning Calorimetric Analyzer, Perkin – Elmer DSC – 7
- 8) UV – Vis Spectrophotometer, UNICAM UV – 300
- 9) Atomic Absorption Spectrometer, GBC 901
- 10) หลอดคาปิลลารี ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.4 – 0.5 มิลลิเมตร
- 11) ดินน้ำมัน
- 12) กาวติดผลึก
- 13) กล้องจุลทรรศน์ Olympus Bin Steriom VT II
- 14) ฟิล์มเอกซเรย์ AGFA-GENAERT CURIXRP 100 AFW
- 15) เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง , METTLER TOLEDO , PB 3002
- 16) Hot plate stirrer พร้อม magnetic bar
- 17) โปรแกรมสำเร็จรูป Xtal version 3.4 , 3.5 และ 3.6
- 18) คอมพิวเตอร์
  - UNIX workstation (Dec Alpha 4/166)
  - PC Hewlett Packard , Vectra VL

- 19) เครื่องพิมพ์ Hewlett Packard , Laser Jet 5 MP  
 20) แผ่นเก็บข้อมูลชนิดความหนาแน่นสูงขนาด 3.5 นิ้ว

## 2. สารเคมี

- 1) Copper(I) chloride, CuCl, L.R grade, BDH Chemical Ltd., England
- 2) Copper(I) bromide, CuBr, L.R grade, BDH Chemical Ltd., England
- 3) Copper(I) iodide, CuI, L.R grade, Aldrich Chemical company, Inc.
- 4) Copper(II) nitrate,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
- 5) sym - Diphenylthiourea, purum,  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ , Fluka AG, Switzerland
- 6) Acetonitrile,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , A.R grade, Lab – scan
- 7) Acetone,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , A.R grade, Lab – scan
- 8) Benzoic acid
- 9) Potassium bromide, KBr, A.R grade

## 3. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dptu})_n\text{X}]_m \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$ ) โดยมีอะซิโตไนไตรล์ ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) เป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา

### 3.1 ใช้ CuCl เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ CuCl : dptu เท่ากับ 1 : 1

ละลาย dptu 1.1416 กรัม (0.005 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  80 มล. ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมด เติม CuCl 0.50 กรัม (0.005 โมล) ลงไปในสารละลาย dptu คนต่อไปประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีเหลือง นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) สีเหลืองใสประมาณ 60 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อสารละลายเหลือประมาณ 40 มล. จะมีผลึกเป็นแท่งยาว ใส ไม่มีสีเกิดขึ้น ส่วนสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวเข้ม กรองแยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วยอะซิโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $240 - 244^\circ\text{C}$

### 3.2 ใช้ $\text{CuCl}$ เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ $\text{CuCl} : \text{dptu}$ เท่ากับ 1 : 2.5

ละลาย  $\text{dptu}$  2.86 กรัม (0.0125 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  100 มล. ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมด เติม  $\text{CuCl}$  0.50 กรัม (0.005 โมล) ลงไปในสารละลาย  $\text{dptu}$  จะเกิดตะกอนสีน้ำตาลเข้มในตอนแรก และเปลี่ยนเป็นสีเหลือง คนต่อไปประมาณ 3 ชั่วโมง นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) สีเหลืองใสประมาณ 60 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกเป็นเหลี่ยมใส ไม่มีสีเกิดขึ้น ทิ้งให้ตกผลึกต่อจนเหลือสารละลายเล็กน้อย กรองแยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วย อะซีโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $169 - 171^\circ\text{C}$

### 3.3 ใช้ $\text{CuCl}$ เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ $\text{CuCl} : \text{dptu}$ เท่ากับ 1 : 3

ละลาย  $\text{dptu}$  3.42 กรัม (0.015 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  100 มล. ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมด เติม  $\text{CuCl}$  0.50 กรัม (0.005 โมล) ลงไปในสารละลาย  $\text{dptu}$  จะเกิดตะกอนสีน้ำตาลเข้มในตอนแรก และเปลี่ยนเป็นสีเหลือง คนต่อไปประมาณ 3 ชั่วโมง นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) สีเหลืองใสประมาณ 50 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกเป็นเหลี่ยมใส ไม่มีสีเกิดขึ้น ทิ้งให้ตกผลึกต่อจนเหลือสารละลายเล็กน้อย กรองแยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วยอะซีโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $169 - 171^\circ\text{C}$

### 3.4 ใช้ $\text{CuBr}$ เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ $\text{CuBr} : \text{dptu}$ เท่ากับ 1 : 2

ละลาย  $\text{dptu}$  1.14 กรัม (0.005 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  80 มล. ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมด เติม  $\text{CuBr}$  0.36 กรัม (0.0025 โมล) ลงไปในสารละลาย  $\text{dptu}$  ได้สารละลายสีเขียวอ่อนมีตะกอนเล็กน้อย คนต่อไปประมาณ 4 ชั่วโมง นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) สีเหลืองอ่อนประมาณ 40 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จะมีผลึกเป็นเหลี่ยมใส ไม่มีสีเกิดขึ้น ทิ้งไว้จนสารละลายเกือบแห้ง นำไปกรองแยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วยอะซีโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $187 - 190^\circ\text{C}$

### 3.5 ใช้ CuBr เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ CuBr : dptu เท่ากับ 1 : 2.5

ละลาย dptu 1.43 กรัม ( $6.25 \times 10^{-3}$  โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  100 มล. ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมด เติม CuBr 0.36 กรัม (0.0025 โมล) ลงไปในสารละลาย dptu คนต่อไปประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีเขียวอ่อน นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) สีเหลืองใสประมาณ 50 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จะมีผลึกเป็นเหลี่ยมใส ไม่มีสีเกิดขึ้น กรองแยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วยอะซีโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $187-190^\circ\text{C}$

### 3.6 ใช้ CuI เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ CuI : dptu เท่ากับ 1 : 1

ละลาย dptu 0.58 กรัม (0.0025 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  80 มล. ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมด เติม CuI 0.48 กรัม (0.0025 โมล) ลงไปในสารละลาย dptu คนต่อไปประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้ตะกอนสีเหลืองอ่อนเกิดขึ้น นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) ใส ไม่มีสี ประมาณ 60 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จะมีผลึกเป็นผงสีเหลืองเกิดขึ้น กรองแยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วยอะซีโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $185-186^\circ\text{C}$

### 3.7 ใช้ CuI เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ CuI : dptu เท่ากับ 1 : 2

ละลาย dptu 1.37 กรัม (0.006 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  80 มล. ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมด เติม CuI 0.57 กรัม (0.003 โมล) ลงไปในสารละลาย dptu จะเกิดตะกอนสีเทาขึ้น คนต่อไปประมาณ 3 ชั่วโมง นำสารละลายมากรองจะได้ฟิลเตรต (filtrate) สีเหลืองอ่อนประมาณ 50 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จะได้ผลึกเป็นเหลี่ยมใส ไม่มีสีเกิดขึ้น กรองแยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วยอะซีโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $193-195^\circ\text{C}$

3.8 ใช้  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  เป็นสารตั้งต้น สัดส่วนโมลของ  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} : \text{dptu}$  เท่ากับ 1 : 3

ละลาย dptu 3.43 กรัม (0.015 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  100 มล. ที่อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  และคนตลอดเวลาจนละลายหมดเติม  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  1.16 กรัม (0.005 โมล) จะได้สารละลายสีเหลือง คนตลอดเวลาประมาณ 3 ชั่วโมง แล้วกรองจะได้ฟิลเตรตใสสีเหลือง ประมาณ 60 มล. วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินอมเขียว และมีตะกอนสีฟ้าเกิดขึ้น กรองแยกตะกอนออก จะได้ฟิลเตรตสีน้ำตาลเข้มวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จะได้ผลึกลักษณะเป็นเหลี่ยมใสสีน้ำตาลอ่อน แยกผลึกออกมาโดยวิธี suction แล้วล้างผลึกด้วยอะซีโตน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว  $238 - 240^\circ\text{C}$

หมายเหตุ ผลึกที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดเก็บไว้ใน desiccator ก่อนที่จะนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ

4. การวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence)

นำผลึกที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยใช้เทคนิค XRF เพื่อตรวจสอบเบื้องต้นว่าผลึกที่ได้เป็นผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งจะให้สเปกตรัมของธาตุคอปเปอร์ (Cu), ซัลเฟอร์ (S) และ เฮไลด์ (Cl, Br หรือ I) โดยใช้เครื่อง X-ray fluorescence, Phillips PW2400 spectrometer

## 5. การหาปริมาณร้อยละของคอปเปอร์และซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน

### 5.1 ย่อยสลายสารประกอบ (สมพร แซ่เตีย, 2530)

(1) เตรียมกรดย่อย  $\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4 = 5 : 1$  โดยผสม  $\text{HNO}_3(\text{conc.})$  1250 มล. +  $\text{HClO}_4(\text{conc.})$  250 มล.

(2) ชั่งสารตัวอย่างประมาณ 0.02 – 0.05 กรัม โดยอ่านน้ำหนักละเอียดถึงนิยมน้ำหนักที่ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ขนาด 50 มล.

(3) เติมกรดย่อยที่เตรียมจากข้อ (1) ปริมาตร 15 มล. ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีสารตัวอย่าง แล้วนำไปวางบน hot plate ทำการย่อยโดยให้ความร้อนระยะแรกประมาณ  $80^\circ\text{C}$  จะเห็นควันสีน้ำตาลซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของกรดไนตริกกับอินทรีย์คาร์บอนในสารตัวอย่าง เมื่อหมดควันสีน้ำตาลปรับอุณหภูมิประมาณ  $190^\circ\text{C}$  จะเกิดควันสีขาวของ  $\text{HClO}_4$  และได้สารละลายสีฟ้าอ่อนประมาณ 10 มล. ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

(4) เจือจางสารละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water) โดยล้างสารที่ติดอยู่บริเวณข้างขวดรูปชมพู่ลงไปให้หมด แล้วเทใส่ในขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาดที่เหมาะสม ปรับปริมาตร เขย่าสาร ให้เข้ากัน นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณคอปเปอร์ (Cu) และ ซัลเฟอร์ (S)

(5) ทำ blank ตามข้อ (1) – (4) โดยไม่มีสารตัวอย่าง

### 5.2. การหาปริมาณร้อยละของคอปเปอร์

นำสารละลายที่ย่อยได้ในตอนที่ 5.1 ข้อ (4) และ blank มาวิเคราะห์หาปริมาณคอปเปอร์ โดยการวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrometer

### 5.3. การหาปริมาณร้อยละของซัลเฟอร์

นำสารละลายที่ย่อยได้ในตอนที่ 5.1 ข้อ (4) และ blank มาวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ โดยใช้วิธีวัดความขุ่น (turbidimetric methode) ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV – Vis spectrophotometer

### 5.3.1 สารเคมี

(1) สารละลายมาตรฐานซัลเฟอร์ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร เตรียมโดย ละลาย  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ซึ่งผ่านการ อบที่อุณหภูมิ  $105^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปริมาณ 4.4300 กรัม ด้วยน้ำปราศจากอ็อกซิเจนในขวดวัดปริมาตรขนาด 1,000 มล.

(2) Working standard S ความเข้มข้น 0, 5, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิกรัม/ลิตร โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานซัลเฟอร์ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร มา 0, 5, 10, 15, 20 และ 25 มล. ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. ปรับ matrix ของสารละลาย ด้วย  $\text{HClO}_4$  ให้ความเข้มข้นของ  $\text{HClO}_4$  ในสารละลายเท่ากับสารตัวอย่างหลังจากที่เจือจาง แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากอ็อกซิเจน

(3) Acid mixture เตรียมโดยผสม  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5 มล.,  $\text{HCl}$  2 มล. และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 มล. ปรับปริมาตรเป็น 100 มล.

(4) Barium chloride/Tween 80 เตรียมโดย ละลาย  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20 กรัม ในน้ำปราศจากอ็อกซิเจนเติม Tween 80 25 มล. คนให้เข้ากัน ปรับปริมาตรเป็น 500 มล.

(5) Supplementary standard solution (100 มิลลิกรัม/ลิตร – S) เตรียม โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานซัลเฟอร์ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร 10 มล. ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มล. ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากอ็อกซิเจน

### 5.3.2 วิธีการ

(1) ปิเปต Supplementary standard solution 1 มล. ใส่ในหลอดทดลอง เติมสาร ละลาย Barium chloride/Tween 80 1 มล. Acid mixture 0.5 มล. เขย่าเป็นเวลา 1 นาที

(2) เติม Working standard หรือสารละลายตัวอย่างในตอนๆ 5.1 ข้อ (4) ปริมาตร 2 มล. เขย่า 2 นาที

(3) วัดความขุ่นด้วยเครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 620 nm

(4) ทำ blank ตามข้อ (1)–(3)

(5) ทำกราฟมาตรฐานและคำนวณหาปริมาณซัลเฟอร์ (S)



## 6. การหาปริมาณร้อยละของไนโตรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน

### 6.1 สารเคมี

- (1) กรดย่อย เตรียมโดยละลาย salicylic acid 2.5 % ใน conc.  $H_2SO_4$  (98%)
- (2) Kjeldahl catalyst tablets-selenium ( 1 tablet : 1 g  $Na_2SO_4$  + 1.0 mg Se )
- (3) Sodium thiosulphate ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ )
- (4) น้ำมันก๊าด (kerosine)
- (5) สารละลาย NaOH 40 % (w/v) เตรียมโดยละลาย NaOH 400 กรัมในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) 1 ลิตร (เตรียมในตู้ควัน โดยใช้ น้ำหล่อ)
- (6) Mixed indicator เตรียมโดย ละลาย methyl red 0.066 กรัม และ bromocresol green 0.099 กรัม ใน 95 % เอทานอล ปรับ pH ประมาณ 4.2 ด้วย 0.1 N NaOH จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วย เอทานอล
- (7) สารละลาย  $H_3BO_3$  4 % (w/v) เตรียมโดย ละลาย  $H_3BO_3$  ปริมาณ 80 กรัมในน้ำปราศจากไอออนประมาณ 1800 มิลลิลิตร อาจให้ความร้อนขณะละลายเพื่อให้การละลายเร็วขึ้น เติม mixed indicator 2.5 มิลลิลิตร จะได้สารละลายสีชมพู ปรับปริมาตรเป็น 2 ลิตร
- (8) สารละลายมาตรฐาน  $Na_2CO_3$  0.05 N เตรียมโดยละลาย  $Na_2CO_3$  ซึ่งผ่านการอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปริมาณ 5.2994 กรัม ใส่ในขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 1 ลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน
- (9) สารละลายกรด  $H_2SO_4$  0.05 N เตรียมโดยปิเปต  $H_2SO_4$  เข้มข้น (98 %) 1.36 มล. ใส่ในขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 1 ลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ทำการ standardize ด้วยสารละลายมาตรฐาน  $Na_2CO_3$  โดยการปิเปต สารละลายมาตรฐาน  $Na_2CO_3$  0.05 N ปริมาณ 5 มล. ใส่ในขวดรูปชมพู่ (erlenmeyer flask) ขนาด 125 มล. หยด methyl red 2-3 หยด ไทเตรตด้วยสารละลายกรด 0.05 N เมื่อถึงจุดยุติ (end point) สารละลายจะเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีชมพูอมส้ม นำสารละลายในขวดรูปชมพู่ไปวางบน hot plate เพื่อไล่  $CO_2$  ถ้าสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองให้ไทเตรตต่อบันที่ปริมาตรของกรดทั้งหมดที่ใช้ คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของกรด  $H_2SO_4$  โดยใช้สูตร  $N_1V_1 = N_2V_2$  เมื่อ  $N_1$  และ  $V_1$  คือ ความเข้มข้น และ ปริมาตรของสารละลาย

มาตรฐาน  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ส่วน  $\text{N}_2$  และ  $\text{V}_2$  คือ ความเข้มข้นและปริมาตรของสารละลายกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 6.2 วิธีการย่อย

- (1) ชั่งสารตัวอย่างประมาณ 0.02 – 0.05 กรัม (บันทึกน้ำหนักอย่างละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่สี่) ใส่ใน kjeldahl tube ขนาด 100 มล.
- (2) ใส่ catalyst 1 เม็ด เติม glass bead ขนาด 2 มม. จำนวน 3-4 เม็ด
- (3) เติมกรดย่อย ปริมาตร 5 มล. โดยพยายามชะสารที่ติดอยู่ข้างหลอดลงไปให้หมด วางทิ้งไว้ประมาณ 20 นาที
- (4) เติม Sodium thiosulphate ประมาณ 0.5 กรัม (ใช้ช้อนตักสารขนาดเล็ก) เขย่า แล้ววางทิ้งไว้อย่างน้อย 2 ชั่วโมง
- (5) หยคน้ำมันก๊าด 2-3 หยด นำ kjeldahl tube ใส่ในเตาย่อย (block digestion) แล้วทำการย่อยตามโปรแกรมการย่อยซึ่งควบคุมอุณหภูมิด้วยเครื่อง auto step
- (6) หลังจากย่อยเสร็จแล้วปล่อยให้ kjeldahl tube เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วใช้น้ำปราศจากอ็อกซิเจนประมาณ 15 มล. ถัดล้างข้างหลอด เขย่าให้เข้ากัน
- (7) ทำ blank โดยย่อยกรด (ไม่ใส่สารตัวอย่าง) พร้อม ๆ สารตัวอย่าง

### 6.3 การกลั่นและไทเทรตหาปริมาณ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

- (1) ใส่ kjeldahl tube ในข้อ 6.2 (6) เข้ากับเครื่องกลั่น
- (2) ตวงสารละลาย  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -indicator ปริมาตร 25 มล. ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มล. นำไปวางใต้ก้านคอนเดนเซอร์ โดยให้ก้านคอนเดนเซอร์จุ่มลงในสารละลาย เพื่อรองรับ  $\text{NH}_3$  ที่ได้จากกลั่น
- (3) เติมสารละลาย  $\text{NaOH}$  40 % ลงใน kjeldahl tube ประมาณ 75 มล. เปิดเครื่องกลั่น ถ้ามีไนโตรเจน สารละลาย  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ในขวดรูปชมพู่จะเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีเขียว ทำการกลั่นจนได้สารละลายประมาณ 150 มล.
- (4) นำสารละลายที่รับได้ในขวดรูปชมพู่ไปไทเทรต ด้วย 0.05 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  จนถึงจุดยุติ (สารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู) บันทึกปริมาตรของกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ใช้ในการไทเทรต
- (5) ทำ blank เช่นเดียวกับ 1-4
- (6) คำนวณหา % N

## 7. การหาความหนาแน่นของผลึก

การหาความหนาแน่นของผลึกสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ หาโดยวิธีการลอย (floatation) ในสารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

(1) นำขวดวัดความหนาแน่นขนาด 10 มล. ทيوبแห้ง มาชั่ง บันทึกน้ำหนัก ( $W_0$ )

(2) นำผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนขนาดที่เหมาะสมใส่ลงไปในสารละลาย

โปแตสเซียมไอโอไดด์ ให้ผลึกลอยอยู่ประมาณกึ่งกลางสารละลาย โดยการปรับความเข้มข้นของสารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ให้เหมาะสม ซึ่งเป็นภาวะที่ความหนาแน่นของผลึกเท่ากับความหนาแน่นของสารละลาย

(3) นำสารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ในข้อ (2) ไปหาความหนาแน่น โดยใส่สารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ลงในขวดวัดความหนาแน่นขนาด 10 มล. ในข้อ (1) แล้วนำไปชั่ง บันทึกน้ำหนัก ( $W_1$ )

(4) คำนวณความหนาแน่นของสารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ ( $D_{sol}$ ) จากความสัมพันธ์

$$D_{sol} = (W_1 - W_0) / 10$$

( แพลเตอร์ 10 ในสมการข้างบนซึ่งเป็นปริมาตรของขวดวัดความหนาแน่น ทำให้ถูกต้องโดยการ calibrate ด้วยการวัดความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิห้อง )

## 8. การศึกษาทางด้านความร้อน

### 8.1 เทคนิค Thermogravimetric Analysis

การศึกษการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเมื่อได้รับความร้อนโดยเทคนิค TGA ใช้เครื่อง TGA V5.1 Dupont 2000 ทำการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยมีอัตราการไหลของแก๊ส (flow rate) 50 ml/min และอัตราการให้ความร้อน (heating rate) 10 °C/min

## 8.2 เทคนิค Differential Scanning Calorimetry

การศึกษาค่าเอนทัลปี (enthalpy) ของการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ของผลึกเมื่อได้รับความร้อนโดยเทคนิค DSC ใช้เครื่อง Differential Thermal Analyser , Perkin – Elmer DSC – 7 อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

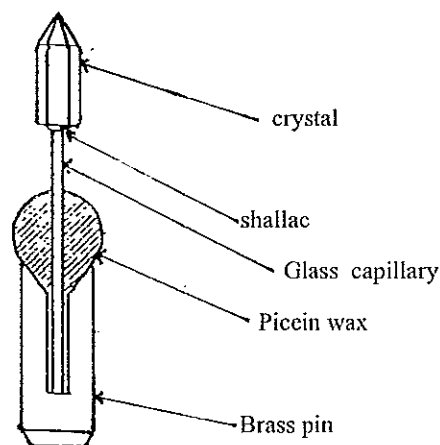
## 9. การศึกษาโครงสร้างผลึก

### 9.1 การเลือกผลึก

ผลึกที่เหมาะสมสำหรับการถ่ายภาพเอกซเรย์ จะถูกนำมาตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์เพื่อดูว่าเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) หรือไม่ กล่าวคือ จะต้องมีการสร้างภายในที่เหมือนกัน ผลึกมีลักษณะผิวหน้าเรียบ ขนาด 0.2 – 0.5 มิลลิเมตร การตรวจสอบผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์ยังให้ข้อมูลของแกนผลึก ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการติดตั้งผลึกในแนวแกนสำหรับการบันทึกข้อมูลบนแผ่นฟิล์ม

### 9.2 การมัดผลึก

การมัดผลึก คือ การทำให้ผลึกอยู่กับที่ เพื่อให้สามารถปรับผลึกให้อยู่ในแนวเส้นตรงและอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลางของกล้องถ่ายภาพได้ง่ายขึ้น วิธีการคือ ใช้กาวยึดผลึกติดกับปลายข้างหนึ่งของใยแก้ว ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กกว่าผลึกเล็กน้อย ดังแสดงในภาพประกอบ 7

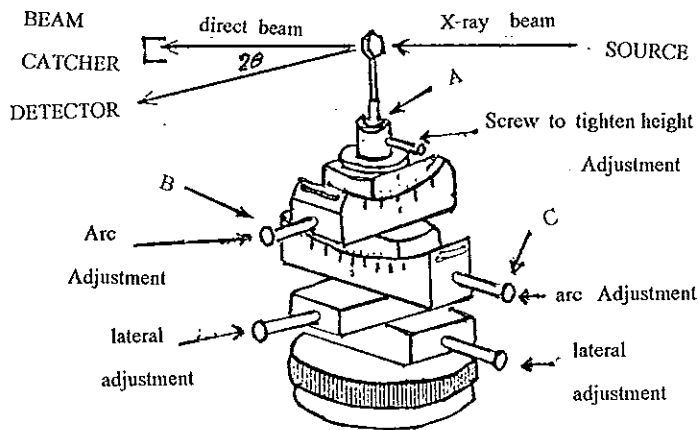


ภาพประกอบ 7 การมัดผลึก

### 9.3 การเก็บรวบรวมข้อมูล

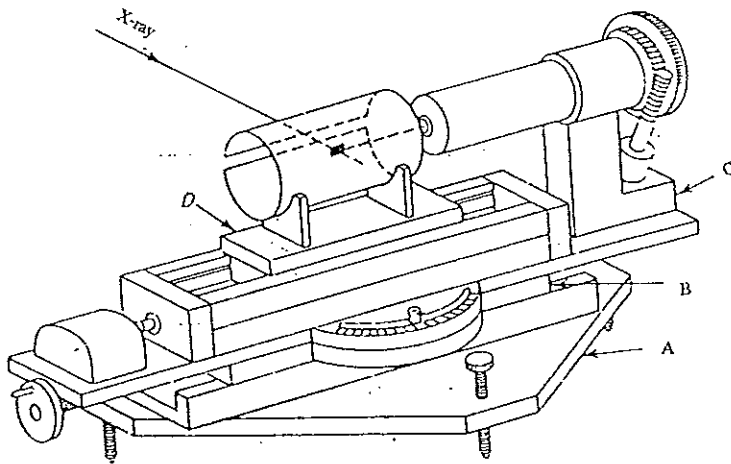
#### 9.3.1 การเก็บข้อมูลโดยวิธีฟิล์ม (film method)

นำผลึกที่เม้าท์แล้วไปติดกับหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) ที่ปลาย A ดังภาพประกอบ 8



ภาพประกอบ 8 หัวโกนิโอมิเตอร์

โดยใช้ดินน้ำมันยึดไว้ การวางผลึก ให้ผลึกด้านที่มีพื้นที่ผิวมาก หันไปยังด้านที่รังสีตกกระทบ ปรับผลึก (aligned) ในแนวนอน (horizontal) และแนวตั้ง (vertical) ให้เหมาะสม โดยการปรับที่สกรู B และ C จากนั้นนำไปถ่ายภาพเอกซเรย์โดยกล้องไวส์เซนเบอร์ก (Weissenberg camera) ลักษณะของกล้องไวส์เซนเบอร์ก ดังแสดงในภาพประกอบ 9



ภาพประกอบ 9 กล้องไวส์เซนเบอร์ก

โดยใช้รังสีเอกซ์จาก  $K_{\alpha}$  ของคอปเปอร์ (Cu) ซึ่งมีความยาวคลื่น  $1.542 \text{ \AA}$   
ในการวิจัยครั้งนี้ใช้ 2 วิธีคือ

#### 9.3.1.1 วิธีหมุนแบบแกว่งกวัด (Oscillation Method)

โดยการให้ผลึกหมุนรอบแกนใดแกนหนึ่งไปมาเป็นมุม  $10-20$  องศา ใช้เวลาในการถ่ายประมาณ  $1-2$  ชั่วโมง จึงนำฟิล์มไปล้างด้วยน้ำยาสร้างภาพ (developer) และน้ำยาหยุดภาพ (fixer) ตามลำดับ

### 9.3.1.2 วิธีของไวส์เซนเบิร์ก (Weissenberg Method)

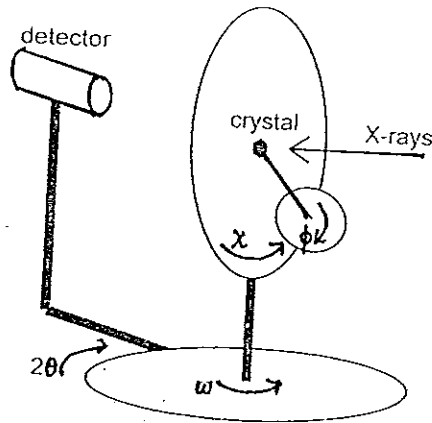
จะเป็นการบันทึกข้อมูลของชั้นที่ศูนย์ (zero level film) หรือชั้นที่  $n$  ใด ๆ ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) โดยฟิล์มจะมีการเคลื่อนที่ไปตามแนวแกนหมุน ขณะเดียวกันผลึกก็จะหมุนไปด้วยด้วยมุมแต่ละข้างที่ทำให้รังสีไปกระทบปลายฟิล์มพอดี ปกติจะหมุนด้วยมุมข้างละ 110 องศา โดยเริ่มให้รังสีฉายตรงกลางฟิล์มหรือหมุนผลึกรอบแกนให้กลับไปกลับมาทั้งหมด 220 องศา โดยมีฉากโลหะกั้นเป็นช่องพอเหมาะ ระหว่างผลึกกับฟิล์ม เพื่อให้รังสีผ่านไปโดนฟิล์มพอดี เป็นการหลีกเลี่ยงลำแสงที่เลี้ยวเบนจากส่วนอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ วิธีนี้ใช้เวลาถ่าย ประมาณ 24–28 ชั่วโมง จึงนำฟิล์มไปล้าง

จากการถ่ายภาพเอกซเรย์จะได้ข้อมูลเบื้องต้นของผลึก เช่น ความยาวด้านทั้งสาม ( $a, b, c$ ), มุมระหว่างด้านทั้งสาม ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), ระบบผลึก และหมู่ปริภูมิ (space group)

### 9.3.2 การเก็บข้อมูลด้วยเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์

ผลึกเดี่ยวที่สังเคราะห์ได้จะถูกส่งไปเก็บบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  เก็บบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง CAD4 four-circle single crystal diffractometer โดย Prof. Allan H. White แห่งมหาวิทยาลัยออซเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย ส่วนผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  เก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนด้วยเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์แบบ CCD (Charge Coupled Device) โดย ดร. ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

เริ่มจากนำผลึกที่เม้าท์แล้วมาติดตั้งที่หัวโกนิโอมิเตอร์ ปรับตำแหน่งผลึกให้เหมาะสม ในการวัดความเข้มรีเฟรคชันจะใช้วิธี rotation ซึ่งควบคุมการหมุนของผลึกและตัวตรวจวัด (detector) ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เมื่อฉายรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น  $0.7107 \text{ \AA}$  ( $\text{Mo} - \text{K}\alpha$ ) ไปยังผลึก จะเกิดรังสีสะท้อน อันเนื่องจากอะตอมในผลึก ผ่านไปยังตัวตรวจวัด ขณะที่ฉายรังสี ตัวตรวจวัดจะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม  $0-23^\circ$  เพื่อบันทึกค่าความเข้มของรีเฟรคชันซึ่งในทางปฏิบัติ จะเก็บข้อมูลของแลตทิซในระนาบส่วนกลับ (reciprocal lattice plane) ที่สอดคล้องกับกฎของแบรกก์คือที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ในขณะที่ผลึกจะหมุนไป 3 แกนด้วยมุม  $\omega, \phi$  และ  $\chi$  (ภาพประกอบ 10) ข้อมูลที่ได้จะเป็นข้อมูลจาก 3 มิติ ถูกบันทึกไว้เป็นเฟรม ๆ (frame) ประมาณ 10–20 เฟรม เพื่อนำมาสร้างหน่วยเซลล์ (unit cell)



ภาพประกอบ 10 แกนหมุนทั้ง 4 ของเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์

สัญญาณความเข้มแสง แสดงออกมาเป็นจุดปรากฏที่จอคอมพิวเตอร์ ในขั้นตอนนี้ใช้เวลาประมาณ 20–30 นาที จะได้ข้อมูลเบื้องต้นของผลึก เช่น ความยาวด้านทั้งสาม ( $a, b, c$ ), มุมระหว่างด้านทั้งสาม ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), ระบบผลึก, ปริมาตรของหน่วยเซลล์ และหมู่ปริภูมิ (space group) นอกจากนี้ ยังสามารถตรวจสอบผลึกได้ว่าผลึกที่เลือกเป็นผลึกเดี่ยวที่สมบูรณ์หรือไม่ โดยทำการ scan ดู peak จากจุดความเข้มที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งถ้าเป็นผลึกแผ่นก็ ต้องเลือกผลึกและทำการเม้าท์ผลึกใหม่ เพื่อให้การเก็บข้อมูลความเข้มรีเฟรคชันในขั้นตอนต่อไปมีความถูกต้อง

### 9.3.3 การวัดความเข้ม (measure intensity)

จากการเก็บข้อมูลขั้นแรก พบว่าผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) เป็นชนิด Primitive มีระบบผลึกเป็นแบบ triclinic และ หมู่ปริภูมิเป็น  $P\bar{1}$  มีจำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์ ( $Z$ ) = 2 ซึ่งระบบผลึกแบบ triclinic จะมีสมมาตรชนิดเดียว คือ inversion center ดังนั้น การเก็บข้อมูลความเข้มของรังสีสะท้อนจะเก็บเป็นครึ่งหนึ่งของทรงกลมของการสะท้อน (sphere of reflection) โดยทำการแบ่ง (section) ครึ่งทรงกลมโดยการหมุนด้วยมุมที่น้อย ๆ เพื่อจะได้ข้อมูลที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ให้ได้มากที่สุด



ใช้เวลาในการบันทึกข้อมูลประมาณ 12 – 24 ชั่วโมง (30 วินาที / เฟรม) ซึ่งเวลาที่ใช้อาจมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมหนักในผลึก ถ้าผลึกมีจำนวนอะตอมหนักมาก ก็ใช้เวลาน้อยลง หลังจากนั้น นำข้อมูลในแต่ละเฟรมมาทำการอินทิเกรต (integrated)

#### 9.3.4 การตัดทอนข้อมูล (data reduction)

ข้อมูลรีเฟรชชันที่บันทึกได้มีจำนวนมาก บางรีเฟรชชันจะซ้ำกัน และบางรีเฟรชชันจะมีความเข้มน้อยมากจึงต้องมีการตัดทอนข้อมูลที่ไม่ต้องการบางส่วนออกไป แล้วเปลี่ยนข้อมูลความเข้ม  $I(hkl)$  เป็นแฟคเตอร์โครงสร้าง (observed structure factor,  $|F_o|$ ) เนื่องจาก  $I(hkl)$  มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ  $|F(hkl)|^2$  แต่  $I(hkl)$  ที่บันทึกจากเครื่องดิฟแฟรคโตมิเตอร์นั้น มีอิทธิพลมาจากปัจจัยหลายอย่างขดระทดลอง เช่น ปัญหาของความเข้มที่แตกต่างกันเมื่อรังสีเลี้ยวเบนไปในมุมที่แตกต่างกัน (polarization factor), ปัจจัยของระยะเวลาที่ใช้ในการผ่านผิวทรงกลมของการสะท้อน (Lorentz factor), ปัญหาการดูดกลืนรังสีเอกซ์โดยผลึกเอง (absorption problem) ดังนั้น ก่อนที่จะนำข้อมูล  $I(hkl)$  มาใช้หาค่า  $|F(hkl)|$  จำเป็นต้องแก้ไขข้อมูลของ  $I(hkl)$  เสียก่อน

### 9.4 การหาโครงสร้างโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ Xtal

ข้อมูลทั้งหมดหลังจากทำ absorption correction แล้วจะถูกบันทึกลงบนแผ่นแม่เหล็ก และนำมาคำนวณหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม Xtal version 3.4, 3.5 และ 3.6 (Hall, S.R., et. al., 1995, 1999) บนเครื่องคอมพิวเตอร์ Unix workstation และแบบ PC ณ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ หาดใหญ่ ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

#### 9.4.1 Getting started

ขั้นตอนนี้เป็นการสร้าง binary data file เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการหาโครงสร้างในขั้นตอนต่อไป โดยป้อนข้อมูลเบื้องต้นของผลึกเช่น ความยาวด้านทั้งสาม ( $a, b, c$ ), มุมระหว่างด้านทั้งสาม ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) และหมู่ปริภูมิ (space group) ขั้นตอนนี้ใช้โปรแกรมย่อย STARTX, DIFDAT, SORTRF และ ADDREF ในกรณีที่ใช้ข้อมูลการเลี้ยวเบนจากเครื่อง CAD 4 และใช้โปรแกรมย่อย STARTX, ADDREF และ SORTRF ในกรณีที่ใช้ข้อมูลจากเครื่อง CCD

#### 9.4.2 Solving the structure

ในการวิจัยครั้งนี้ใช้ วิธีอะตอมหนัก (heavy atom method) โดยใช้โปรแกรมย่อย GENEV, FOURR, PEKPIK และวิธีตรง (direct method) โดยใช้โปรแกรมย่อย GENEV, GENSIN, GENTAN, FOURR, PEKPIK, PIG

#### 9.4.3 Refining the structure

การขัดเกลาระตอมทั้งหมดที่ไม่ใช่ไฮโดรเจนแบบ anisotropic ส่วนอะตอมไฮโดรเจนขัดเกลารูปแบบ isotropic ใช้ full matrix least – square ในการขัดเกลารพิกัดอะตอม (atomic coordinates) และ เทอร์มอลพารามิเตอร์ (thermal parameters) โดยฟังก์ชันที่ใช้หาค่าต่ำสุด (minimized) ในการขัดเกลาคือ

$$\sum w ( |F_o| - |F_c| )^2$$

เมื่อ w คือ ความเชื่อถือแต่ละข้อมูล (reflection weights)

$F_o$  คือ แฟคเตอร์โครงสร้างจากการทดลอง (observed structure factors)

$F_c$  คือ แฟคเตอร์โครงสร้างจากการคำนวณ (calculated structure factors)

โดยใช้โปรแกรมย่อย ADDATM, CRYLSQ

#### 9.4.4 Checking geometry

ขั้นตอนนี้เป็นการตรวจสอบผลการคำนวณโครงสร้างที่ได้ว่าถูกต้องหรือไม่ โดยการตรวจค่าดัชนีความเชื่อถือ (Residual factor) หรือค่า R หลังการขัดเกลารอบให้มิต่ำน้อยที่สุดคืออยู่ในช่วง 0.02 – 0.05 หรือ 2 – 5 % โดยคำนวณจากสมการ

$$R = \sum ( |F_o| - |F_c| ) / \sum |F_o|$$

$$R_w = ( \sum w ( |F_o| - |F_c| )^2 / \sum w |F_o|^2 )^{1/2}$$

และตรวจสอบความถูกต้องของโครงสร้างเชิงเคมี เช่น ความยาวพันธะเคมี , มุมระหว่างพันธะเคมี โดยใช้โปรแกรมย่อย CRYLSQ, BONDLA , FOURR, PEKPIK, PIG

#### 9.4.5 Preparing for publication

ขั้นตอนนี้ เป็นการนำข้อมูลที่ได้อามาจัดโครงสร้าง และ จัดเตรียมข้อมูลต่าง ๆ สำหรับการรายงานและการตีพิมพ์ โดยใช้โปรแกรมย่อย LISTFC , LSQPL , ORTEP , PLOTX, และ ATABLE

### บทที่ 3

#### ผลการทดลอง

#### 1. ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของธาตุ ในสารประกอบ

ตาราง 4 สมบัติทางกายภาพบางประการของลิแกนด์ไดฟีนิลโรโอยูเรีย  
และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลโรโอยูเรีย

| สารประกอบ<br>(สูตรเคมี)                             | สมบัติทางกายภาพ |            |                  |          |
|---|-----------------|------------|------------------|----------|
|   | ลักษณะผลึก      | สี         | จุดหลอมเหลว (°C) | การละลาย |
| Dptu  | เป็นเกร็ดบาง ๆ  | ขาว        | 150 – 153        | ละลาย*   |
| $\text{Cu(dptu)}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ | รูปเหลี่ยม      | ไม่มีสี    | 169 – 171 (mwd)  | ละลาย**  |
| $\text{Cu(dptu)}_2\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ | รูปเหลี่ยม      | ไม่มีสี    | 187 – 190 (mwd)  | ละลาย**  |
| $\text{Cu(dptu)}_2\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$  | รูปเหลี่ยม      | ไม่มีสี    | 193 – 195 (mwd)  | ละลาย**  |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO}$        | รูปเหลี่ยม      | น้ำตาลอ่อน | 238 – 240        | ละลาย**  |

mwd หมายถึง melt with decompose

ละลาย\* หมายถึง ละลายได้ดีใน เอทานอล , อะซีโตน และ อะซีโตนไตรล์

ละลาย\*\* หมายถึง ละลายได้ดีใน อะซีโตน และ อะซีโตนไตรล์

ละลายได้เล็กน้อยใน เอทานอล

ตาราง 5 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละของคอปเปอร์ , ซัลเฟอร์ และ ไนโตรเจน  
ในสารประกอบ

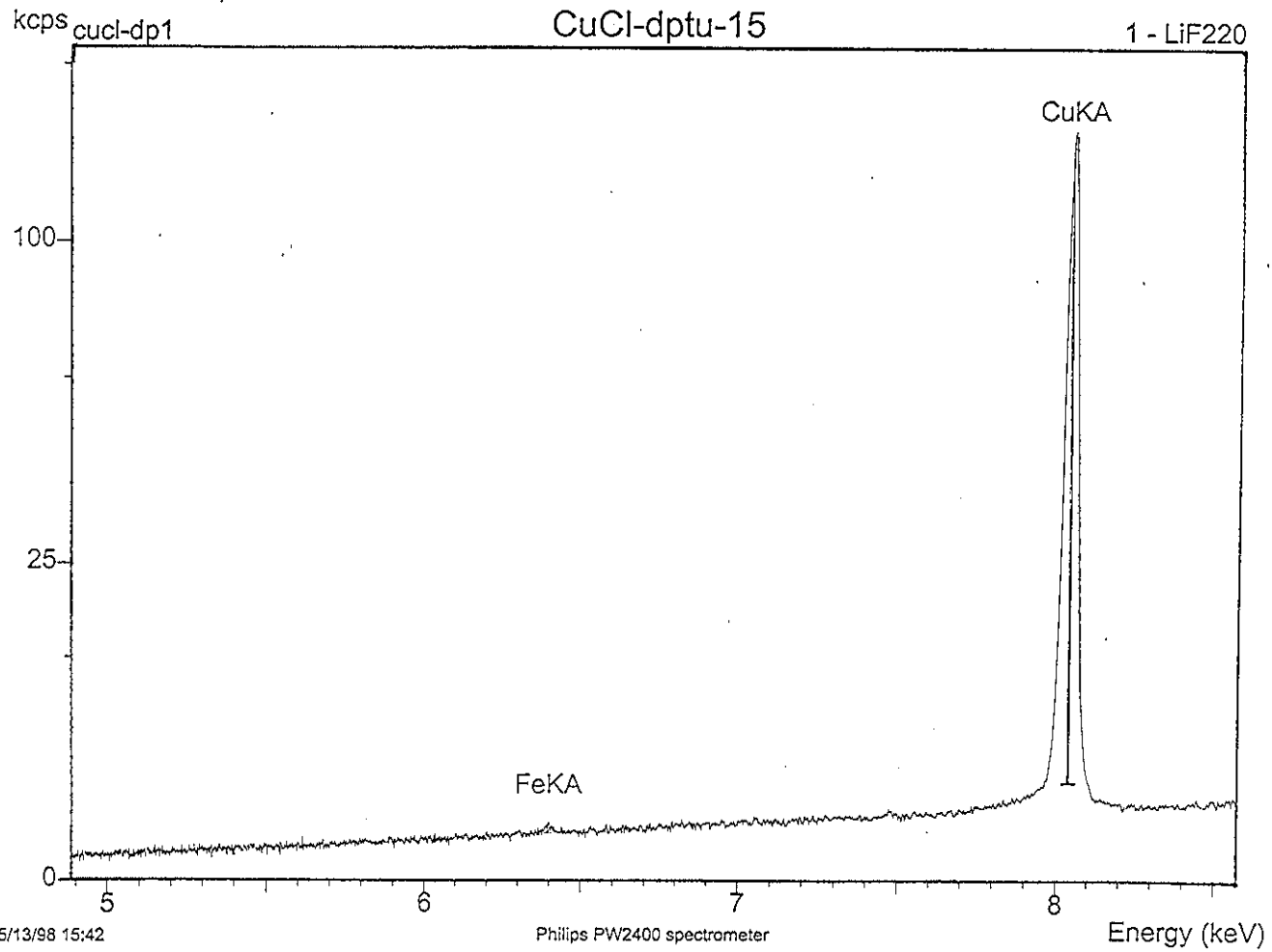
| สารประกอบ<br>(สูตรเอมพีริคัล)                      | % Cu  |       | % S   |       | % N   |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | พบ    | คำนวณ | พบ    | คำนวณ | พบ    | คำนวณ |
| dptu   | -     | -     | 15.22 | 14.04 | 11.30 | 12.26 |
| [Cu(dptu) <sub>2</sub> Cl].H <sub>2</sub> O        | 10.35 | 11.08 | 12.40 | 11.18 | 8.94  | 9.76  |
| [Cu(dptu) <sub>2</sub> Br].H <sub>2</sub> O        | 9.44  | 10.28 | 11.03 | 10.38 | 8.97  | 9.06  |
| [Cu(dptu) <sub>2</sub> I].H <sub>2</sub> O         | 8.93  | 9.56  | 10.65 | 9.64  | 7.95  | 8.42  |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH) <sub>2</sub> CO | -     | -     | 0.67  | -     | 12.34 | 13.21 |

## 2. ผลการศึกษาเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

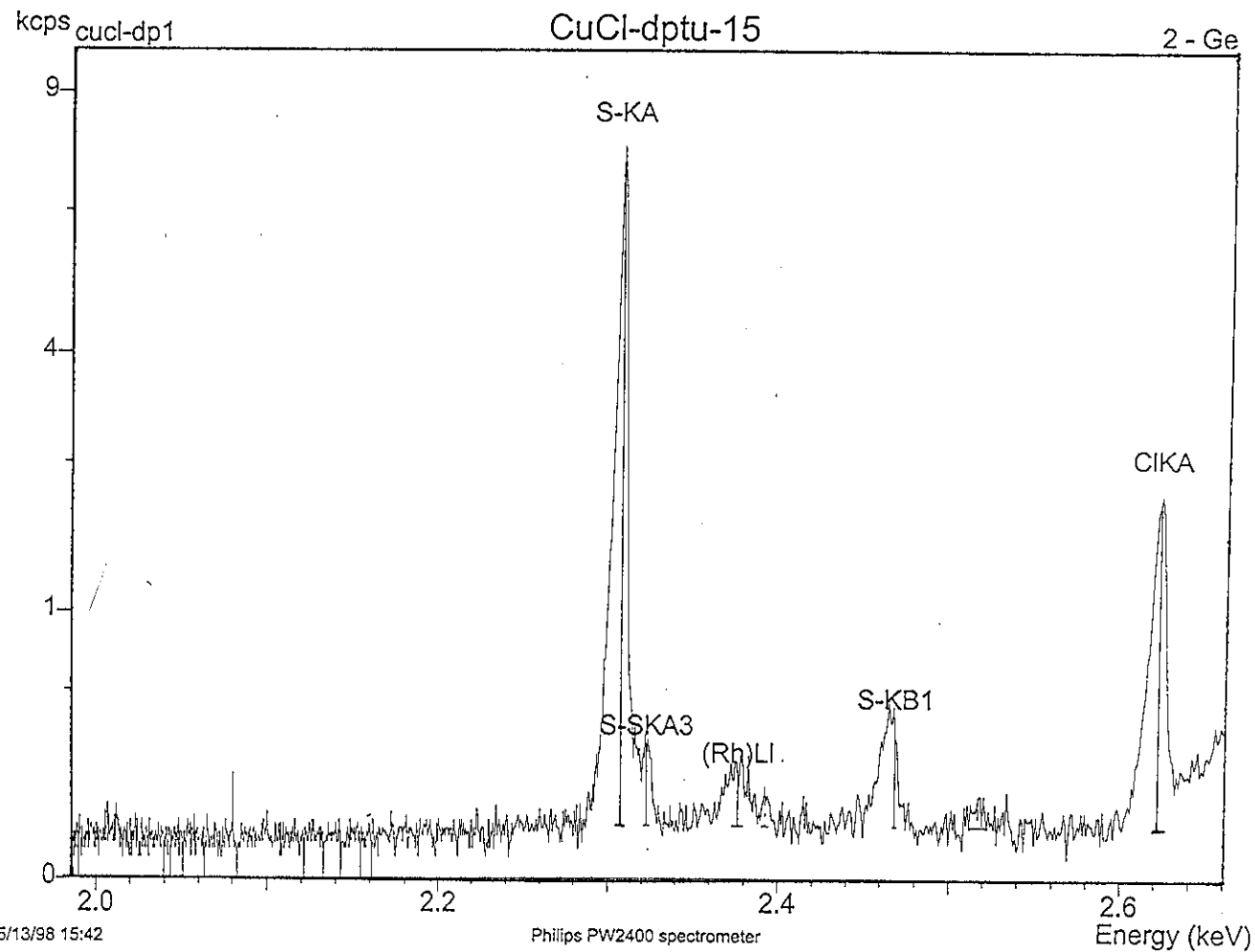
ผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพเพื่อศึกษาธาตุองค์ประกอบ (Cu, S, X; X = Cl, Br, I) โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ แสดงในภาพประกอบ 11 – 18

## 3. ผลการศึกษาอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

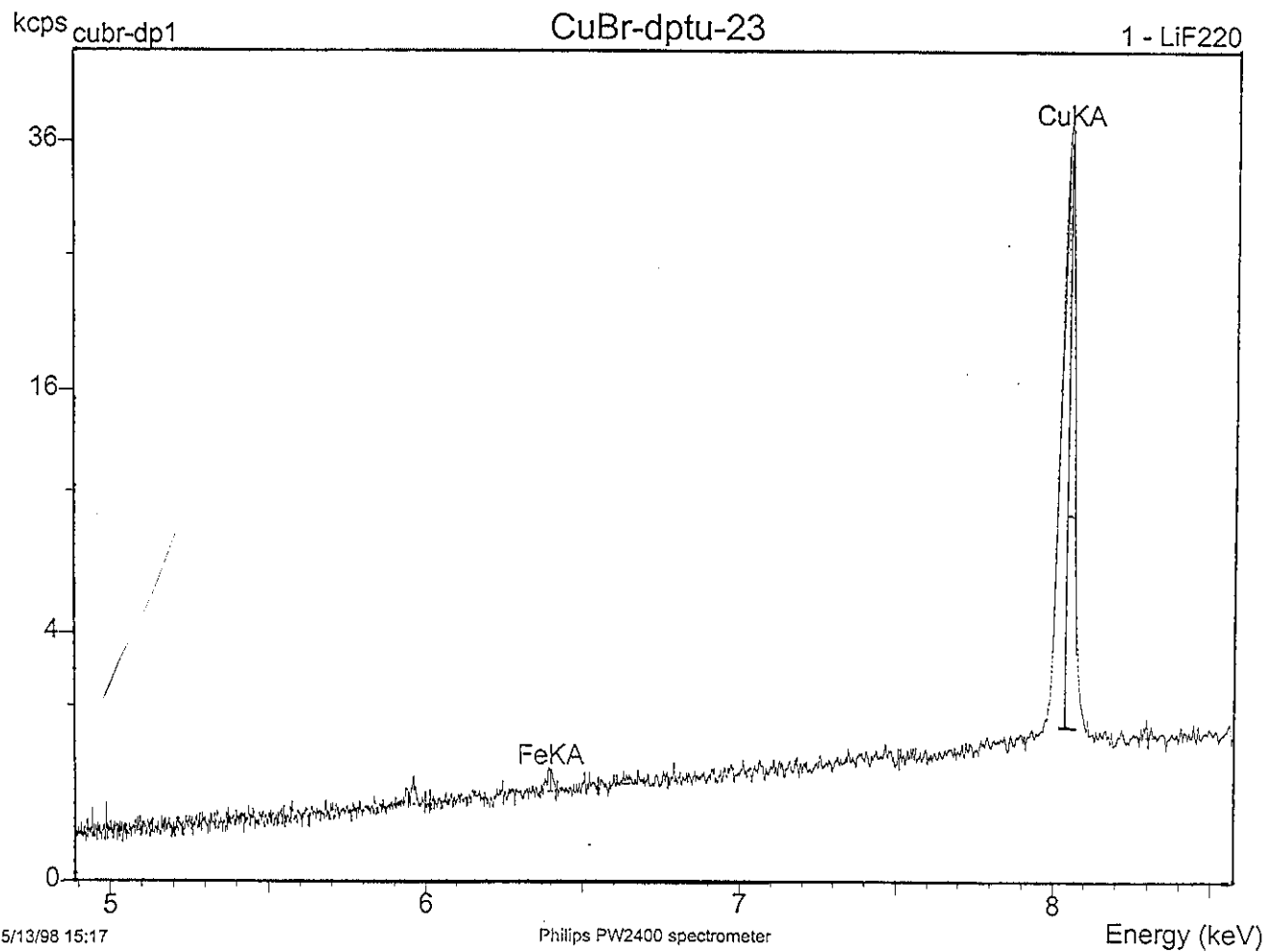
ผลการศึกษาอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีโดยใช้เทคนิค KBr disc แสดงในภาพประกอบ 19 – 22



ภาพประกอบ 11 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของคอปเปอร์ไน [Cu(dptu)<sub>2</sub>Cl].H<sub>2</sub>O

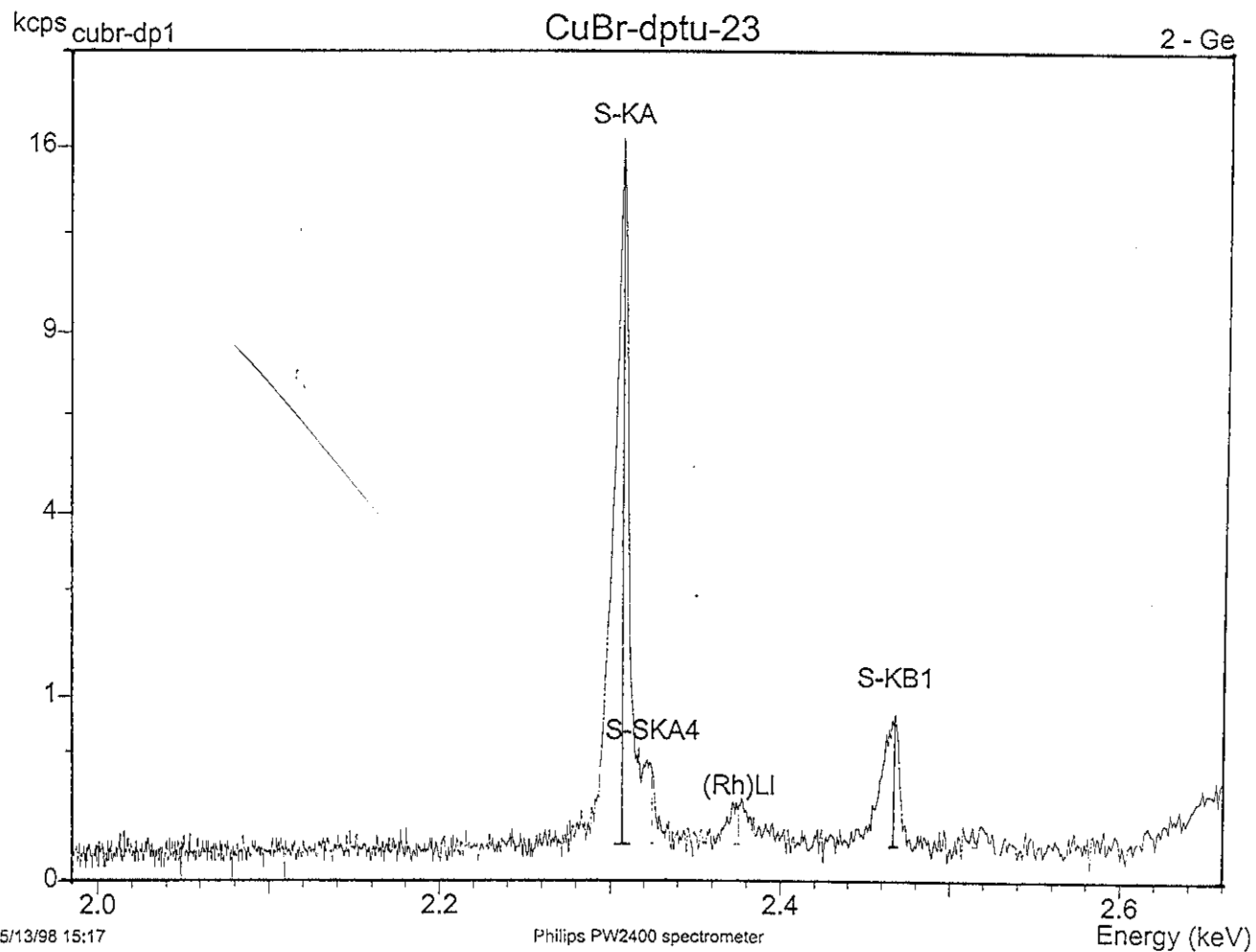


ภาพประกอบ 12 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของซัลเฟอร์ และ คลอรีน ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

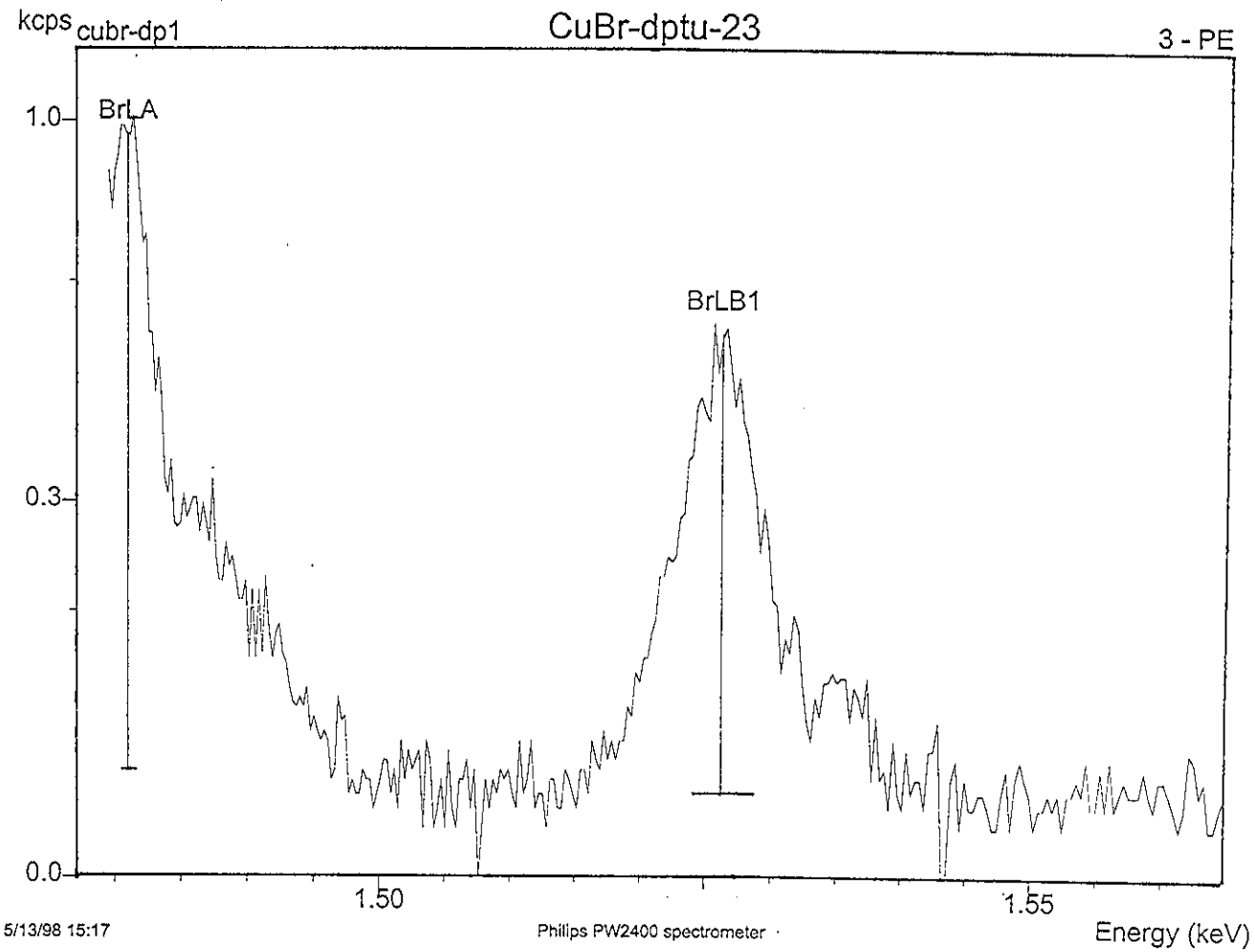


ภาพประกอบ 13 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของคอปเปอร์ ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$





ภาพประกอบ 14 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของซัลเฟอร์ ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

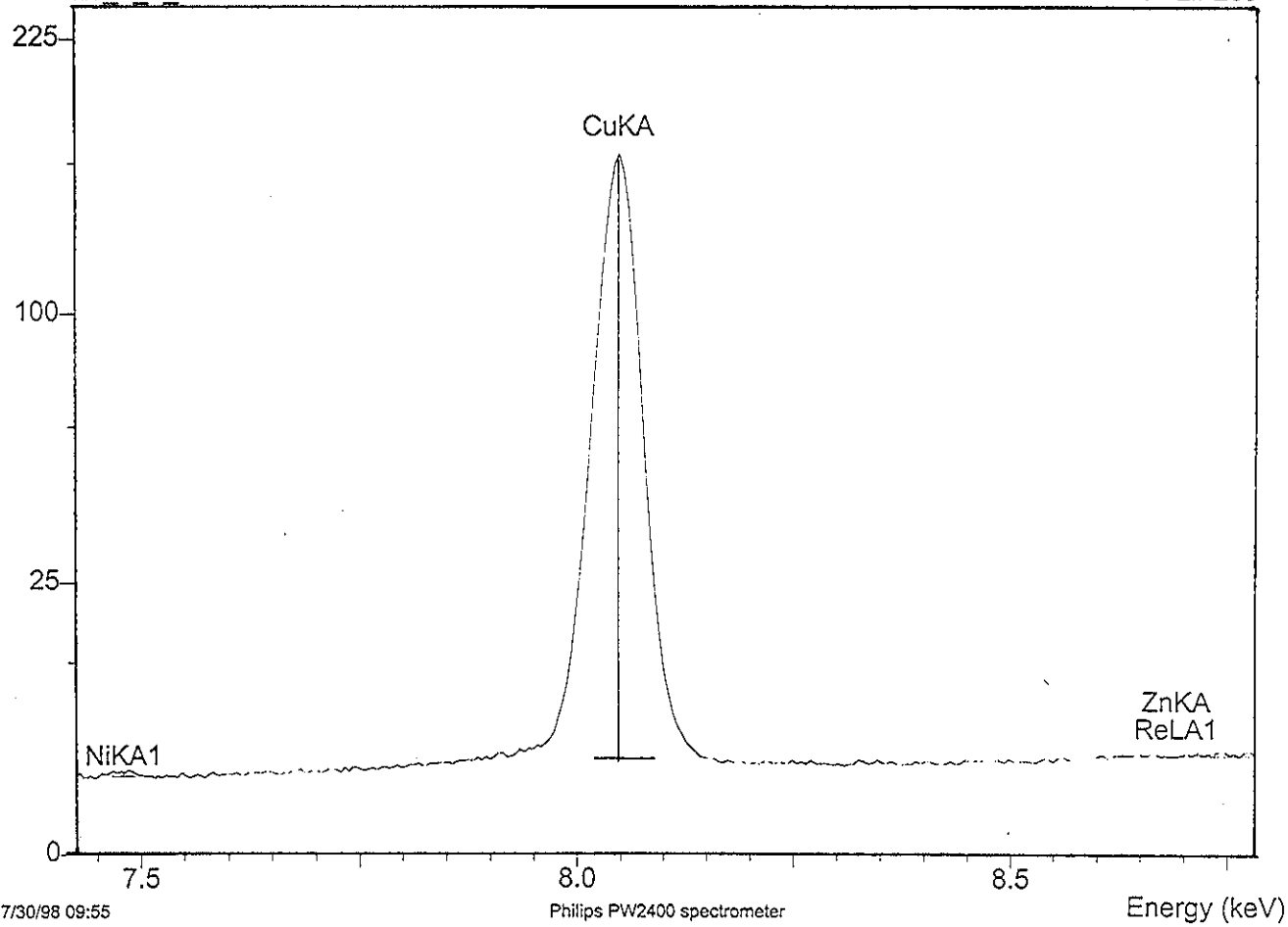


ภาพประกอบ 15 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์เปกตรัมของโบรมีน ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

kcps 28 1 2 0

28 1:2/CH3CN 00165/41

2 - LiF200

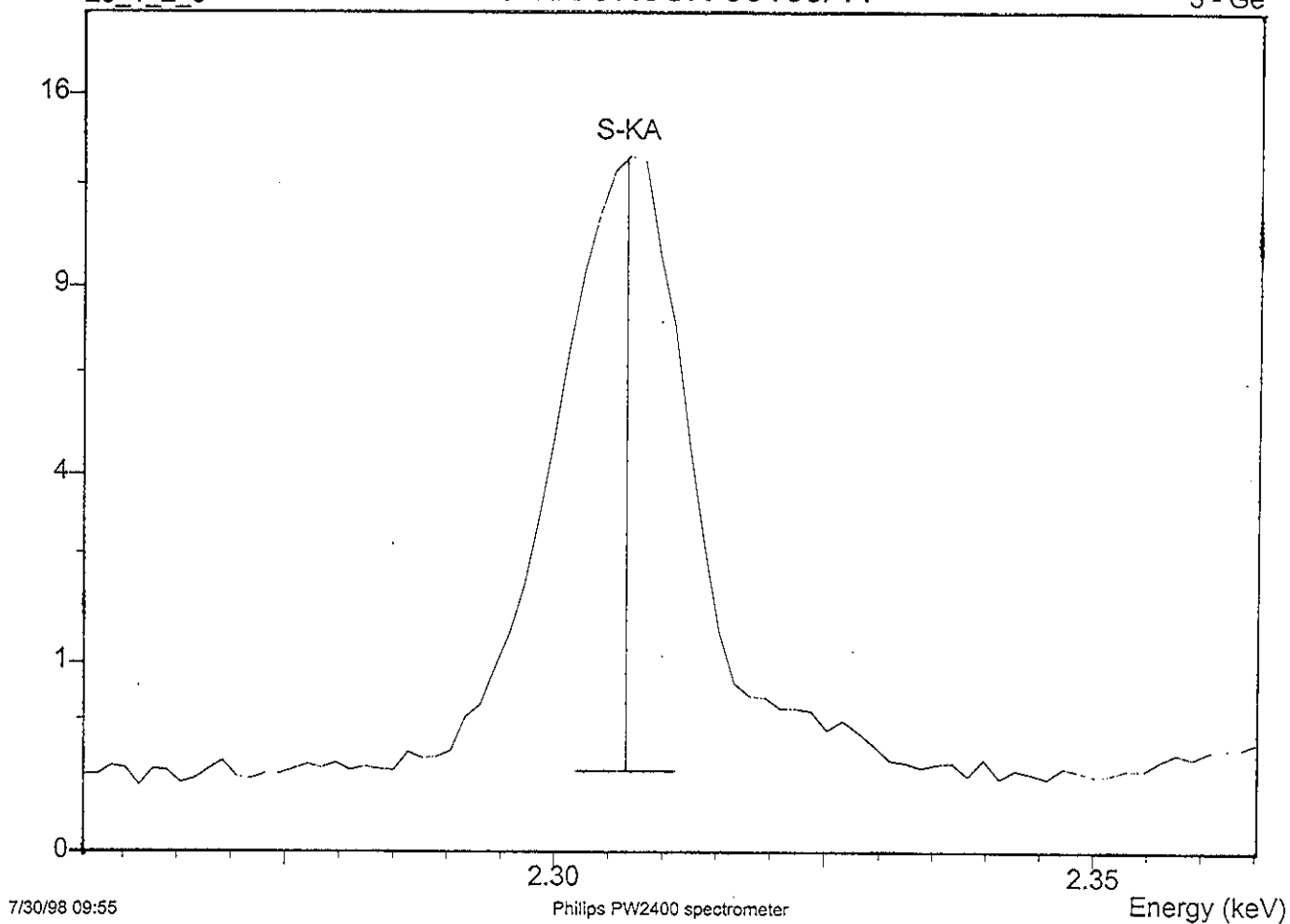


ภาพประกอบ 16 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของคอปเปอร์ ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

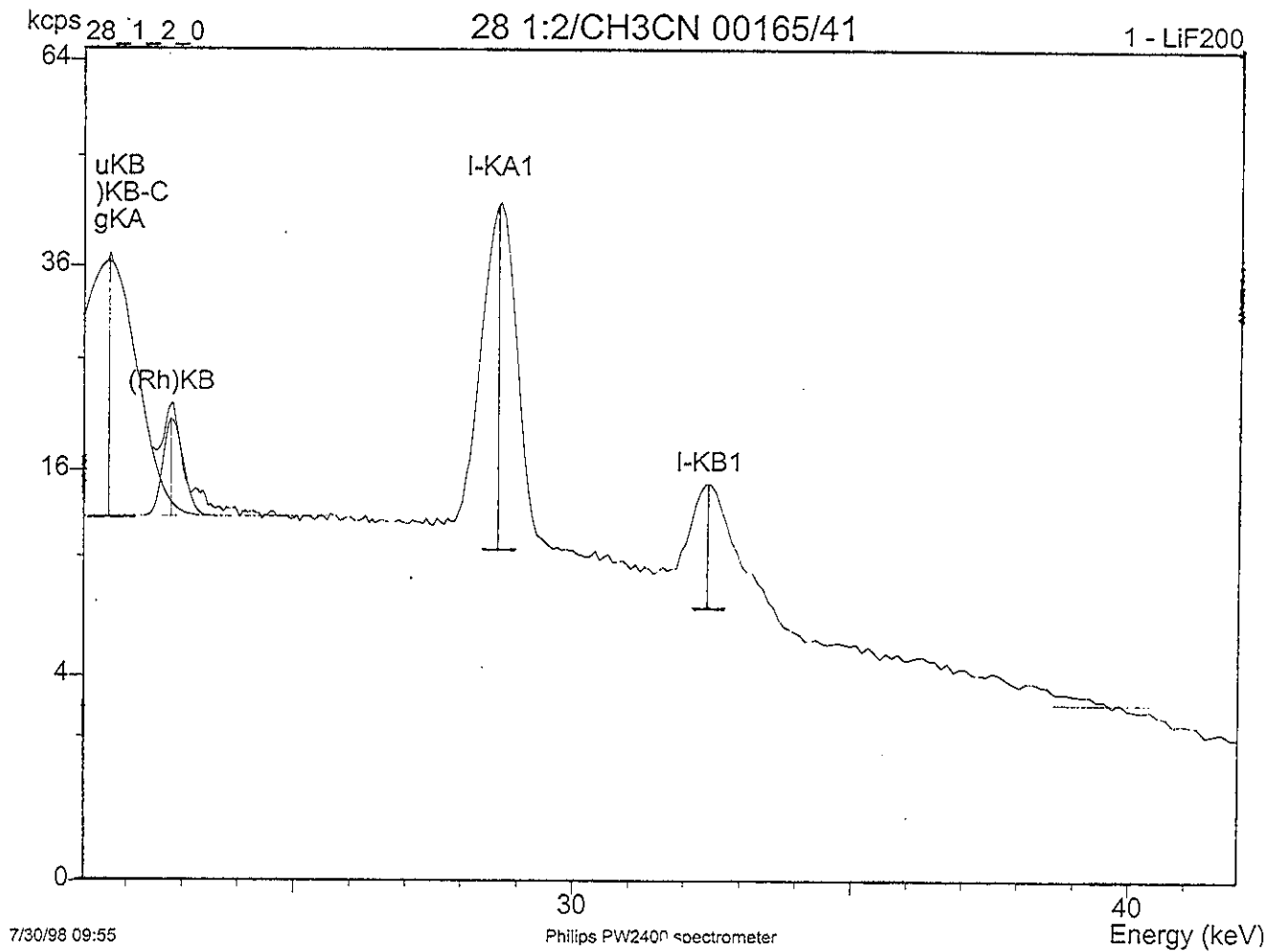
kcps28\_1\_2\_0

28 1:2/CH3CN 00165/41

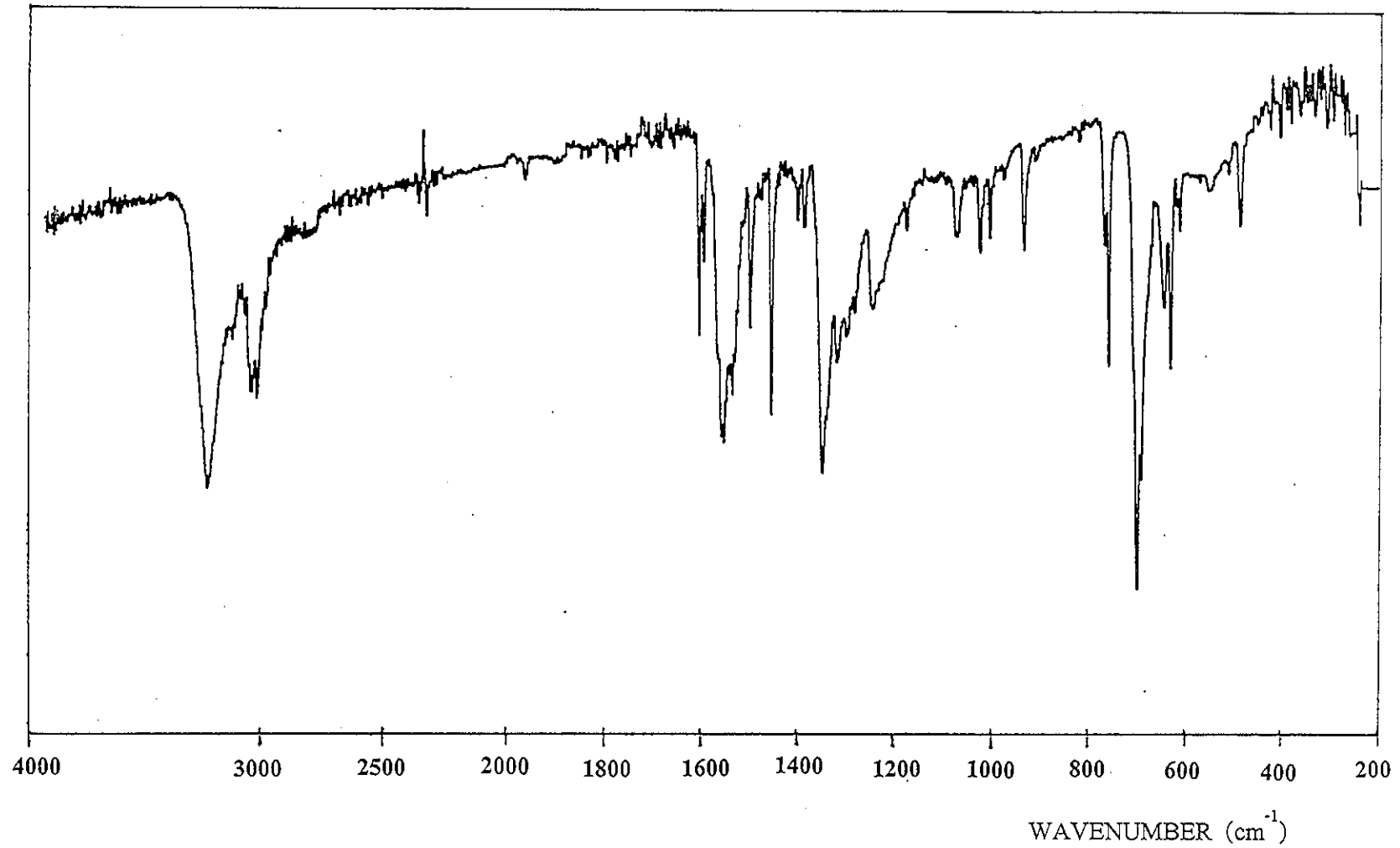
3 - Ge



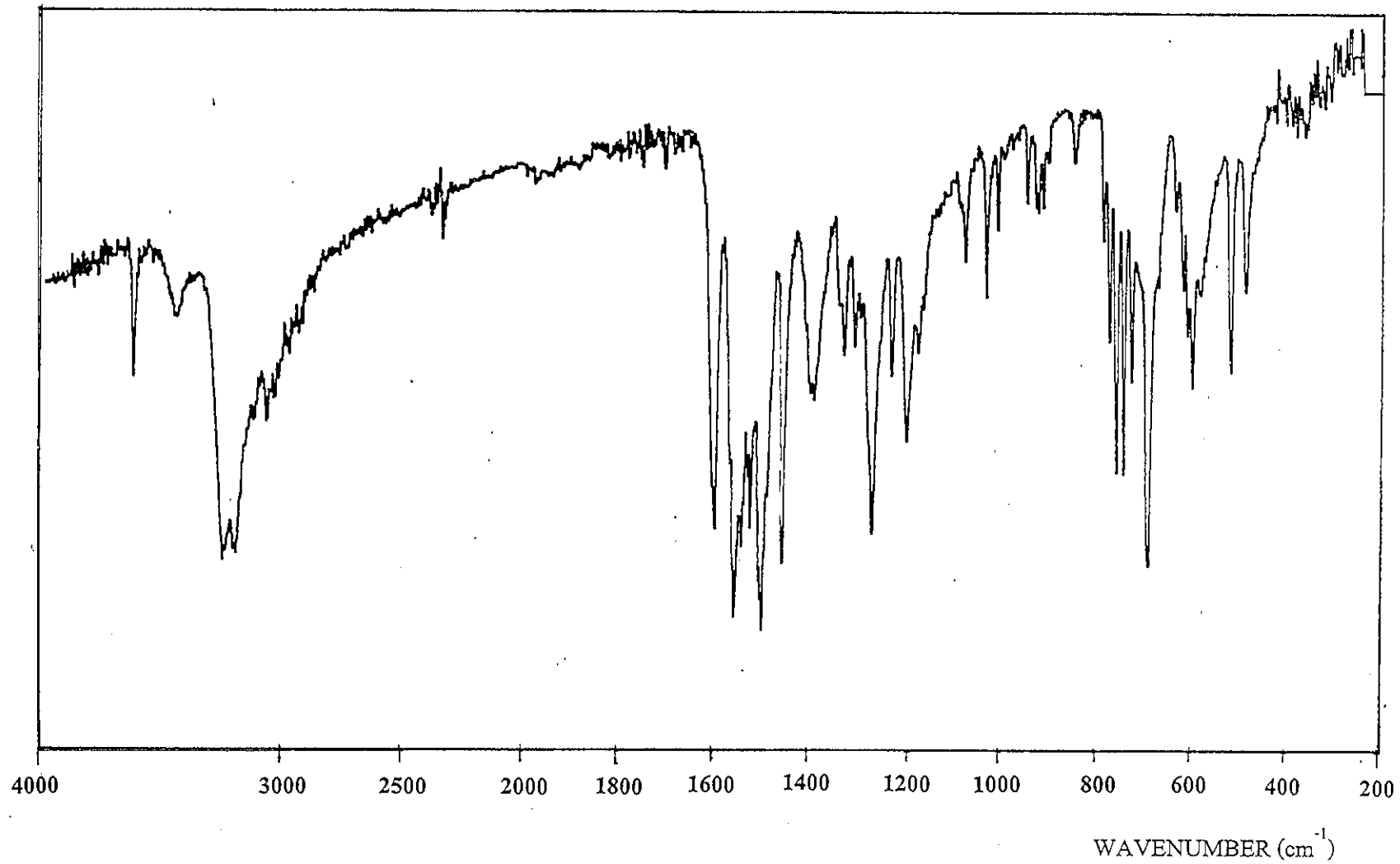
ภาพประกอบ 17 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของซัลเฟอร์ ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$



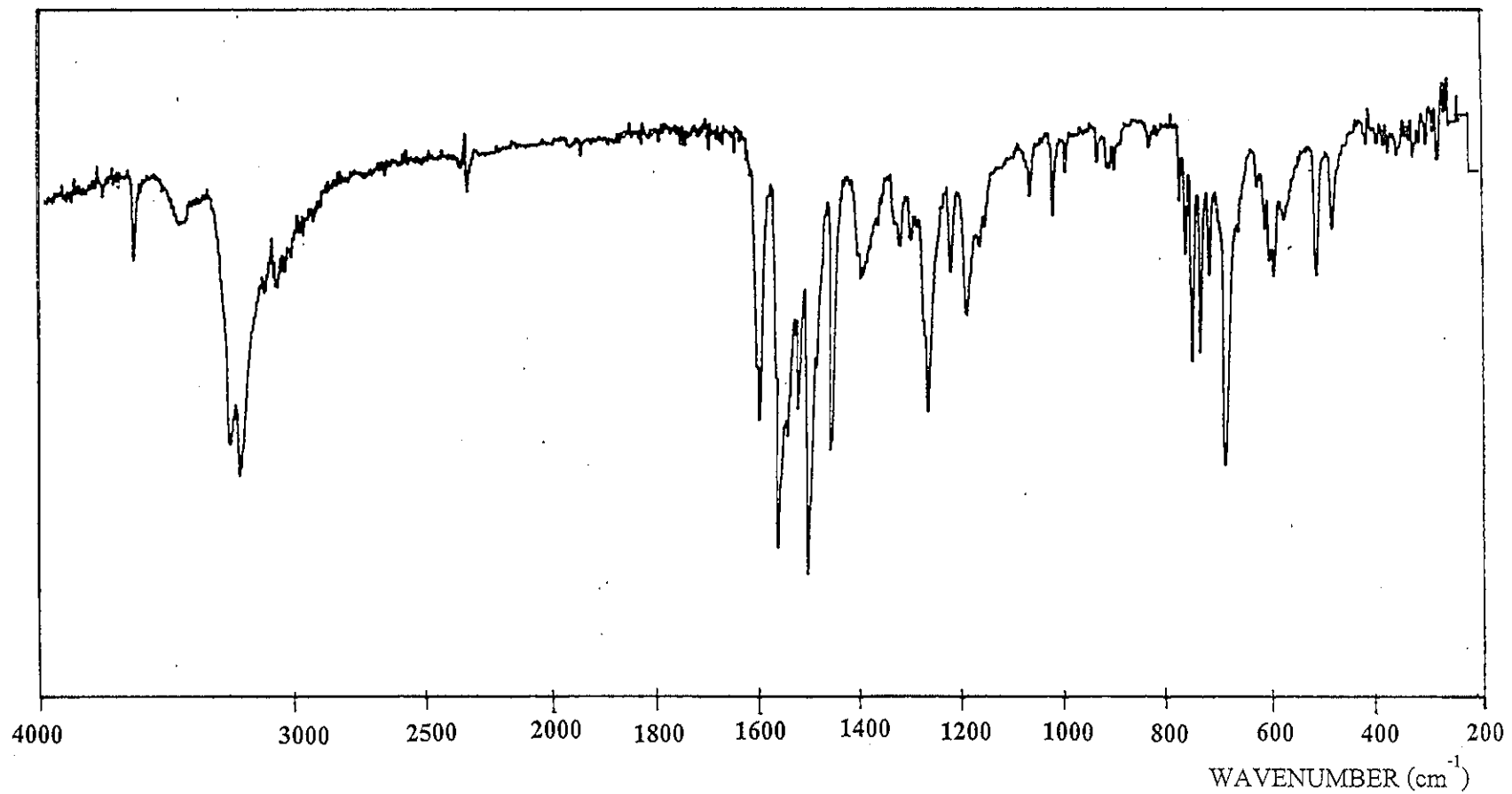
ภาพประกอบ 18 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกตรัมของไอโอดีน ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$



ภาพประกอบ 19 อินฟราเรดสเปกตรัมของลิแกนด์ dptu (KBr disc)

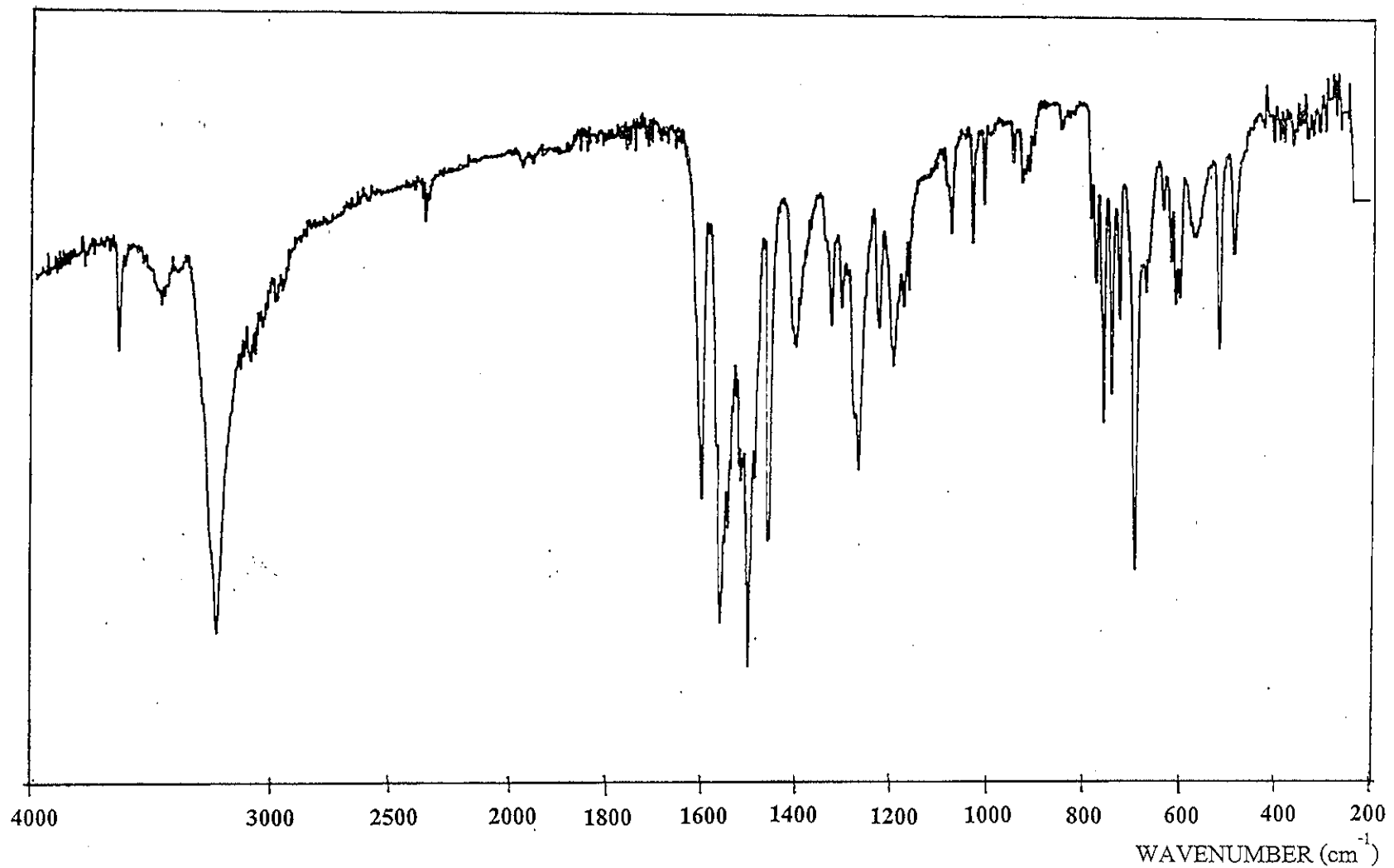


ภาพประกอบ 20 อินฟราเรดสเปกตรัมของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (KBr disc)



ภาพประกอบ 21 อินฟราเรดสเปกตรัมของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (KBr disc)



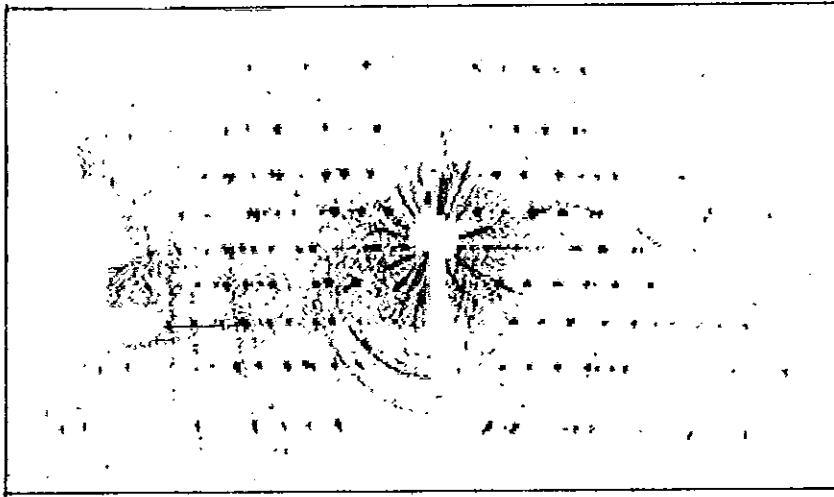


ภาพประกอบ 22 อินฟราเรดสเปกตรัมของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (KBr disc)

#### 4. ผลการศึกษาจากการถ่ายภาพเอกซเรย์

ผลึกเดี่ยวที่ได้ทำการถ่ายภาพเอกซเรย์ คือ ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน

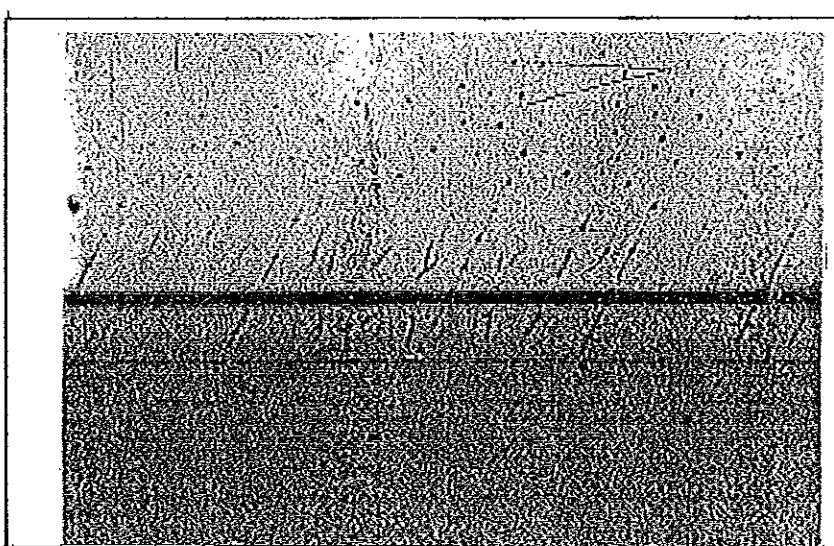
$[\text{Cu}(\text{dptu})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  แสดงในภาพประกอบ 23 – 24



ภาพประกอบ 23

ภาพถ่ายเอกซเรย์โดยวิธีหมุนแบบแกว่งกวัดของผลึก

$[\text{Cu}(\text{dptu})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$



ภาพประกอบ 24

ภาพถ่ายเอกซเรย์โดยวิธีของไวส์เซนเบอร์กซ์ที่ศูนย์

ของผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

## 5. ผลการคำนวณหาโครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้สังเคราะห์ 3 ตัวคือ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  เพื่อทำการเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนของผลึกเดี่ยวด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน โดยผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  เก็บบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง CAD4 four – circle single crystal diffractometer โดย Prof. Allan H. White แห่งมหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย ส่วนผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  เก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนด้วยเครื่องดิฟแฟรคโทมิเตอร์แบบ CCD (Charge Coupled Device) โดย ดร. ณรงค์ศักดิ์ ชัยชิต ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ รังสิต ข้อมูลของผลึกเดี่ยวที่ได้ดังแสดงในตาราง 6 นำข้อมูลที่บันทึกได้มาหาโครงสร้างโดยใช้โปรแกรม Xtal version 3.4 , 3.5 และ 3.6 ผลการคำนวณจะได้พิกัดต่าง ๆ ของอะตอมในโมเลกุล , ความยาวพันธะ , มุมพันธะ และ เทอร์มอลพารามิเตอร์ ดังแสดงในตาราง 7 – 18

การใช้โปรแกรมย่อย ORTEP จะได้ภาพโครงสร้างของโมเลกุล ดังแสดงในภาพประกอบ 25 – 31

ตาราง 6 ข้อมูลผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

| ข้อมูลผลึก                 | สารประกอบ  |  |   |
|----------------------------|--|--|---|
|                            | $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| น้ำหนักโมเลกุล             | 573.65   | 618.10   | 665.10  |
| ระบบผลึก                   | Triclinic  | Triclinic  | Triclinic   |
| space group                | $P\bar{1}$   | $P\bar{1}$   | $P\bar{1}$  |
| $a$ (Å)                    | 12.747(8)  | 12.8867(4)   | 9.7212(2)   |
| $b$ (Å)                    | 12.118(7)  | 12.2617(4)   | 12.5171(3)  |
| $c$ (Å)                    | 9.609(6)   | 9.6893(3)  | 12.9610(2)  |
| $\alpha$ (°)               | 68.96(5)   | 69.538(2)  | 91.447(1)   |
| $\beta$ (°)                | 73.28(5)   | 72.900(2)  | 108.187(1)  |
| $\gamma$ (°)               | 88.46(5)   | 89.306(2)  | 110.982(1)  |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )      | 1322(2)  | 1364(7)  | 1382(5)   |
| $Z$                        | 2  | 2  | 2   |
| $D_c$ (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.441  | 1.505  | 1.598   |
| $D_m$ (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.478  | 1.513  | 1.60  |
| Radiation (Å)              | $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ )         | $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ )         | $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ )        |
| $2\theta$ (°)              | 49.95  | 56.78  | 60.76   |
| Measure temperature (K)    | 296  | 296  | 296   |
| Data collected / unique    | 4641   | 9059   | 7354  |
| Data used                  | 3987   | 9059   | 4256  |
| $F(000)$                   | 592  | 628  | 664   |
| $R$                        | 0.03298  | 0.04937  | 0.02469   |
| $R_w$                      | 0.03957  | 0.0530   | 0.02687   |

ตาราง 7 พิกัดของอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| อะตอม | x/a        | y/b        | z/c        | U(eq) A**2  |
|-------|------------|------------|------------|-------------|
| Cu    | 0.76534(3) | 0.60755(3) | 0.94588(4) | * 0.0405(2) |
| Cl    | 0.80121(6) | 0.80325(6) | 0.83380(9) | * 0.0520(3) |
| S(1)  | 0.61586(5) | 0.50850(6) | 1.13068(8) | * 0.0393(3) |
| C(1)  | 0.5109(2)  | 0.5981(2)  | 1.1459(3)  | * 0.031(1)  |
| N(1)  | 0.4151(2)  | 0.5558(2)  | 1.2563(3)  | * 0.0361(9) |
| C(11) | 0.3926(2)  | 0.4370(2)  | 1.3684(3)  | * 0.034(1)  |
| C(12) | 0.3738(2)  | 0.4175(3)  | 1.5246(3)  | * 0.044(1)  |
| C(13) | 0.3532(3)  | 0.3026(3)  | 1.6322(4)  | * 0.055(1)  |
| C(14) | 0.3531(3)  | 0.2086(3)  | 1.5842(4)  | * 0.060(2)  |
| C(15) | 0.3710(3)  | 0.2288(3)  | 1.4289(5)  | * 0.056(2)  |
| C(16) | 0.3895(2)  | 0.3432(3)  | 1.3205(4)  | * 0.042(1)  |
| N(2)  | 0.5230(2)  | 0.7106(2)  | 1.0494(3)  | * 0.0363(9) |
| C(21) | 0.4359(2)  | 0.7887(2)  | 1.0409(3)  | * 0.036(1)  |
| C(22) | 0.3698(3)  | 0.7859(3)  | 0.9528(4)  | * 0.059(2)  |
| C(23) | 0.2857(3)  | 0.8609(4)  | 0.9434(5)  | * 0.075(2)  |
| C(24) | 0.2715(3)  | 0.9385(3)  | 1.0205(5)  | * 0.068(2)  |
| C(25) | 0.3368(3)  | 0.9399(3)  | 1.1089(5)  | * 0.069(2)  |
| C(26) | 0.4198(3)  | 0.8646(3)  | 1.1207(4)  | * 0.054(2)  |
| S(2)  | 0.87925(5) | 0.47797(6) | 0.88535(8) | * 0.0406(3) |
| C(2)  | 1.0028(2)  | 0.5508(2)  | 0.7624(3)  | * 0.031(1)  |
| N(3)  | 1.0247(2)  | 0.6650(2)  | 0.7381(3)  | * 0.0363(9) |
| C(31) | 1.1252(2)  | 0.7378(2)  | 0.6610(3)  | * 0.032(1)  |
| C(32) | 1.1209(3)  | 0.8578(2)  | 0.5860(4)  | * 0.049(1)  |

ตาราง 7 (ต่อ)

| อะตอม | x/a       | y/b       | z/c       | U(eq) A**2  |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| C(33) | 1.2158(3) | 0.9317(3) | 0.5152(5) | * 0.064(2)  |
| C(34) | 1.3158(3) | 0.8872(3) | 0.5172(4) | * 0.058(2)  |
| C(35) | 1.3206(2) | 0.7689(3) | 0.5917(4) | * 0.048(1)  |
| C(36) | 1.2258(2) | 0.6931(2) | 0.6662(3) | * 0.039(1)  |
| N(4)  | 1.0778(2) | 0.4973(2) | 0.6856(3) | * 0.0360(9) |
| C(41) | 1.0708(2) | 0.3752(2) | 0.7053(3) | * 0.032(1)  |
| C(42) | 1.0875(2) | 0.3449(3) | 0.5759(3) | * 0.041(1)  |
| C(43) | 1.0822(3) | 0.2263(3) | 0.5941(4) | * 0.054(2)  |
| C(44) | 1.0606(3) | 0.1391(3) | 0.7390(4) | * 0.0619(9) |
| C(45) | 1.0469(3) | 0.1701(3) | 0.8674(4) | * 0.062(2)  |
| C(46) | 1.0528(3) | 0.2882(3) | 0.8516(4) | * 0.045(1)  |
| O(1)  | 0.8008(2) | 0.3515(3) | 0.6548(3) | * 0.055(1)  |

ตาราง 8 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| อะตอม | U11       | U22       | U33       | U12       | U13        | U23        |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Cu    | 0.0278(2) | 0.0430(2) | 0.0439(2) | 0.0091(1) | -0.0023(1) | -0.0147(2) |
| Cl    | 0.0508(4) | 0.0368(4) | 0.0625(5) | 0.0147(3) | -0.0112(4) | -0.0168(3) |
| S(1)  | 0.0277(3) | 0.0335(3) | 0.0442(4) | 0.0119(3) | -0.0008(3) | -0.0078(3) |
| C(1)  | 0.026(1)  | 0.034(1)  | 0.031(1)  | 0.007(1)  | -0.004(1)  | -0.013(1)  |
| N(1)  | 0.025(1)  | 0.035(1)  | 0.039(1)  | 0.010(1)  | 0.001(1)   | -0.011(1)  |
| C(11) | 0.021(1)  | 0.037(1)  | 0.036(1)  | 0.002(1)  | -0.003(1)  | -0.010(1)  |
| C(12) | 0.035(2)  | 0.055(2)  | 0.039(2)  | -0.001(1) | -0.006(1)  | -0.017(1)  |
| C(13) | 0.044(2)  | 0.068(2)  | 0.037(2)  | -0.009(2) | -0.009(1)  | -0.003(2)  |
| C(14) | 0.042(2)  | 0.047(2)  | 0.065(2)  | -0.008(1) | -0.014(2)  | 0.006(2)   |
| C(15) | 0.049(2)  | 0.042(2)  | 0.073(3)  | -0.004(1) | -0.013(2)  | -0.019(2)  |
| C(16) | 0.038(2)  | 0.044(2)  | 0.042(2)  | -0.003(1) | -0.007(1)  | -0.014(1)  |
| N(2)  | 0.026(1)  | 0.030(1)  | 0.041(1)  | 0.0090(9) | 0.001(1)   | -0.008(1)  |
| C(21) | 0.032(1)  | 0.027(1)  | 0.038(1)  | 0.009(1)  | -0.001(1)  | -0.006(1)  |
| C(22) | 0.063(2)  | 0.064(2)  | 0.064(2)  | 0.031(2)  | -0.028(2)  | -0.035(2)  |
| C(23) | 0.068(2)  | 0.090(3)  | 0.081(3)  | 0.044(2)  | -0.041(2)  | -0.037(2)  |
| C(24) | 0.054(2)  | 0.058(2)  | 0.079(3)  | 0.034(2)  | -0.012(2)  | -0.017(2)  |
| C(25) | 0.071(2)  | 0.051(2)  | 0.090(3)  | 0.028(2)  | -0.015(2)  | -0.041(2)  |
| C(26) | 0.051(2)  | 0.053(2)  | 0.072(2)  | 0.019(2)  | -0.020(2)  | -0.035(2)  |
| S(2)  | 0.0261(3) | 0.0325(3) | 0.0490(4) | 0.0022(3) | 0.0059(3)  | -0.0119(3) |
| C(2)  | 0.026(1)  | 0.028(1)  | 0.034(1)  | 0.006(1)  | -0.005(1)  | -0.008(1)  |

ตาราง 8 (ต่อ)

| อะตอม | U11      | U22      | U33      | U12       | U13       | U23       |
|-------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| N(3)  | 0.025(1) | 0.031(1) | 0.046(1) | 0.0068(9) | -0.002(1) | -0.013(1) |
| C(31) | 0.029(1) | 0.028(1) | 0.037(1) | 0.001(1)  | -0.008(1) | -0.010(1) |
| C(32) | 0.041(2) | 0.032(1) | 0.067(2) | 0.007(1)  | -0.015(2) | -0.010(1) |
| C(33) | 0.059(2) | 0.028(2) | 0.083(3) | -0.004(2) | -0.016(2) | -0.001(2) |
| C(34) | 0.043(2) | 0.044(2) | 0.072(2) | -0.012(1) | -0.009(2) | -0.011(2) |
| C(35) | 0.032(2) | 0.048(2) | 0.058(2) | 0.000(1)  | -0.010(1) | -0.016(1) |
| C(36) | 0.034(1) | 0.032(1) | 0.048(2) | 0.004(1)  | -0.012(1) | -0.008(1) |
| N(4)  | 0.026(1) | 0.028(1) | 0.040(1) | 0.000(1)  | 0.005(1)  | -0.009(1) |
| C(41) | 0.020(1) | 0.033(1) | 0.042(2) | 0.007(1)  | -0.006(1) | -0.015(1) |
| C(42) | 0.035(1) | 0.046(2) | 0.041(2) | 0.009(1)  | -0.009(1) | -0.017(1) |
| C(43) | 0.052(2) | 0.059(2) | 0.066(2) | 0.014(2)  | -0.018(2) | -0.039(2) |
| C(44) | 0.064(2) | 0.038(2) | 0.085(3) | 0.006(2)  | -0.006(2) | -0.027(2) |
| C(45) | 0.073(2) | 0.037(2) | 0.056(2) | 0.015(2)  | -0.003(2) | -0.006(2) |
| C(46) | 0.050(2) | 0.041(2) | 0.041(2) | 0.015(1)  | -0.008(1) | -0.015(1) |
| O(1)  | 0.039(1) | 0.054(2) | 0.057(2) | 0.007(1)  | -0.002(1) | -0.015(1) |



ตาราง 9 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

| พันธะ |   |       | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---|-------|------------------|
| Cu    | — | Cl    | 2.221(1)         |
| Cu    | — | S(1)  | 2.207(1)         |
| Cu    | — | S(2)  | 2.227(1)         |
| S(1)  | — | C(1)  | 1.707(3)         |
| C(1)  | — | N(1)  | 1.333(3)         |
| C(1)  | — | N(2)  | 1.327(3)         |
| N(1)  | — | H(1)  | 0.82(3)          |
| N(1)  | — | C(11) | 1.431(3)         |
| C(11) | — | C(12) | 1.382(4)         |
| C(11) | — | C(16) | 1.376(5)         |
| C(12) | — | H(12) | 1.00(4)          |
| C(12) | — | C(13) | 1.381(4)         |
| C(13) | — | H(13) | 0.92(4)          |
| C(13) | — | C(14) | 1.374(6)         |
| C(14) | — | H(14) | 0.93(3)          |
| C(14) | — | C(15) | 1.373(6)         |
| C(15) | — | H(15) | 0.92(4)          |
| C(15) | — | C(16) | 1.379(4)         |
| C(16) | — | H(16) | 0.95(3)          |
| N(2)  | — | H(2)  | 0.82(2)          |
| N(2)  | — | C(21) | 1.441(3)         |
| C(21) | — | C(22) | 1.364(6)         |

ตาราง 9 (ต่อ)

| พันธะ |         | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---------|------------------|
| C(21) | — C(26) | 1.372(5)         |
| C(22) | — H(22) | 0.89(4)          |
| C(22) | — C(23) | 1.389(6)         |
| C(23) | — H(23) | 0.93(5)          |
| C(23) | — C(24) | 1.370(7)         |
| C(24) | — H(24) | 0.96(4)          |
| C(24) | — C(25) | 1.354(7)         |
| C(25) | — H(25) | 0.90(4)          |
| C(25) | — C(26) | 1.381(5)         |
| C(26) | — H(26) | 0.88(4)          |
| S(2)  | — C(2)  | 1.706(2)         |
| C(2)  | — N(3)  | 1.341(4)         |
| C(2)  | — N(4)  | 1.335(4)         |
| N(3)  | — H(3)  | 0.88(3)          |
| N(3)  | — C(31) | 1.419(3)         |
| C(31) | — C(32) | 1.380(4)         |
| C(31) | — C(36) | 1.386(4)         |
| C(32) | — H(32) | 0.93(3)          |
| C(32) | — C(33) | 1.369(4)         |
| C(33) | — H(33) | 0.76(3)          |
| C(33) | — C(34) | 1.372(5)         |
| C(34) | — H(34) | 0.92(3)          |
| C(34) | — C(35) | 1.362(4)         |

ตาราง 9 (ต่อ)

| พันธะ         | ความยาวพันธะ (Å) |
|---------------|------------------|
| C(35) — H(35) | 0.95(4)          |
| C(35) — C(36) | 1.380(4)         |
| C(36) — H(36) | 0.93(3)          |
| N(4) — H(4)   | 0.74(2)          |
| N(4) — C(41)  | 1.425(4)         |
| C(41) — C(42) | 1.377(5)         |
| C(41) — C(46) | 1.380(4)         |
| C(42) — H(42) | 0.96(3)          |
| C(42) — C(43) | 1.384(5)         |
| C(43) — H(43) | 0.88(4)          |
| C(43) — C(44) | 1.367(5)         |
| C(44) — H(44) | 1.06(6)          |
| C(44) — C(45) | 1.378(7)         |
| C(45) — H(45) | 0.96(3)          |
| C(45) — C(46) | 1.385(5)         |
| C(46) — H(46) | 0.95(4)          |
| O(1) — H(10)  | 0.77(5)          |
| O(1) — H(20)  | 0.79(6)          |

ตาราง 10 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

| พันธะ |   |       |         | มุมพันธะ (°) |
|-------|---|-------|---------|--------------|
| Cl    | — | Cu    | — S(1)  | 127.24(4)    |
| Cl    | — | Cu    | — S(2)  | 124.12(5)    |
| S(1)  | — | Cu    | — S(2)  | 108.64(5)    |
| Cu    | — | S(1)  | — C(1)  | 111.14(9)    |
| S(1)  | — | C(1)  | — N(1)  | 120.1(2)     |
| S(1)  | — | C(1)  | — N(2)  | 121.0(2)     |
| N(1)  | — | C(1)  | — N(2)  | 118.9(2)     |
| C(1)  | — | N(1)  | — H(1)  | 117(1)       |
| C(1)  | — | N(1)  | — C(11) | 124.1(2)     |
| H(1)  | — | N(1)  | — C(11) | 118(1)       |
| N(1)  | — | C(11) | — C(12) | 119.4(3)     |
| N(1)  | — | C(11) | — C(16) | 120.1(3)     |
| C(12) | — | C(11) | — C(16) | 120.5(2)     |
| C(11) | — | C(12) | — H(12) | 120(2)       |
| C(11) | — | C(12) | — C(13) | 119.2(3)     |
| H(12) | — | C(12) | — C(13) | 121(2)       |
| C(12) | — | C(13) | — H(13) | 118(2)       |
| C(12) | — | C(13) | — C(14) | 120.4(3)     |
| H(13) | — | C(13) | — C(14) | 122(2)       |
| C(13) | — | C(14) | — H(14) | 121(3)       |
| C(13) | — | C(14) | — C(15) | 120.0(3)     |

ตาราง 10 (ต่อ)

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| H(14) | — | C(14) | — | C(15)        | 119(3)   |
| C(14) | — | C(15) | — | H(15)        | 125(2)   |
| C(14) | — | C(15) | — | C(16)        | 120.2(4) |
| H(15) | — | C(15) | — | C(16)        | 114(2)   |
| C(11) | — | C(16) | — | C(15)        | 119.6(3) |
| C(11) | — | C(16) | — | H(16)        | 119(2)   |
| C(15) | — | C(16) | — | H(16)        | 122(2)   |
| C(1)  | — | N(2)  | — | H(2)         | 117(2)   |
| C(1)  | — | N(2)  | — | C(21)        | 124.9(2) |
| H(2)  | — | N(2)  | — | C(21)        | 118(2)   |
| N(2)  | — | C(21) | — | C(22)        | 119.0(3) |
| N(2)  | — | C(21) | — | C(26)        | 120.3(3) |
| C(22) | — | C(21) | — | C(26)        | 120.7(3) |
| C(21) | — | C(22) | — | H(22)        | 122(2)   |
| C(21) | — | C(22) | — | C(23)        | 119.6(4) |
| H(22) | — | C(22) | — | C(23)        | 118(2)   |
| C(22) | — | C(23) | — | H(23)        | 117(3)   |
| C(22) | — | C(23) | — | C(24)        | 119.6(5) |
| H(23) | — | C(23) | — | C(24)        | 124(3)   |
| C(23) | — | C(24) | — | H(24)        | 117(3)   |
| C(23) | — | C(24) | — | C(25)        | 120.4(4) |
| H(24) | — | C(24) | — | C(25)        | 123(3)   |
| C(24) | — | C(25) | — | H(25)        | 121(2)   |

ตาราง 10 (ต่อ)

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| C(24) | — | C(25) | — | C(26)        | 120.6(4) |
| H(25) | — | C(25) | — | C(26)        | 118(2)   |
| C(21) | — | C(26) | — | C(25)        | 119.2(4) |
| C(21) | — | C(26) | — | H(26)        | 120(2)   |
| C(25) | — | C(26) | — | H(26)        | 121(2)   |
| Cu    | — | S(2)  | — | C(2)         | 109.7(1) |
| S(2)  | — | C(2)  | — | N(3)         | 119.9(2) |
| S(2)  | — | C(2)  | — | N(4)         | 121.2(2) |
| N(3)  | — | C(2)  | — | N(4)         | 118.9(2) |
| C(2)  | — | N(3)  | — | H(3)         | 115(2)   |
| C(2)  | — | N(3)  | — | C(31)        | 129.8(2) |
| H(3)  | — | N(3)  | — | C(31)        | 115(2)   |
| N(3)  | — | C(31) | — | C(32)        | 118.2(2) |
| N(3)  | — | C(31) | — | C(36)        | 122.1(2) |
| C(32) | — | C(31) | — | C(36)        | 119.6(2) |
| C(31) | — | C(32) | — | H(32)        | 122(2)   |
| C(31) | — | C(32) | — | C(33)        | 120.0(3) |
| H(32) | — | C(32) | — | C(33)        | 118(2)   |
| C(32) | — | C(33) | — | H(33)        | 119(3)   |
| C(32) | — | C(33) | — | C(34)        | 120.5(3) |
| H(33) | — | C(33) | — | C(34)        | 121(3)   |
| C(33) | — | C(34) | — | H(34)        | 120(2)   |
| C(33) | — | C(34) | — | C(35)        | 119.8(3) |

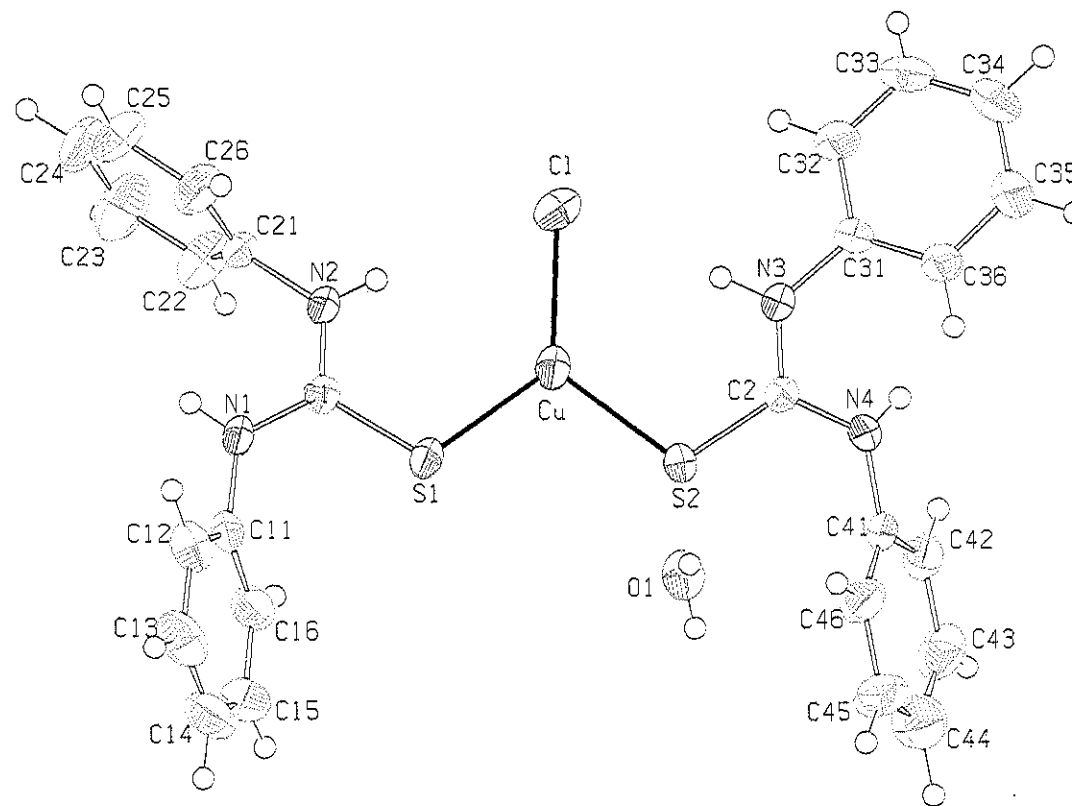
ตาราง 10 (ต่อ)

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| H(34) | — | C(34) | — | C(35)        | 120(2)   |
| C(34) | — | C(35) | — | H(35)        | 119(2)   |
| C(34) | — | C(35) | — | C(36)        | 120.7(3) |
| H(35) | — | C(35) | — | C(36)        | 120(2)   |
| C(31) | — | C(36) | — | C(35)        | 119.4(2) |
| C(31) | — | C(36) | — | H(36)        | 120(2)   |
| C(35) | — | C(36) | — | H(36)        | 121(2)   |
| C(2)  | — | N(4)  | — | H(4)         | 115(2)   |
| C(2)  | — | N(4)  | — | C(41)        | 126.0(2) |
| H(4)  | — | N(4)  | — | C(41)        | 118(3)   |
| N(4)  | — | C(41) | — | C(42)        | 119.3(2) |
| N(4)  | — | C(41) | — | C(46)        | 120.3(3) |
| C(42) | — | C(41) | — | C(46)        | 120.3(3) |
| C(41) | — | C(42) | — | H(42)        | 121(2)   |
| C(41) | — | C(42) | — | C(43)        | 119.6(3) |
| H(42) | — | C(42) | — | C(43)        | 119(2)   |
| C(42) | — | C(43) | — | H(43)        | 119(2)   |
| C(42) | — | C(43) | — | C(44)        | 120.8(4) |
| H(43) | — | C(43) | — | C(44)        | 120(2)   |
| C(43) | — | C(44) | — | H(44)        | 123(3)   |
| C(43) | — | C(44) | — | C(45)        | 119.3(4) |
| H(44) | — | C(44) | — | C(45)        | 118(3)   |
| C(44) | — | C(45) | — | H(45)        | 122(3)   |

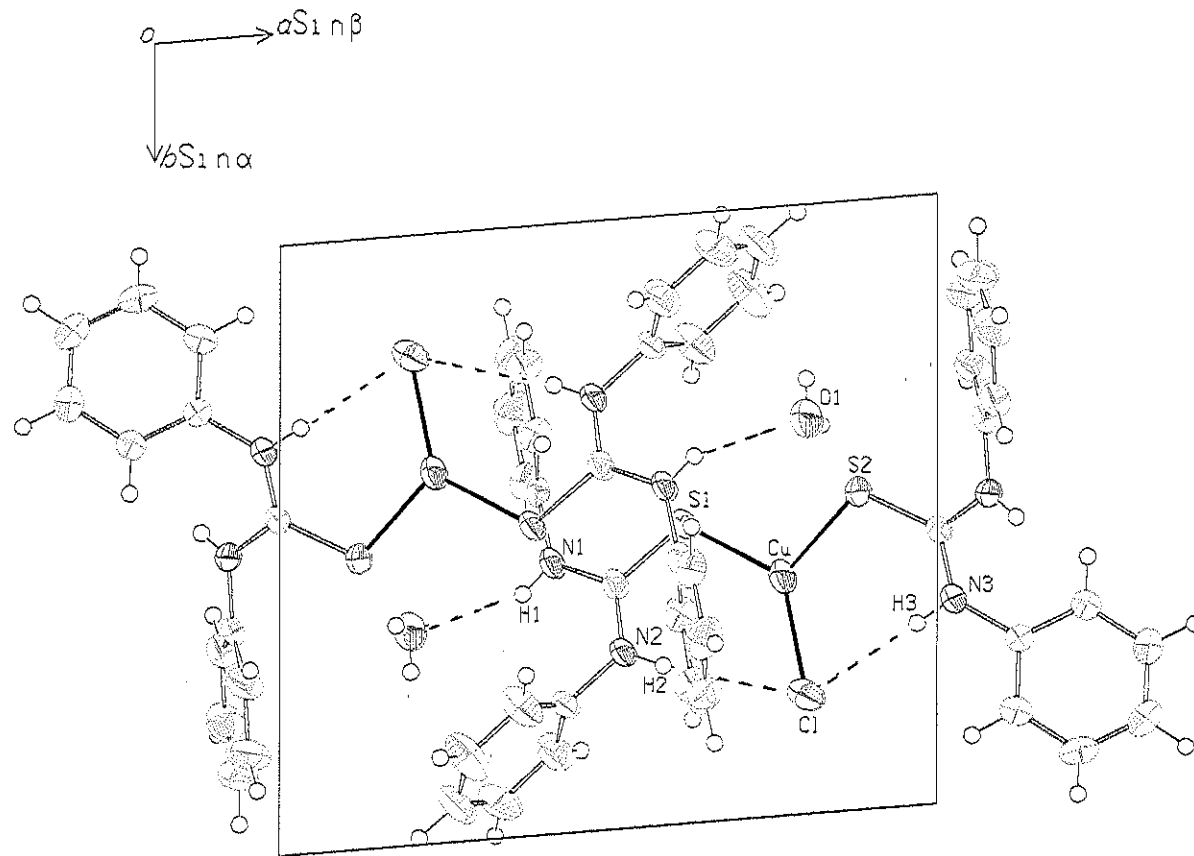
ตาราง 10 (ต่อ)

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| C(44) | — | C(45) | — | C(46)        | 120.8(3) |
| H(45) | — | C(45) | — | C(46)        | 117(3)   |
| C(41) | — | C(46) | — | C(45)        | 119.1(3) |
| C(41) | — | C(46) | — | H(46)        | 121(2)   |
| C(45) | — | C(46) | — | H(46)        | 120(2)   |
| H(10) | — | O(1)  | — | H(20)        | 111(5)   |





ภาพประกอบ 25 โครงสร้างของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ORTEP Plot)



ภาพประกอบ 26 โครงสร้างของ  $[Cu(dptu)_2Cl] \cdot H_2O$  (ตามแกน c)

ตาราง 11      พิกัดของอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| อะตอม | x/a        | y/b         | z/c        | U(eq) $\text{\AA}^{**2}$ |
|-------|------------|-------------|------------|--------------------------|
| Cu    | 0.44583(3) | 0.10607(3)  | 0.26760(2) | * 0.0380(2)              |
| Br    | 0.33306(3) | 0.31220(2)  | 0.30707(2) | * 0.0466(2)              |
| S(1)  | 0.62971(7) | 0.00796(5)  | 0.11525(5) | * 0.0373(4)              |
| S(2)  | 0.38531(7) | -0.02219(5) | 0.37897(5) | * 0.0383(4)              |
| N(1)  | 0.7577(2)  | 0.0534(2)   | -0.0846(2) | * 0.035(1)               |
| N(2)  | 0.5484(2)  | 0.2075(2)   | 0.0248(2)  | * 0.035(1)               |
| N(3)  | 0.2387(2)  | 0.1610(2)   | 0.5291(2)  | * 0.035(1)               |
| N(4)  | 0.1853(2)  | -0.0055(2)  | 0.5774(2)  | * 0.035(1)               |
| C(1)  | 0.6458(3)  | 0.0958(2)   | 0.0122(2)  | * 0.030(1)               |
| C(11) | 0.8701(3)  | -0.0639(2)  | -0.1084(2) | * 0.033(2)               |
| C(12) | 0.8235(3)  | -0.1584(2)  | -0.1123(2) | * 0.042(2)               |
| C(13) | 0.9329(4)  | -0.2716(3)  | -0.1327(3) | * 0.055(2)               |
| C(14) | 1.0885(4)  | -0.2902(3)  | -0.1521(2) | * 0.058(2)               |
| C(15) | 1.1360(3)  | -0.1956(3)  | -0.1510(2) | * 0.054(2)               |
| C(16) | 1.0265(3)  | -0.0817(3)  | -0.1285(2) | * 0.044(2)               |
| C(2)  | 0.2620(3)  | 0.0488(2)   | 0.5047(2)  | * 0.029(1)               |
| C(21) | 0.5402(3)  | 0.2838(2)   | -0.0608(2) | * 0.034(2)               |
| C(22) | 0.6210(4)  | 0.3585(3)   | -0.0771(3) | * 0.053(2)               |
| C(23) | 0.6108(5)  | 0.4324(3)   | -0.1586(3) | * 0.066(3)               |
| C(24) | 0.5211(4)  | 0.4311(3)   | -0.2245(3) | * 0.064(3)               |
| C(25) | 0.4439(5)  | 0.3545(4)   | -0.2099(3) | * 0.072(3)               |
| C(26) | 0.4523(4)  | 0.2806(3)   | -0.1273(3) | * 0.057(3)               |
| C(31) | 0.1608(3)  | 0.2330(2)   | 0.6322(2)  | * 0.032(2)               |

ตาราง 11 (ต่อ)

| อะตอม | x/a       | y/b        | z/c       | U(eq) A**2 |
|-------|-----------|------------|-----------|------------|
| C(32) | 0.0897(4) | 0.3527(2)  | 0.6282(2) | * 0.050(2) |
| C(33) | 0.0190(4) | 0.4261(3)  | 0.7258(3) | * 0.065(3) |
| C(34) | 0.0185(4) | 0.3819(3)  | 0.8250(3) | * 0.058(2) |
| C(35) | 0.0901(3) | 0.2639(3)  | 0.8279(2) | * 0.047(2) |
| C(36) | 0.1634(3) | 0.1890(2)  | 0.7312(2) | * 0.039(2) |
| C(41) | 0.2048(3) | -0.1264(2) | 0.5672(2) | * 0.031(2) |
| C(42) | 0.0744(3) | -0.1558(3) | 0.5841(2) | * 0.040(2) |
| C(43) | 0.0919(4) | -0.2728(3) | 0.5764(3) | * 0.053(2) |
| C(44) | 0.2377(4) | -0.3603(3) | 0.5509(3) | * 0.063(3) |
| C(45) | 0.3671(4) | -0.3300(3) | 0.5372(3) | * 0.065(3) |
| C(46) | 0.3512(3) | -0.2138(3) | 0.5459(3) | * 0.046(2) |
| O     | 0.1542(3) | 0.8557(2)  | 0.2983(2) | * 0.052(2) |

ตาราง 12 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมใน โมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| อะตอม | U11       | U22       | U33       | U12        | U13        | U23        |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Cu    | 0.0398(2) | 0.0403(2) | 0.0282(2) | -0.0148(1) | -0.0020(1) | 0.0059(1)  |
| Br    | 0.0567(2) | 0.0339(2) | 0.0450(2) | -0.0170(1) | -0.0091(1) | 0.0106(1)  |
| S(1)  | 0.0412(3) | 0.0314(3) | 0.0279(3) | -0.0081(3) | -0.0007(2) | 0.0087(2)  |
| S(2)  | 0.0456(3) | 0.0297(3) | 0.0266(3) | -0.0118(3) | 0.0056(2)  | -0.0004(2) |
| N(1)  | 0.036(1)  | 0.035(1)  | 0.026(1)  | -0.0103(9) | 0.0008(9)  | 0.0076(9)  |
| N(2)  | 0.037(1)  | 0.030(1)  | 0.028(1)  | -0.0091(9) | -0.0000(9) | 0.0061(8)  |
| N(3)  | 0.047(1)  | 0.030(1)  | 0.024(1)  | -0.0151(9) | -0.0026(9) | 0.0032(8)  |
| N(4)  | 0.038(1)  | 0.030(1)  | 0.027(1)  | -0.0117(9) | 0.0027(9)  | -0.0008(8) |
| C(1)  | 0.030(1)  | 0.032(1)  | 0.026(1)  | -0.013(1)  | -0.0043(9) | 0.0039(9)  |
| C(11) | 0.033(1)  | 0.036(1)  | 0.022(1)  | -0.009(1)  | -0.0029(9) | -0.0005(9) |
| C(12) | 0.038(1)  | 0.041(2)  | 0.042(1)  | -0.013(1)  | -0.007(1)  | -0.006(1)  |
| C(13) | 0.068(2)  | 0.040(2)  | 0.052(2)  | -0.017(2)  | -0.013(2)  | -0.010(1)  |
| C(14) | 0.059(2)  | 0.049(2)  | 0.045(2)  | 0.007(2)   | -0.016(1)  | -0.011(1)  |
| C(15) | 0.037(2)  | 0.067(2)  | 0.047(2)  | -0.004(1)  | -0.013(1)  | -0.005(1)  |
| C(16) | 0.035(1)  | 0.055(2)  | 0.038(1)  | -0.017(1)  | -0.005(1)  | -0.004(1)  |
| C(2)  | 0.031(1)  | 0.029(1)  | 0.024(1)  | -0.0094(9) | -0.0050(9) | 0.0034(8)  |
| C(21) | 0.034(1)  | 0.028(1)  | 0.032(1)  | -0.008(1)  | -0.002(1)  | 0.0069(9)  |
| C(22) | 0.071(2)  | 0.048(2)  | 0.053(2)  | -0.035(2)  | -0.022(2)  | 0.016(1)   |
| C(23) | 0.090(3)  | 0.052(2)  | 0.069(2)  | -0.044(2)  | -0.020(2)  | 0.026(2)   |
| C(24) | 0.075(2)  | 0.054(2)  | 0.054(2)  | -0.018(2)  | -0.014(2)  | 0.030(2)   |
| C(25) | 0.078(2)  | 0.088(3)  | 0.073(2)  | -0.040(2)  | -0.045(2)  | 0.045(2)   |
| C(26) | 0.062(2)  | 0.062(2)  | 0.065(2)  | -0.037(2)  | -0.031(2)  | 0.031(2)   |
| C(31) | 0.035(1)  | 0.030(1)  | 0.030(1)  | -0.011(1)  | -0.007(1)  | -0.0009(9) |

ตาราง 12 (ต่อ)

| อะตอม | U11      | U22      | U33      | U12       | U13        | U23       |
|-------|----------|----------|----------|-----------|------------|-----------|
| C(32) | 0.072(2) | 0.029(1) | 0.044(2) | -0.010(1) | -0.021(1)  | 0.002(1)  |
| C(33) | 0.085(2) | 0.030(2) | 0.063(2) | 0.002(2)  | -0.025(2)  | -0.010(1) |
| C(34) | 0.065(2) | 0.048(2) | 0.045(2) | -0.006(2) | -0.012(1)  | -0.018(1) |
| C(35) | 0.053(2) | 0.052(2) | 0.031(1) | -0.016(1) | -0.011(1)  | -0.003(1) |
| C(36) | 0.044(1) | 0.034(1) | 0.033(1) | -0.009(1) | -0.011(1)  | 0.001(1)  |
| C(41) | 0.037(1) | 0.033(1) | 0.024(1) | -0.014(1) | -0.0058(9) | 0.0043(9) |
| C(42) | 0.038(1) | 0.045(2) | 0.038(1) | -0.018(1) | -0.011(1)  | 0.007(1)  |
| C(43) | 0.061(2) | 0.057(2) | 0.055(2) | -0.037(2) | -0.018(1)  | 0.009(1)  |
| C(44) | 0.078(2) | 0.037(2) | 0.072(2) | -0.028(2) | -0.013(2)  | 0.006(2)  |
| C(45) | 0.054(2) | 0.039(2) | 0.085(2) | -0.011(2) | -0.003(2)  | 0.010(2)  |
| C(46) | 0.037(1) | 0.039(2) | 0.058(2) | -0.014(1) | -0.009(1)  | 0.011(1)  |
| O     | 0.052(1) | 0.054(2) | 0.040(1) | -0.015(1) | -0.004(1)  | 0.004(1)  |

ตาราง 13 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| พันธะ |   |       | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---|-------|------------------|
| Cu    | — | Br    | 2.3695(9)        |
| Cu    | — | S(1)  | 2.2311(7)        |
| Cu    | — | S(2)  | 2.2298(9)        |
| S(1)  | — | C(1)  | 1.706(2)         |
| S(2)  | — | C(2)  | 1.725(2)         |
| N(1)  | — | H(1)  | 0.75(3)          |
| N(1)  | — | C(1)  | 1.353(3)         |
| N(1)  | — | C(11) | 1.438(3)         |
| N(2)  | — | H(2)  | 0.86(2)          |
| N(2)  | — | C(1)  | 1.343(3)         |
| N(2)  | — | C(21) | 1.439(3)         |
| N(3)  | — | H(3)  | 0.85(3)          |
| N(3)  | — | C(2)  | 1.340(3)         |
| N(3)  | — | C(31) | 1.445(3)         |
| N(4)  | — | H(4)  | 0.84(3)          |
| N(4)  | — | C(2)  | 1.340(3)         |
| N(4)  | — | C(41) | 1.431(4)         |
| C(11) | — | C(12) | 1.390(5)         |
| C(11) | — | C(16) | 1.396(4)         |
| C(12) | — | H(12) | 0.91(3)          |
| C(12) | — | C(13) | 1.391(4)         |
| C(13) | — | H(13) | 0.98(4)          |

ตาราง 13 (ต่อ)

| พันธะ |   |       | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---|-------|------------------|
| C(13) | — | C(14) | 1.387(5)         |
| C(14) | — | H(14) | 1.04(3)          |
| C(14) | — | C(15) | 1.392(6)         |
| C(15) | — | H(15) | 0.99(3)          |
| C(15) | — | C(16) | 1.397(4)         |
| C(16) | — | H(16) | 1.06(4)          |
| C(21) | — | C(22) | 1.378(5)         |
| C(21) | — | C(26) | 1.384(5)         |
| C(22) | — | H(22) | 0.93(4)          |
| C(22) | — | C(23) | 1.382(5)         |
| C(23) | — | H(23) | 0.88(5)          |
| C(23) | — | C(24) | 1.386(7)         |
| C(24) | — | H(24) | 0.91(3)          |
| C(24) | — | C(25) | 1.372(7)         |
| C(25) | — | H(25) | 0.91(5)          |
| C(25) | — | C(26) | 1.392(6)         |
| C(26) | — | H(26) | 0.97(4)          |
| C(31) | — | C(32) | 1.394(4)         |
| C(31) | — | C(36) | 1.382(4)         |
| C(32) | — | H(32) | 1.02(4)          |
| C(32) | — | C(33) | 1.396(4)         |
| C(33) | — | H(33) | 0.90(4)          |



ตาราง 13 (ต่อ)

| พันธะ |   |       | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---|-------|------------------|
| C(33) | — | C(34) | 1.382(5)         |
| C(34) | — | H(34) | 0.96(4)          |
| C(34) | — | C(35) | 1.374(4)         |
| C(35) | — | H(35) | 1.03(4)          |
| C(35) | — | C(36) | 1.397(4)         |
| C(36) | — | H(36) | 0.96(3)          |
| C(41) | — | C(42) | 1.388(4)         |
| C(41) | — | C(46) | 1.397(3)         |
| C(42) | — | H(42) | 0.94(3)          |
| C(42) | — | C(43) | 1.386(5)         |
| C(43) | — | H(43) | 0.93(4)          |
| C(43) | — | C(44) | 1.390(4)         |
| C(44) | — | H(44) | 0.99(5)          |
| C(44) | — | C(45) | 1.390(6)         |
| C(45) | — | H(45) | 0.99(3)          |
| C(45) | — | C(46) | 1.381(5)         |
| C(46) | — | H(46) | 0.88(4)          |
| O     | — | H(10) | 0.83(5)          |
| O     | — | H(20) | 0.72(7)          |

ตาราง 14 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

| พันธะ |   |       |   |       | มุมพันธะ ( $^{\circ}$ ) |
|-------|---|-------|---|-------|-------------------------|
| Br    | — | Cu    | — | S(1)  | 126.20(3)               |
| Br    | — | Cu    | — | S(2)  | 125.07(3)               |
| S(1)  | — | Cu    | — | S(2)  | 108.73(3)               |
| Cu    | — | S(1)  | — | C(1)  | 111.63(7)               |
| Cu    | — | S(2)  | — | C(2)  | 110.32(9)               |
| H(1)  | — | N(1)  | — | C(1)  | 120(2)                  |
| H(1)  | — | N(1)  | — | C(11) | 116(2)                  |
| C(1)  | — | N(1)  | — | C(11) | 124.2(2)                |
| H(2)  | — | N(2)  | — | C(1)  | 114(2)                  |
| H(2)  | — | N(2)  | — | C(21) | 120(2)                  |
| C(1)  | — | N(2)  | — | C(21) | 125.3(2)                |
| H(3)  | — | N(3)  | — | C(2)  | 116(2)                  |
| H(3)  | — | N(3)  | — | C(31) | 114(2)                  |
| C(2)  | — | N(3)  | — | C(31) | 129.8(2)                |
| H(4)  | — | N(4)  | — | C(2)  | 116(3)                  |
| H(4)  | — | N(4)  | — | C(41) | 117(3)                  |
| C(2)  | — | N(4)  | — | C(41) | 126.1(2)                |
| S(1)  | — | C(1)  | — | N(1)  | 120.1(2)                |
| S(1)  | — | C(1)  | — | N(2)  | 121.2(2)                |
| N(1)  | — | C(1)  | — | N(2)  | 118.7(2)                |
| N(1)  | — | C(11) | — | C(12) | 120.2(2)                |
| N(1)  | — | C(11) | — | C(16) | 119.4(3)                |

ตาราง 14 (ต่อ)

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| C(12) | — | C(11) | — | C(16)        | 120.4(2) |
| C(11) | — | C(12) | — | H(12)        | 120(2)   |
| C(11) | — | C(12) | — | C(13)        | 119.6(3) |
| H(12) | — | C(12) | — | C(13)        | 121(2)   |
| C(12) | — | C(13) | — | H(13)        | 116(2)   |
| C(12) | — | C(13) | — | C(14)        | 120.3(4) |
| H(13) | — | C(13) | — | C(14)        | 124(2)   |
| C(13) | — | C(14) | — | H(14)        | 117(2)   |
| C(13) | — | C(14) | — | C(15)        | 120.2(3) |
| H(14) | — | C(14) | — | C(15)        | 123(2)   |
| C(14) | — | C(15) | — | H(15)        | 115(2)   |
| C(14) | — | C(15) | — | C(16)        | 119.9(3) |
| H(15) | — | C(15) | — | C(16)        | 125(2)   |
| C(11) | — | C(16) | — | C(15)        | 119.6(3) |
| C(11) | — | C(16) | — | H(16)        | 119(1)   |
| C(15) | — | C(16) | — | H(16)        | 121(1)   |
| S(2)  | — | C(2)  | — | N(3)         | 119.7(2) |
| S(2)  | — | C(2)  | — | N(4)         | 121.1(2) |
| N(3)  | — | C(2)  | — | N(4)         | 119.2(2) |
| N(2)  | — | C(21) | — | C(22)        | 120.1(3) |
| N(2)  | — | C(21) | — | C(26)        | 119.7(3) |
| C(22) | — | C(21) | — | C(26)        | 120.2(3) |
| C(21) | — | C(22) | — | H(22)        | 117(2)   |

ตาราง 14 (ต่อ)

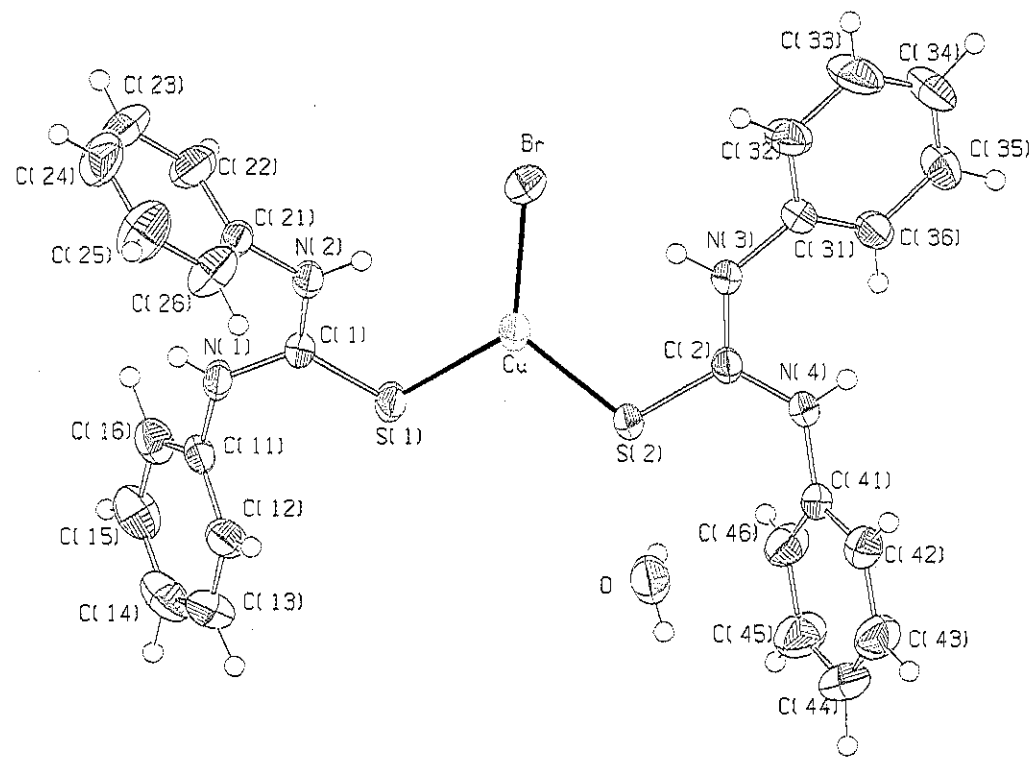
| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| C(21) | — | C(22) | — | C(23)        | 119.6(4) |
| H(22) | — | C(22) | — | C(23)        | 123(2)   |
| C(22) | — | C(23) | — | H(23)        | 118(3)   |
| C(22) | — | C(23) | — | C(24)        | 120.5(4) |
| H(23) | — | C(23) | — | C(24)        | 121(3)   |
| C(23) | — | C(24) | — | H(24)        | 124(3)   |
| C(23) | — | C(24) | — | C(25)        | 119.8(4) |
| H(24) | — | C(24) | — | C(25)        | 116(3)   |
| C(24) | — | C(25) | — | H(25)        | 121(3)   |
| C(24) | — | C(25) | — | C(26)        | 120.1(4) |
| H(25) | — | C(25) | — | C(26)        | 118(3)   |
| C(21) | — | C(26) | — | C(25)        | 119.8(4) |
| C(21) | — | C(26) | — | H(26)        | 122(2)   |
| C(25) | — | C(26) | — | H(26)        | 118(2)   |
| N(3)  | — | C(31) | — | C(32)        | 117.0(2) |
| N(3)  | — | C(31) | — | C(36)        | 122.7(2) |
| C(32) | — | C(31) | — | C(36)        | 120.2(2) |
| C(31) | — | C(32) | — | H(32)        | 130(2)   |
| C(31) | — | C(32) | — | C(33)        | 118.7(3) |
| H(32) | — | C(32) | — | C(33)        | 111(2)   |
| C(32) | — | C(33) | — | H(33)        | 121(2)   |
| C(32) | — | C(33) | — | C(34)        | 121.2(3) |

ตาราง 14 (ต่อ)

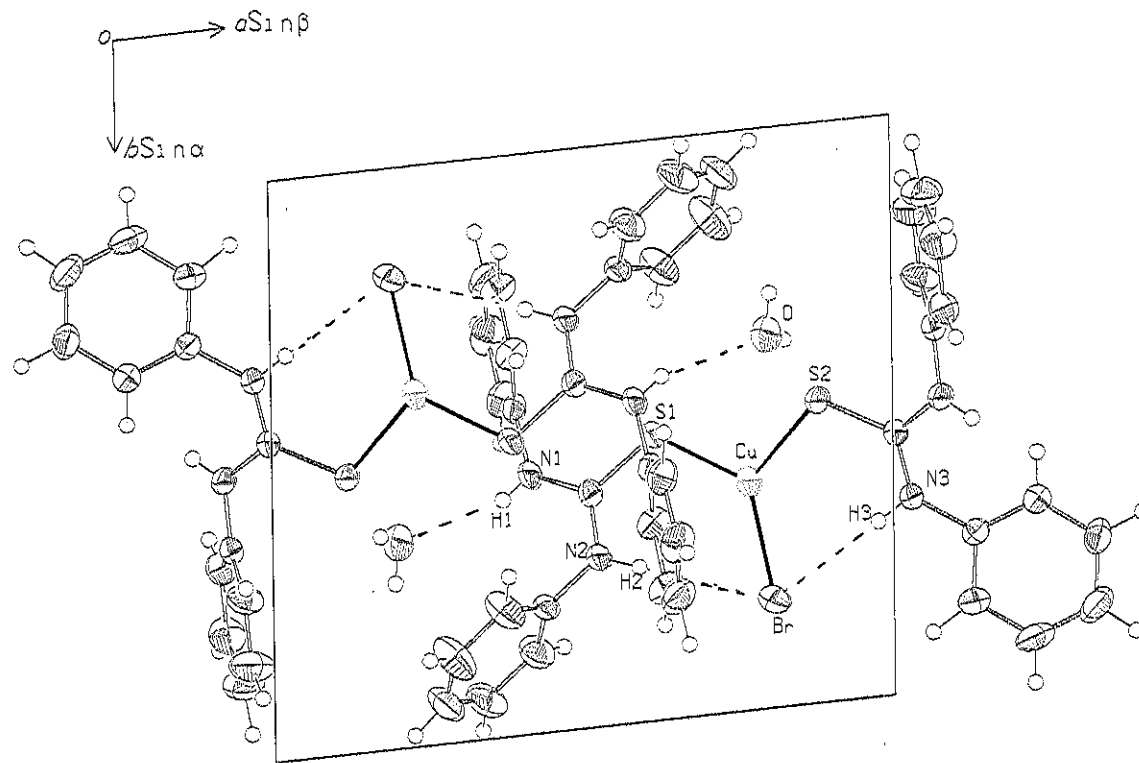
| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| H(33) | — | C(33) | — | C(34)        | 118(2)   |
| C(33) | — | C(34) | — | H(34)        | 120(2)   |
| C(33) | — | C(34) | — | C(35)        | 119.6(3) |
| H(34) | — | C(34) | — | C(35)        | 120(2)   |
| C(34) | — | C(35) | — | H(35)        | 123(2)   |
| C(34) | — | C(35) | — | C(36)        | 120.2(3) |
| H(35) | — | C(35) | — | C(36)        | 117(2)   |
| C(31) | — | C(36) | — | C(35)        | 120.1(2) |
| C(31) | — | C(36) | — | H(36)        | 119(2)   |
| C(35) | — | C(36) | — | H(36)        | 121(2)   |
| N(4)  | — | C(41) | — | C(42)        | 118.7(2) |
| N(4)  | — | C(41) | — | C(46)        | 120.8(3) |
| C(42) | — | C(41) | — | C(46)        | 120.4(3) |
| C(41) | — | C(42) | — | H(42)        | 126(2)   |
| C(41) | — | C(42) | — | C(43)        | 119.2(2) |
| H(42) | — | C(42) | — | C(43)        | 115(2)   |
| C(42) | — | C(43) | — | H(43)        | 123(2)   |
| C(42) | — | C(43) | — | C(44)        | 120.9(4) |
| H(43) | — | C(43) | — | C(44)        | 116(2)   |
| C(43) | — | C(44) | — | H(44)        | 129(3)   |
| C(43) | — | C(44) | — | C(45)        | 119.5(3) |
| H(44) | — | C(44) | — | C(45)        | 112(3)   |

ตาราง 14 (ต่อ)

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |          |
|-------|---|-------|---|--------------|----------|
| C(44) | — | C(45) | — | H(45)        | 124(3)   |
| C(44) | — | C(45) | — | C(46)        | 120.2(3) |
| H(45) | — | C(45) | — | C(46)        | 116(3)   |
| C(41) | — | C(46) | — | C(45)        | 119.8(4) |
| C(41) | — | C(46) | — | H(46)        | 119(2)   |
| C(45) | — | C(46) | — | H(46)        | 120(2)   |
| H(10) | — | O     | — | H(2O)        | 111(5)   |



ภาพประกอบ 27 โครงสร้างของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ORTEP Plot)



ภาพประกอบ 28 โครงสร้างของ  $[\text{Cu}(\text{dptn})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ตามแกน c)



ตาราง 15 พิกัดของอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| อะตอม | x/a        | y/b        | z/c        | U(eq) A**2  |
|-------|------------|------------|------------|-------------|
| Cu    | 0.44047(5) | 0.38607(4) | 0.72593(3) | * 0.0413(4) |
| I     | 0.32284(3) | 0.16864(2) | 0.67589(2) | * 0.0479(3) |
| S(1)  | 0.6249(1)  | 0.48666(7) | 0.88450(6) | * 0.0415(8) |
| C(1)  | 0.6399(4)  | 0.4028(3)  | 0.9868(2)  | * 0.034(3)  |
| N(1)  | 0.5384(4)  | 0.2941(3)  | 0.9707(2)  | * 0.039(3)  |
| C(11) | 0.5280(4)  | 0.2206(3)  | 1.0538(3)  | * 0.037(3)  |
| C(12) | 0.4381(6)  | 0.2242(4)  | 1.1160(4)  | * 0.065(5)  |
| C(13) | 0.4278(7)  | 0.1533(5)  | 1.1959(4)  | * 0.082(6)  |
| C(14) | 0.5042(6)  | 0.0798(4)  | 1.2122(3)  | * 0.067(4)  |
| C(15) | 0.5940(6)  | 0.0769(4)  | 1.1509(4)  | * 0.072(5)  |
| C(16) | 0.6079(6)  | 0.1485(4)  | 1.0714(3)  | * 0.060(4)  |
| S(2)  | 0.3846(1)  | 0.51507(7) | 0.62159(6) | * 0.0432(8) |
| C(2)  | 0.2601(4)  | 0.4498(3)  | 0.4913(2)  | * 0.033(3)  |
| N(2)  | 0.7536(4)  | 0.4459(3)  | 1.0843(2)  | * 0.038(3)  |
| C(21) | 0.8713(5)  | 0.5604(3)  | 1.1126(2)  | * 0.033(4)  |
| C(22) | 0.8306(7)  | 0.6550(4)  | 1.1225(3)  | * 0.046(5)  |
| C(23) | 0.9444(8)  | 0.7641(4)  | 1.1481(3)  | * 0.060(5)  |
| C(24) | 1.0995(8)  | 0.7821(5)  | 1.1669(3)  | * 0.062(5)  |
| C(25) | 1.1385(8)  | 0.6880(5)  | 1.1592(3)  | * 0.058(5)  |
| C(26) | 1.0254(6)  | 0.5779(4)  | 1.1319(3)  | * 0.043(5)  |
| N(3)  | 0.1850(4)  | 0.5053(3)  | 0.4226(2)  | * 0.037(3)  |
| C(31) | 0.2072(6)  | 0.6237(3)  | 0.4414(2)  | * 0.031(4)  |
| C(32) | 0.3529(7)  | 0.7095(4)  | 0.4696(3)  | * 0.049(5)  |

ตาราง 15 (ต่อ)

| อะตอม | x/a        | y/b       | z/c       | U(eq) A**2 |
|-------|------------|-----------|-----------|------------|
| C(33) | 0.3725(7)  | 0.8255(4) | 0.4870(4) | * 0.064(5) |
| C(34) | 0.2414(9)  | 0.8518(5) | 0.4718(4) | * 0.066(5) |
| C(35) | 0.0959(8)  | 0.7660(5) | 0.4394(3) | * 0.058(5) |
| C(36) | 0.0783(6)  | 0.6521(4) | 0.4241(3) | * 0.043(4) |
| N(4)  | 0.2319(4)  | 0.3401(2) | 0.4575(2) | * 0.039(3) |
| C(41) | 0.1507(4)  | 0.2725(3) | 0.3503(3) | * 0.036(3) |
| C(42) | 0.1591(5)  | 0.3207(3) | 0.2563(3) | * 0.043(3) |
| C(43) | 0.0826(5)  | 0.2505(4) | 0.1545(3) | * 0.051(4) |
| C(44) | 0.0035(6)  | 0.1339(4) | 0.1477(4) | * 0.068(4) |
| C(45) | -0.0025(7) | 0.0869(4) | 0.2410(4) | * 0.076(5) |
| C(46) | 0.0702(6)  | 0.1557(3) | 0.3427(3) | * 0.057(4) |
| O     | 0.1612(4)  | 0.6397(3) | 0.7051(2) | * 0.056(3) |

ตาราง 16 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| อะตอม | U11       | U22       | U33       | U12       | U13       | U23       |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Cu    | 0.0434(4) | 0.0436(3) | 0.0343(2) | 0.0169(3) | 0.0091(2) | 0.0131(2) |
| I     | 0.0615(3) | 0.0371(2) | 0.0466(2) | 0.0207(2) | 0.0179(1) | 0.0154(1) |
| S(1)  | 0.0441(8) | 0.0362(5) | 0.0344(4) | 0.0095(6) | 0.0070(4) | 0.0140(4) |
| C(1)  | 0.031(3)  | 0.040(2)  | 0.032(2)  | 0.015(2)  | 0.010(2)  | 0.010(1)  |
| N(1)  | 0.039(3)  | 0.034(2)  | 0.029(2)  | 0.006(2)  | 0.002(2)  | 0.008(1)  |
| C(11) | 0.037(3)  | 0.030(2)  | 0.036(2)  | 0.007(2)  | 0.007(2)  | 0.010(1)  |
| C(12) | 0.072(4)  | 0.075(3)  | 0.080(3)  | 0.045(3)  | 0.044(3)  | 0.046(2)  |
| C(13) | 0.092(5)  | 0.101(4)  | 0.084(3)  | 0.050(4)  | 0.056(3)  | 0.053(3)  |
| C(14) | 0.082(4)  | 0.052(3)  | 0.058(2)  | 0.019(3)  | 0.019(3)  | 0.033(2)  |
| C(15) | 0.105(5)  | 0.053(3)  | 0.068(3)  | 0.045(3)  | 0.023(3)  | 0.027(2)  |
| C(16) | 0.084(4)  | 0.060(3)  | 0.053(2)  | 0.044(3)  | 0.027(2)  | 0.019(2)  |
| N(2)  | 0.034(3)  | 0.038(2)  | 0.032(2)  | 0.009(2)  | 0.003(2)  | 0.011(1)  |
| C(21) | 0.022(3)  | 0.036(3)  | 0.026(2)  | 0.001(3)  | 0.004(2)  | 0.003(1)  |
| C(22) | 0.033(4)  | 0.048(3)  | 0.054(2)  | 0.013(3)  | 0.015(2)  | -0.001(2) |
| C(23) | 0.065(6)  | 0.035(3)  | 0.071(3)  | 0.009(4)  | 0.023(3)  | -0.007(2) |
| C(24) | 0.048(5)  | 0.051(3)  | 0.059(2)  | -0.012(4) | 0.020(3)  | -0.004(2) |
| C(25) | 0.031(5)  | 0.067(4)  | 0.055(2)  | -0.001(4) | 0.013(2)  | -0.002(2) |
| C(26) | 0.028(4)  | 0.049(3)  | 0.043(2)  | 0.009(4)  | 0.008(2)  | 0.003(2)  |
| S(2)  | 0.0504(8) | 0.0355(5) | 0.0323(4) | 0.0143(6) | 0.0015(4) | 0.0070(3) |
| C(2)  | 0.030(3)  | 0.034(2)  | 0.031(2)  | 0.008(2)  | 0.011(2)  | 0.009(1)  |
| N(3)  | 0.039(3)  | 0.031(2)  | 0.033(2)  | 0.010(2)  | 0.004(2)  | 0.004(1)  |
| C(31) | 0.033(4)  | 0.031(2)  | 0.027(2)  | 0.010(3)  | 0.009(2)  | 0.007(1)  |
| C(32) | 0.040(4)  | 0.044(3)  | 0.063(2)  | 0.015(3)  | 0.019(2)  | 0.017(2)  |

ตาราง 16 (ต่อ)

| อะตอม | U11      | U22      | U33      | U12       | U13      | U23       |
|-------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| C(33) | 0.062(5) | 0.037(3) | 0.078(3) | 0.010(4)  | 0.014(3) | 0.013(2)  |
| C(34) | 0.090(6) | 0.043(3) | 0.070(3) | 0.033(4)  | 0.025(3) | 0.009(2)  |
| C(35) | 0.069(5) | 0.061(3) | 0.065(2) | 0.043(4)  | 0.030(3) | 0.017(2)  |
| C(36) | 0.034(4) | 0.047(3) | 0.044(2) | 0.013(3)  | 0.012(2) | 0.013(2)  |
| N(4)  | 0.053(3) | 0.031(2) | 0.032(1) | 0.016(2)  | 0.010(1) | 0.010(1)  |
| C(41) | 0.036(3) | 0.032(2) | 0.040(2) | 0.010(2)  | 0.016(2) | 0.005(1)  |
| C(42) | 0.047(3) | 0.037(2) | 0.039(2) | 0.009(2)  | 0.017(2) | 0.006(2)  |
| C(43) | 0.054(4) | 0.054(3) | 0.042(2) | 0.013(3)  | 0.020(2) | 0.001(2)  |
| C(44) | 0.070(4) | 0.060(3) | 0.057(3) | 0.004(3)  | 0.026(2) | -0.019(2) |
| C(45) | 0.102(5) | 0.032(2) | 0.081(3) | -0.003(3) | 0.049(3) | -0.007(2) |
| C(46) | 0.080(4) | 0.033(2) | 0.059(2) | 0.012(3)  | 0.038(2) | 0.007(2)  |
| O     | 0.058(3) | 0.055(2) | 0.043(1) | 0.014(2)  | 0.008(1) | 0.010(1)  |

ตาราง 17 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| พันธะ |   |       | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---|-------|------------------|
| Cu    | — | I     | 2.5209(5)        |
| Cu    | — | S(1)  | 2.2305(8)        |
| Cu    | — | S(2)  | 2.239(1)         |
| S(1)  | — | C(1)  | 1.714(4)         |
| C(1)  | — | N(1)  | 1.329(4)         |
| C(1)  | — | N(2)  | 1.332(4)         |
| N(1)  | — | H(1)  | 0.79(3)          |
| N(1)  | — | C(11) | 1.438(5)         |
| C(11) | — | C(12) | 1.372(7)         |
| C(11) | — | C(16) | 1.369(7)         |
| C(12) | — | H(12) | 0.86(6)          |
| C(12) | — | C(13) | 1.385(8)         |
| C(13) | — | H(13) | 0.90(6)          |
| C(13) | — | C(14) | 1.359(9)         |
| C(14) | — | H(14) | 0.96(5)          |
| C(14) | — | C(15) | 1.359(9)         |
| C(15) | — | H(15) | 1.00(6)          |
| C(15) | — | C(16) | 1.389(6)         |
| C(16) | — | H(16) | 0.95(5)          |
| S(2)  | — | C(2)  | 1.712(3)         |
| C(2)  | — | N(3)  | 1.340(5)         |
| C(2)  | — | N(4)  | 1.334(5)         |

ตาราง 17 (ต่อ)

| พันธะ |   |       | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---|-------|------------------|
| N(2)  | — | H(2)  | 0.76(4)          |
| N(2)  | — | C(21) | 1.427(4)         |
| C(21) | — | C(22) | 1.389(8)         |
| C(21) | — | C(26) | 1.373(7)         |
| C(22) | — | H(22) | 0.92(5)          |
| C(22) | — | C(23) | 1.366(6)         |
| C(23) | — | H(23) | 0.91(6)          |
| C(23) | — | C(24) | 1.38(1)          |
| C(24) | — | H(24) | 1.06(5)          |
| C(24) | — | C(25) | 1.37(1)          |
| C(25) | — | H(25) | 0.95(7)          |
| C(25) | — | C(26) | 1.371(7)         |
| C(26) | — | H(26) | 0.98(6)          |
| N(3)  | — | H(3)  | 0.84(3)          |
| N(3)  | — | C(31) | 1.422(5)         |
| C(31) | — | C(32) | 1.364(7)         |
| C(31) | — | C(36) | 1.377(9)         |
| C(32) | — | H(32) | 0.92(6)          |
| C(32) | — | C(33) | 1.397(8)         |
| C(33) | — | H(33) | 0.99(5)          |
| C(33) | — | C(34) | 1.39(1)          |
| C(34) | — | H(34) | 0.96(5)          |

ตาราง 17 (ต่อ)

| พันธะ |         | ความยาวพันธะ (Å) |
|-------|---------|------------------|
| C(34) | — C(35) | 1.360(8)         |
| C(35) | — H(35) | 0.87(5)          |
| C(35) | — C(36) | 1.375(8)         |
| C(36) | — H(36) | 0.93(3)          |
| N(4)  | — H(4)  | 0.77(3)          |
| N(4)  | — C(41) | 1.430(4)         |
| C(41) | — C(42) | 1.386(5)         |
| C(41) | — C(46) | 1.373(5)         |
| C(42) | — H(42) | 0.98(4)          |
| C(42) | — C(43) | 1.388(5)         |
| C(43) | — H(43) | 0.92(5)          |
| C(43) | — C(44) | 1.370(6)         |
| C(44) | — H(44) | 0.96(4)          |
| C(44) | — C(45) | 1.366(7)         |
| C(45) | — H(45) | 0.93(4)          |
| C(45) | — C(46) | 1.380(6)         |
| C(46) | — H(46) | 0.94(5)          |
| O     | — H(10) | 0.9(1)           |
| O     | — H(20) | 0.67(5)          |

ตาราง 18 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ (°) |           |
|-------|---|-------|---|--------------|-----------|
| I     | — | Cu    | — | S(1)         | 125.80(3) |
| I     | — | Cu    | — | S(2)         | 127.35(2) |
| S(1)  | — | Cu    | — | S(2)         | 106.85(3) |
| Cu    | — | S(1)  | — | C(1)         | 112.3(1)  |
| S(1)  | — | C(1)  | — | N(1)         | 120.8(2)  |
| S(1)  | — | C(1)  | — | N(2)         | 120.5(3)  |
| N(1)  | — | C(1)  | — | N(2)         | 118.7(3)  |
| C(1)  | — | N(1)  | — | H(1)         | 119(3)    |
| C(1)  | — | N(1)  | — | C(11)        | 125.5(3)  |
| H(1)  | — | N(1)  | — | C(11)        | 115(3)    |
| N(1)  | — | C(11) | — | C(12)        | 119.3(4)  |
| N(1)  | — | C(11) | — | C(16)        | 120.4(4)  |
| C(12) | — | C(11) | — | C(16)        | 120.2(4)  |
| C(11) | — | C(12) | — | H(12)        | 116(4)    |
| C(11) | — | C(12) | — | C(13)        | 119.3(6)  |
| H(12) | — | C(12) | — | C(13)        | 124(4)    |
| C(12) | — | C(13) | — | H(13)        | 116(3)    |
| C(12) | — | C(13) | — | C(14)        | 120.6(6)  |
| H(13) | — | C(13) | — | C(14)        | 123(3)    |
| C(13) | — | C(14) | — | H(14)        | 116(3)    |
| C(13) | — | C(14) | — | C(15)        | 119.9(5)  |
| H(14) | — | C(14) | — | C(15)        | 124(3)    |



ตาราง 18 (ต่อ)

| พันธะ |   |               | มุมพันธะ (°) |
|-------|---|---------------|--------------|
| C(14) | — | C(15) — H(15) | 123(3)       |
| C(14) | — | C(15) — C(16) | 120.5(6)     |
| H(15) | — | C(15) — C(16) | 117(3)       |
| C(11) | — | C(16) — C(15) | 119.4(5)     |
| C(11) | — | C(16) — H(16) | 120(3)       |
| C(15) | — | C(16) — H(16) | 120(3)       |
| Cu    | — | S(2) — C(2)   | 111.6(1)     |
| S(2)  | — | C(2) — N(3)   | 121.5(3)     |
| S(2)  | — | C(2) — N(4)   | 120.0(3)     |
| N(3)  | — | C(2) — N(4)   | 118.5(2)     |
| C(1)  | — | N(2) — H(2)   | 119(2)       |
| C(1)  | — | N(2) — C(21)  | 124.8(3)     |
| H(2)  | — | N(2) — C(21)  | 116(2)       |
| N(2)  | — | C(21) — C(22) | 120.1(4)     |
| N(2)  | — | C(21) — C(26) | 120.3(4)     |
| C(22) | — | C(21) — C(26) | 119.6(4)     |
| C(21) | — | C(22) — H(22) | 117(3)       |
| C(21) | — | C(22) — C(23) | 119.4(6)     |
| H(22) | — | C(22) — C(23) | 124(3)       |
| C(22) | — | C(23) — H(23) | 115(3)       |
| C(22) | — | C(23) — C(24) | 121.2(6)     |
| H(23) | — | C(23) — C(24) | 124(3)       |

ตาราง 18 (ต่อ)

| พันธะ                 | มุมพันธะ (°) |
|-----------------------|--------------|
| C(23) — C(24) — H(24) | 120(4)       |
| C(23) — C(24) — C(25) | 118.9(5)     |
| H(24) — C(24) — C(25) | 121(4)       |
| C(24) — C(25) — H(25) | 119(4)       |
| C(24) — C(25) — C(26) | 120.7(7)     |
| H(25) — C(25) — C(26) | 120(4)       |
| C(21) — C(26) — C(25) | 120.3(6)     |
| C(21) — C(26) — H(26) | 121(3)       |
| C(25) — C(26) — H(26) | 119(3)       |
| C(2) — N(3) — H(3)    | 116(3)       |
| C(2) — N(3) — C(31)   | 126.4(3)     |
| H(3) — N(3) — C(31)   | 116(3)       |
| N(3) — C(31) — C(32)  | 121.0(5)     |
| N(3) — C(31) — C(36)  | 119.2(4)     |
| C(32) — C(31) — C(36) | 119.6(5)     |
| C(31) — C(32) — H(32) | 124(2)       |
| C(31) — C(32) — C(33) | 120.3(7)     |
| H(32) — C(32) — C(33) | 116(2)       |
| C(32) — C(33) — H(33) | 123(4)       |
| C(32) — C(33) — C(34) | 119.0(5)     |
| H(33) — C(33) — C(34) | 118(4)       |
| C(33) — C(34) — H(34) | 116(3)       |

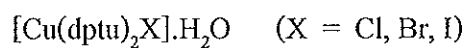
ตาราง 18 (ต่อ)

| พันธะ |         |         | มุมพันธะ ( ° ) |
|-------|---------|---------|----------------|
| C(33) | — C(34) | — C(35) | 120.3(6)       |
| H(34) | — C(34) | — C(35) | 124(3)         |
| C(34) | — C(35) | — H(35) | 117(2)         |
| C(34) | — C(35) | — C(36) | 120.1(7)       |
| H(35) | — C(35) | — C(36) | 122(2)         |
| C(31) | — C(36) | — C(35) | 120.5(5)       |
| C(31) | — C(36) | — H(36) | 118(3)         |
| C(35) | — C(36) | — H(36) | 122(3)         |
| C(2)  | — N(4)  | — H(4)  | 114(2)         |
| C(2)  | — N(4)  | — C(41) | 130.2(3)       |
| H(4)  | — N(4)  | — C(41) | 115(2)         |
| N(4)  | — C(41) | — C(42) | 121.7(3)       |
| N(4)  | — C(41) | — C(46) | 118.1(3)       |
| C(42) | — C(41) | — C(46) | 120.0(3)       |
| C(41) | — C(42) | — H(42) | 123(2)         |
| C(41) | — C(42) | — C(43) | 119.5(3)       |
| H(42) | — C(42) | — C(43) | 118(2)         |
| C(42) | — C(43) | — H(43) | 116(2)         |
| C(42) | — C(43) | — C(44) | 120.0(4)       |
| H(43) | — C(43) | — C(44) | 124(2)         |
| C(43) | — C(44) | — H(44) | 121(3)         |
| C(43) | — C(44) | — C(45) | 120.0(4)       |

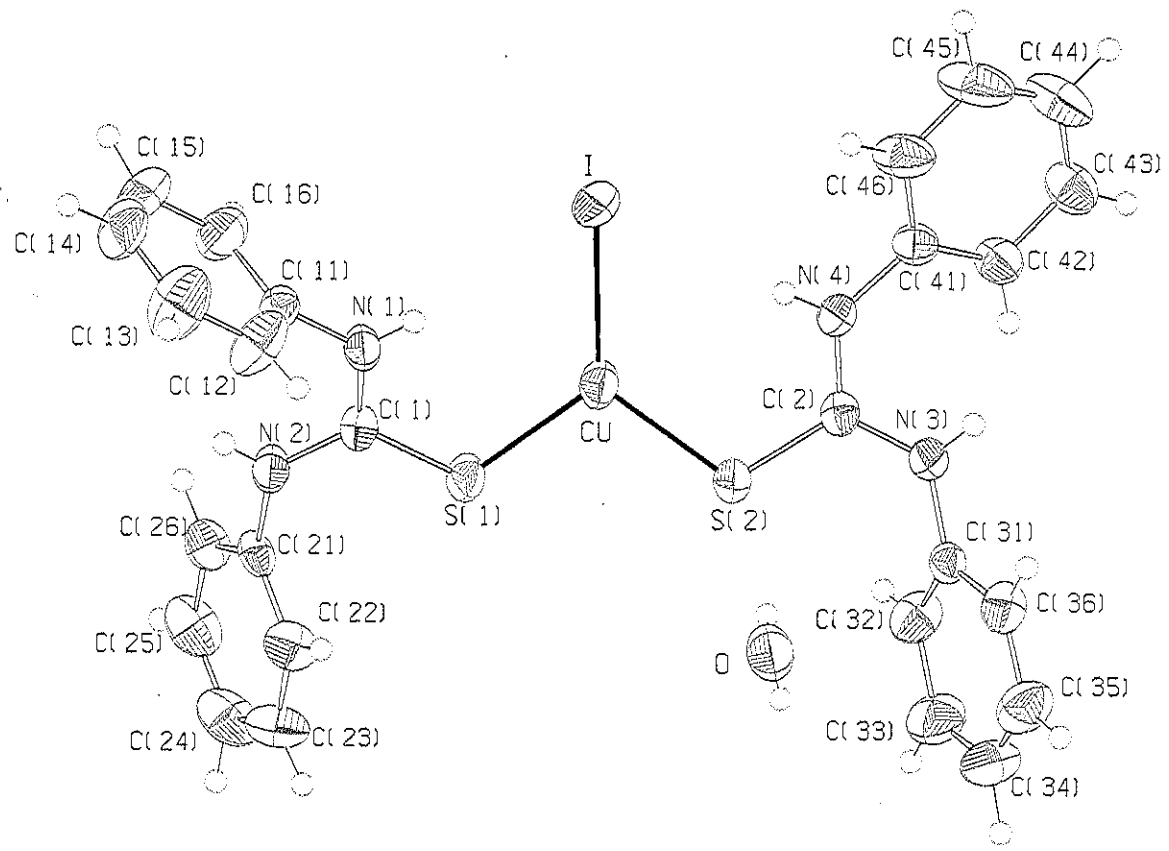
ตาราง 18 (ต่อ)

| พันธะ |   |       |   | มุมพันธะ ( ° ) |          |
|-------|---|-------|---|----------------|----------|
| H(44) | — | C(44) | — | C(45)          | 119(3)   |
| C(44) | — | C(45) | — | H(45)          | 121(3)   |
| C(44) | — | C(45) | — | C(46)          | 120.8(4) |
| H(45) | — | C(45) | — | C(46)          | 118(3)   |
| C(41) | — | C(46) | — | C(45)          | 119.6(4) |
| C(41) | — | C(46) | — | H(46)          | 121(3)   |
| C(45) | — | C(46) | — | H(46)          | 119(3)   |
| H(10) | — | O     | — | H(20)          | 110(8)   |

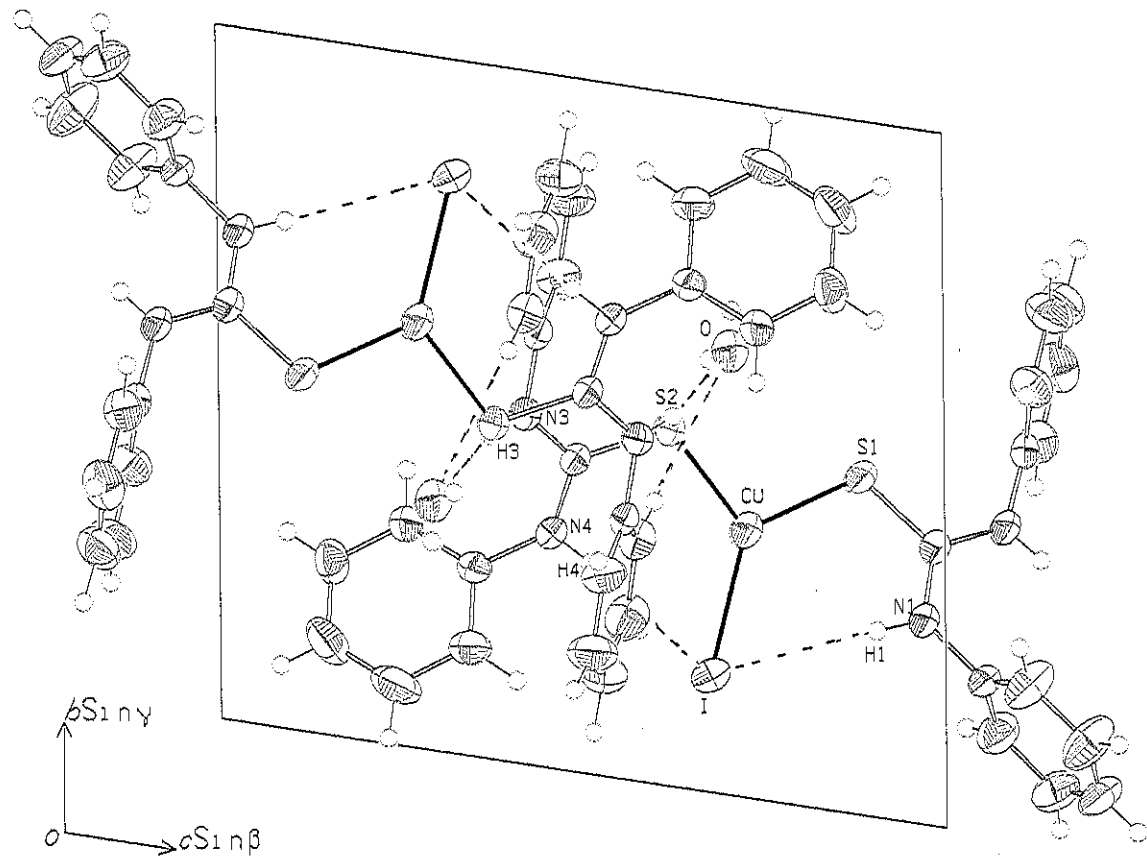
## ตาราง 19 พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน



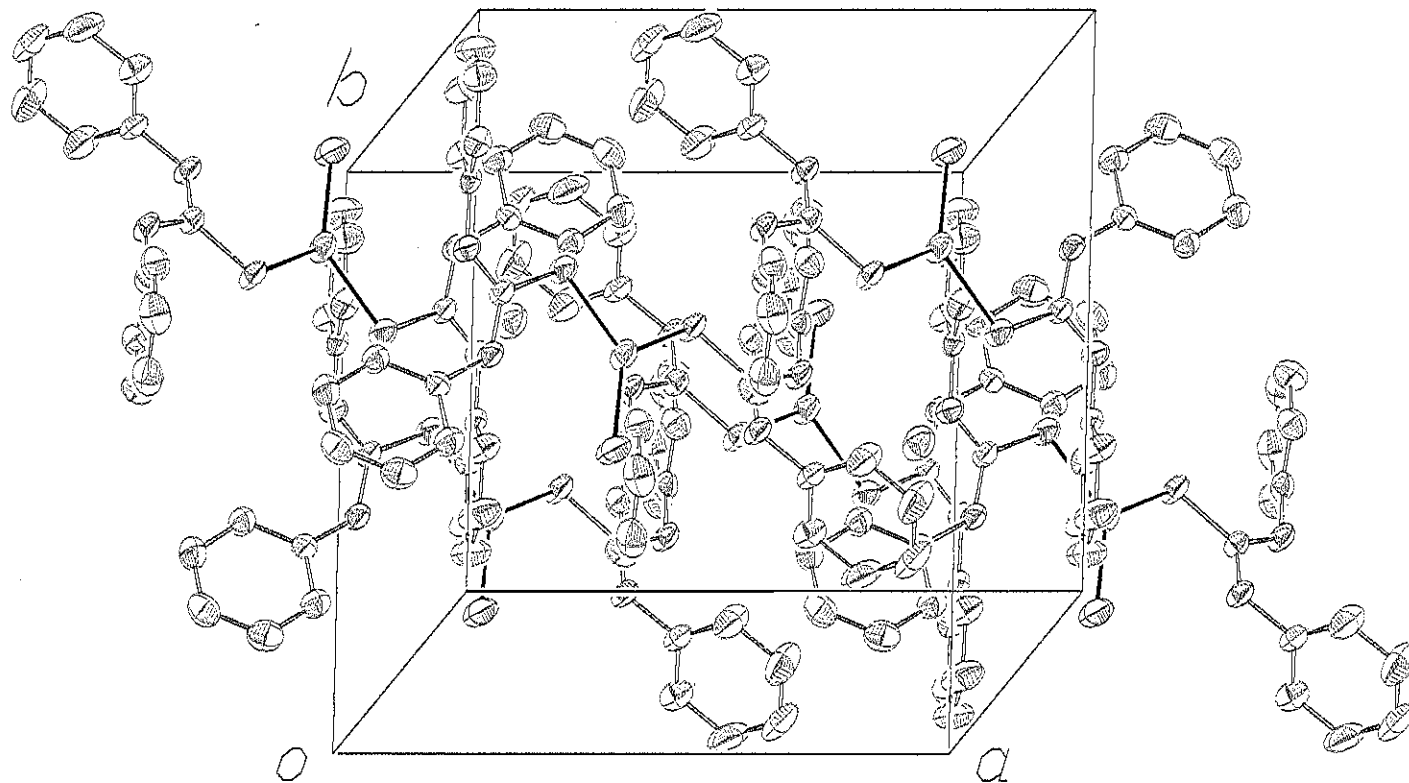
| พันธะไฮโดรเจน  | ความยาวพันธะ (Å) |
|--|------------------|
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ |                  |
| Cl ····· H(2)N(2)  | 2.7179(3)        |
| Cl ····· H(3)N(3)  | 2.460(3)         |
| H <sub>2</sub> O' ····· H(1)N(1)                             | 2.1959(3)        |
| H <sub>2</sub> O ····· H(4)N(4)                              | 2.3711(3)        |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ |                  |
| Br ····· H(2)N(2)  | 2.7576(3)        |
| Br ····· H(3)N(3)  | 2.6178(3)        |
| H <sub>2</sub> O' ····· H(1)N(1)                             | 2.2483(3)        |
| H <sub>2</sub> O ····· H(4)N(4)                              | 2.3149           |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  |                  |
| I ····· H(1)N(1)   | 2.9564(3)        |
| I ····· H(4)N(4)   | 2.9171(3)        |
| H <sub>2</sub> O' ····· H(2)N(2)                             | 2.2249(4)        |
| H <sub>2</sub> O ····· H(3)N(3)                              | 2.2705(4)        |



ภาพประกอบ 29 โครงสร้างของ [Cu(dpta)<sub>2</sub>]I·H<sub>2</sub>O (ORTEP Plot)



ภาพประกอบ 30 โครงสร้างของ  $[Cu(dpta)_2] \cdot H_2O$  (ตามแกน a)



ภาพประกอบ 31 โครงสร้างของ  $[\text{Cu}(\text{dpta})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ในหน่วยเซลล์



## 6. ผลการศึกษาทางด้านความร้อน

ผลการศึกษาสมบัติทางด้านความร้อนโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) แสดงในภาพประกอบ 32 – 39

Sample: DPTU

TGA

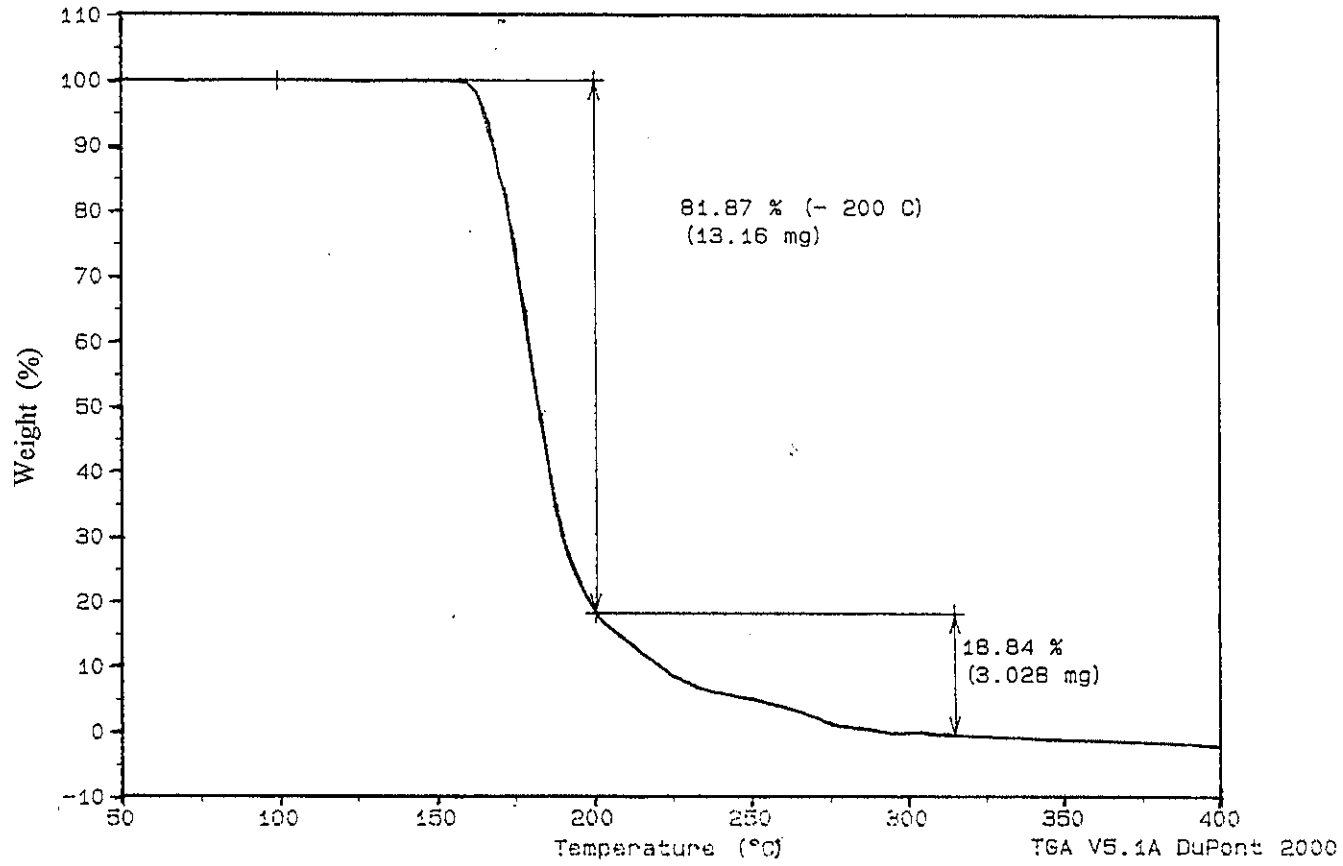
File: C:NID.014

Size: 16.0710 mg

Operator: LAMAI

Method: CU\_Dptu

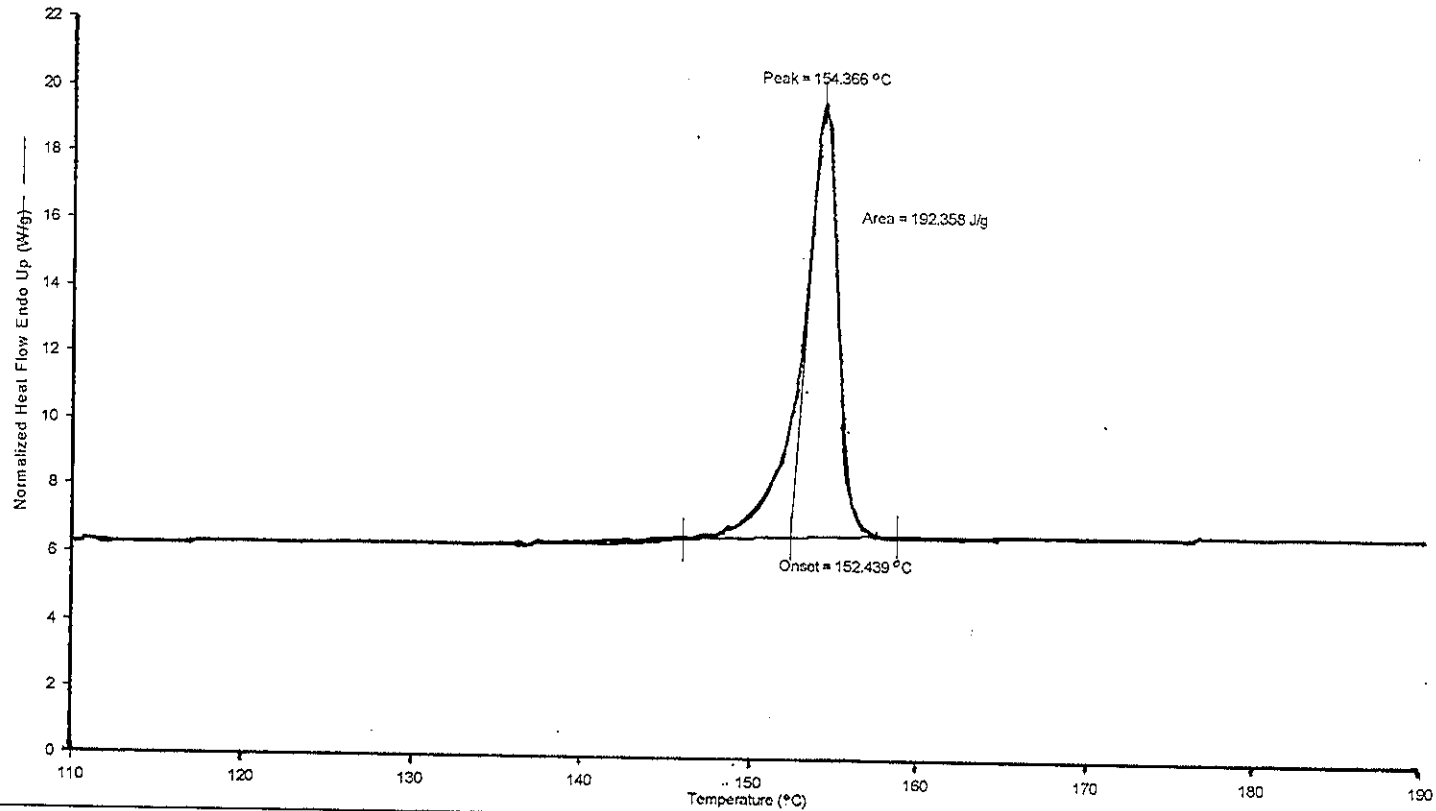
Run Date: 7-Apr-99 16:00



ภาพประกอบ 32 เทอร์โมแกรมของลิแกนด์ dptu

Filename: c:\pe\pynist\..sdptu@981001154357.dsd - 1/10/41 16:59:16  
Operator ID: Vatcharee  
Sample ID: S-dptu  
Sample Weight: 3.070 mg  
Comment:

S-dptu: sdptu@981001154357.DSD  
Normalized Unsubtracted Heat Flow Endo Up (W/g) : Steps: 1-2



1) Hold for 1.0 min at 50.00°C

2) Heat from 50.00°C to 200.00°C at 10.00°C/min

1/10/41 17:03:09

ภาพประกอบ 33 DSC curve ของลิแกนด์ dptu

Sample: Cu(DPTU)<sub>2</sub>Cl.H<sub>2</sub>O

TGA

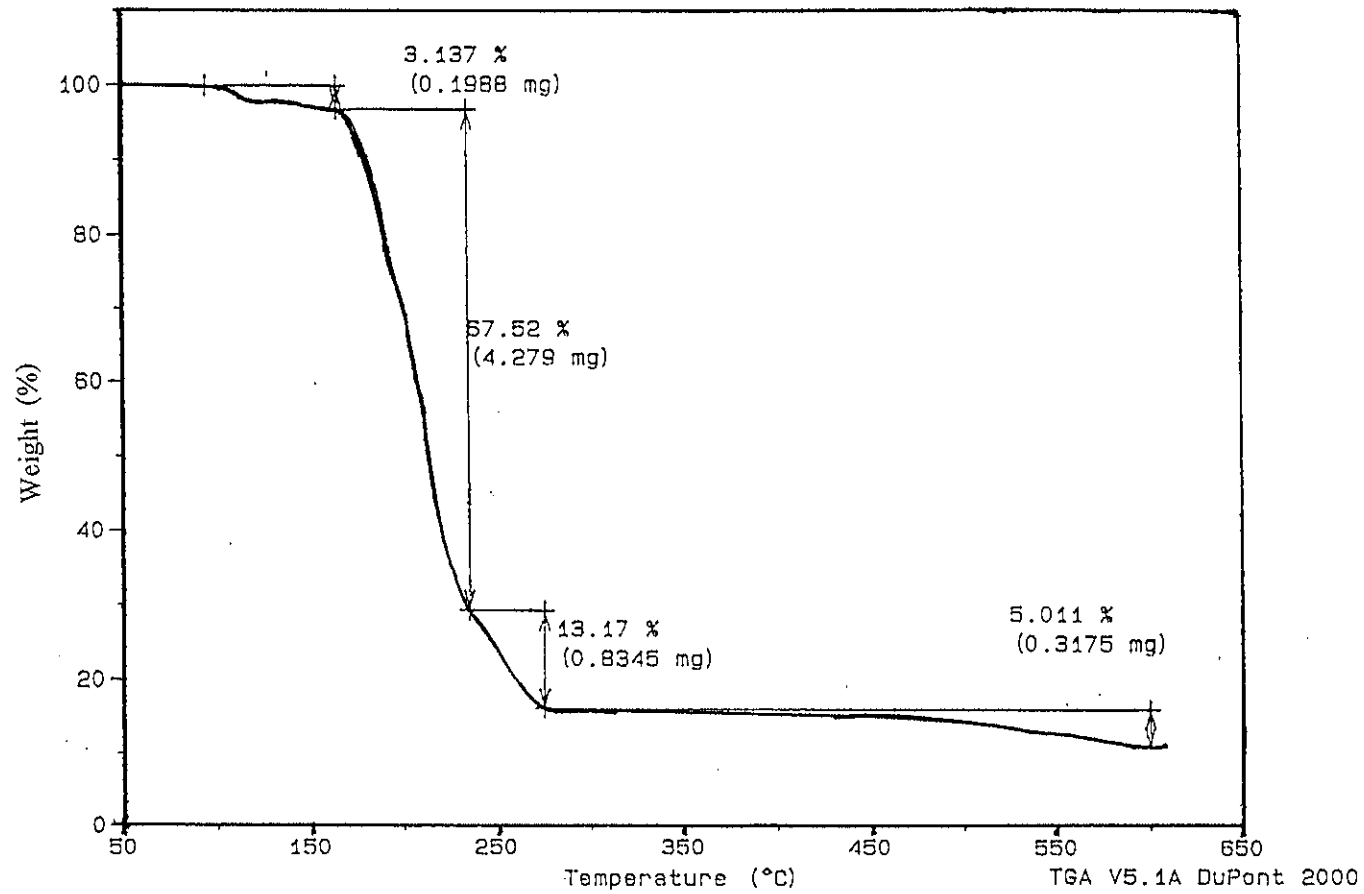
File: A:CRYSTAL3.001

Size: 6.3366 mg

Operator: LAMAI

Method: CU\_Dptu

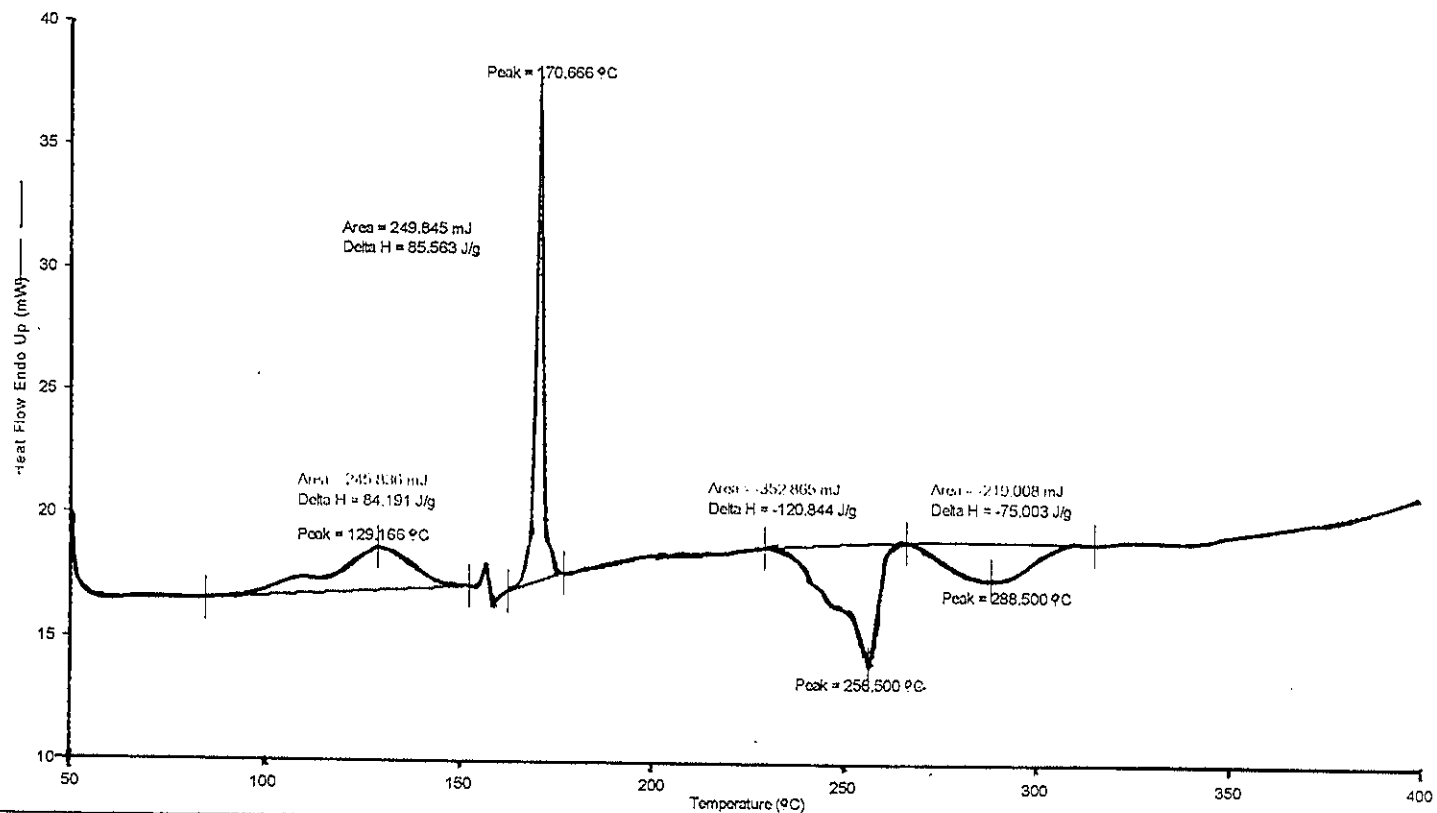
Run Date: 24-Mar-98 12:27



ภาพประกอบ 34 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dptu)<sub>2</sub>Cl].H<sub>2</sub>O

Filename: c:\pel\pyris\data\559\_4...559\_42cl.dsd - 11/8/42 19:03:58  
Operator ID: Patchara  
Sample ID: Cu(dptu)2Cl.H2O  
Sample Weight: 2.920 mg  
Comment:

— Cu(dptu)2Cl.H2O: 559\_42cl.dsd  
Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Step: 1



1) Heat from 50.00°C to 400.00°C at 10.00°C/min

27/8/42 13:29:18

ภาพประกอบ 35 DSC curve ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Sample:  $\text{Cu}(\text{DPTU})_2\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$

TGA

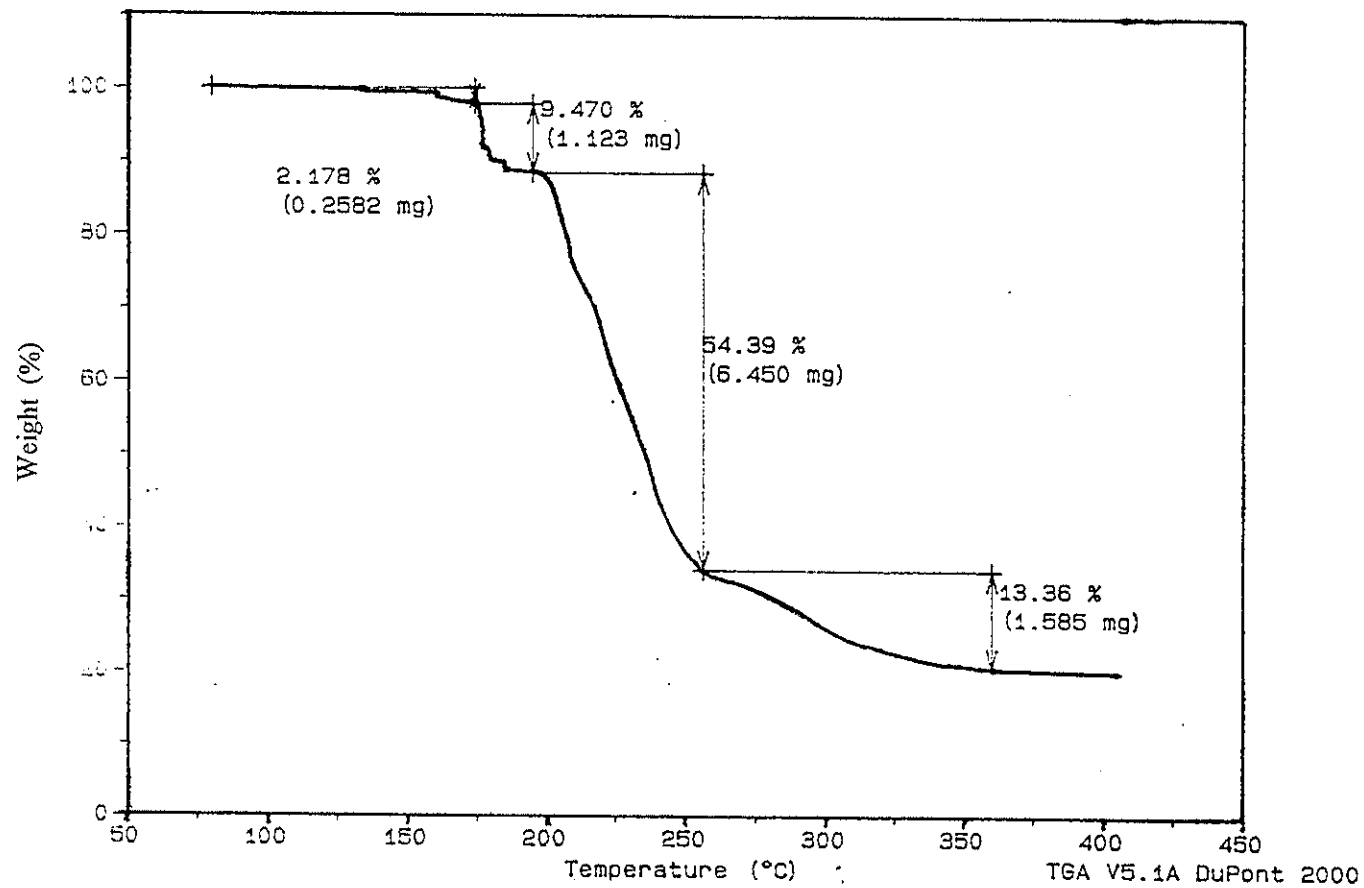
File: C:NID.001

Size: 11.8590 mg

Operator: SAENG

Method: CU\_Dptu

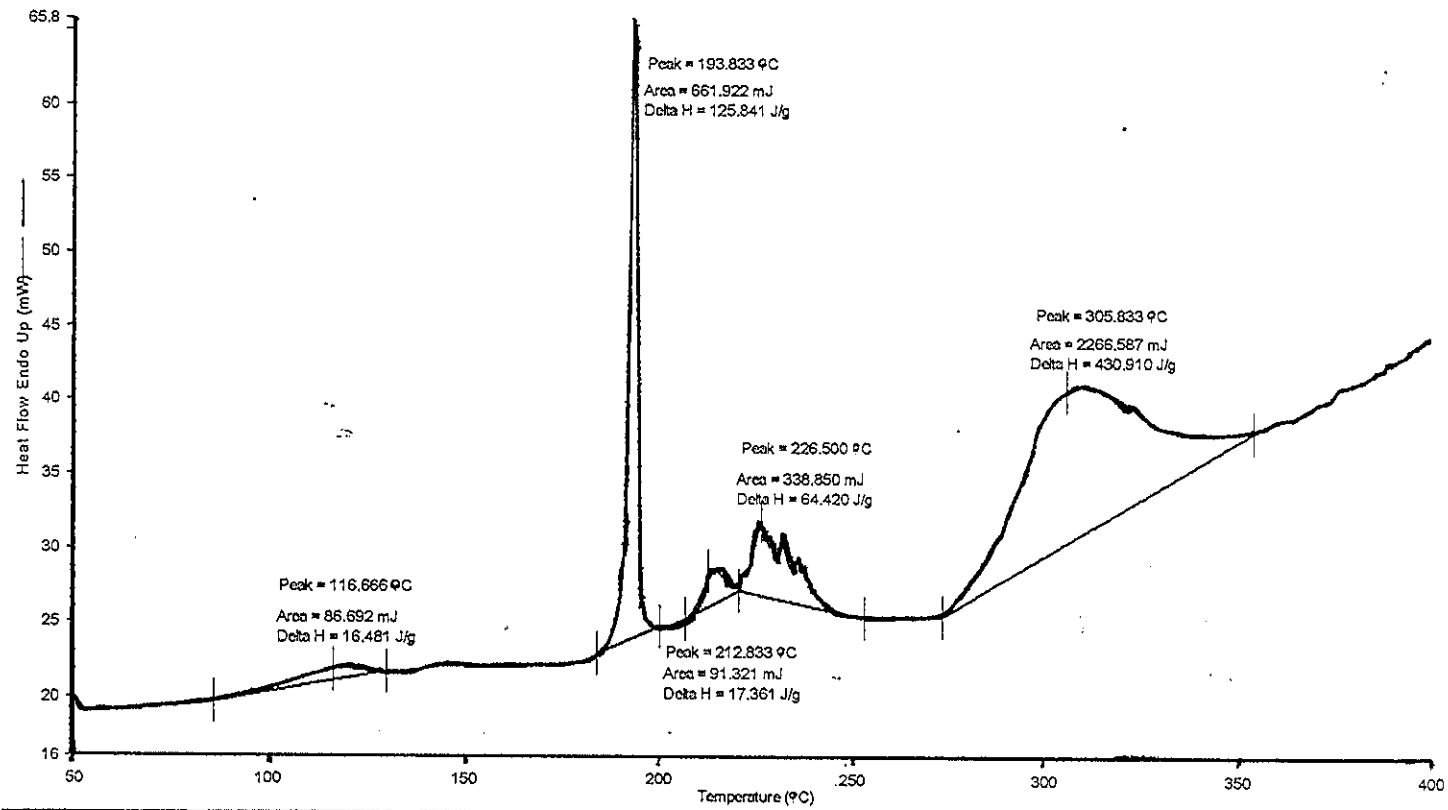
Run Date: 15-Feb-99 14:25



ภาพประกอบ 36 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Filename: c:\pe\pyris\data\673\_2.dsd - 22/10/42 15:34:46  
Operator ID: Patchara  
Sample ID: Complex:2  
Sample Weight: 5.260 mg  
Comment: mp:190 C

Complex:2: 673\_2.dsd  
Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) ; Step: 1



1) Heat from 50.00°C to 450.00°C at 10.00°C/min

8/11/42 14:53:10

ภาพประกอบ 37 DSC curve ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Sample:  $\text{Cu}(\text{DPTU})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

TGA

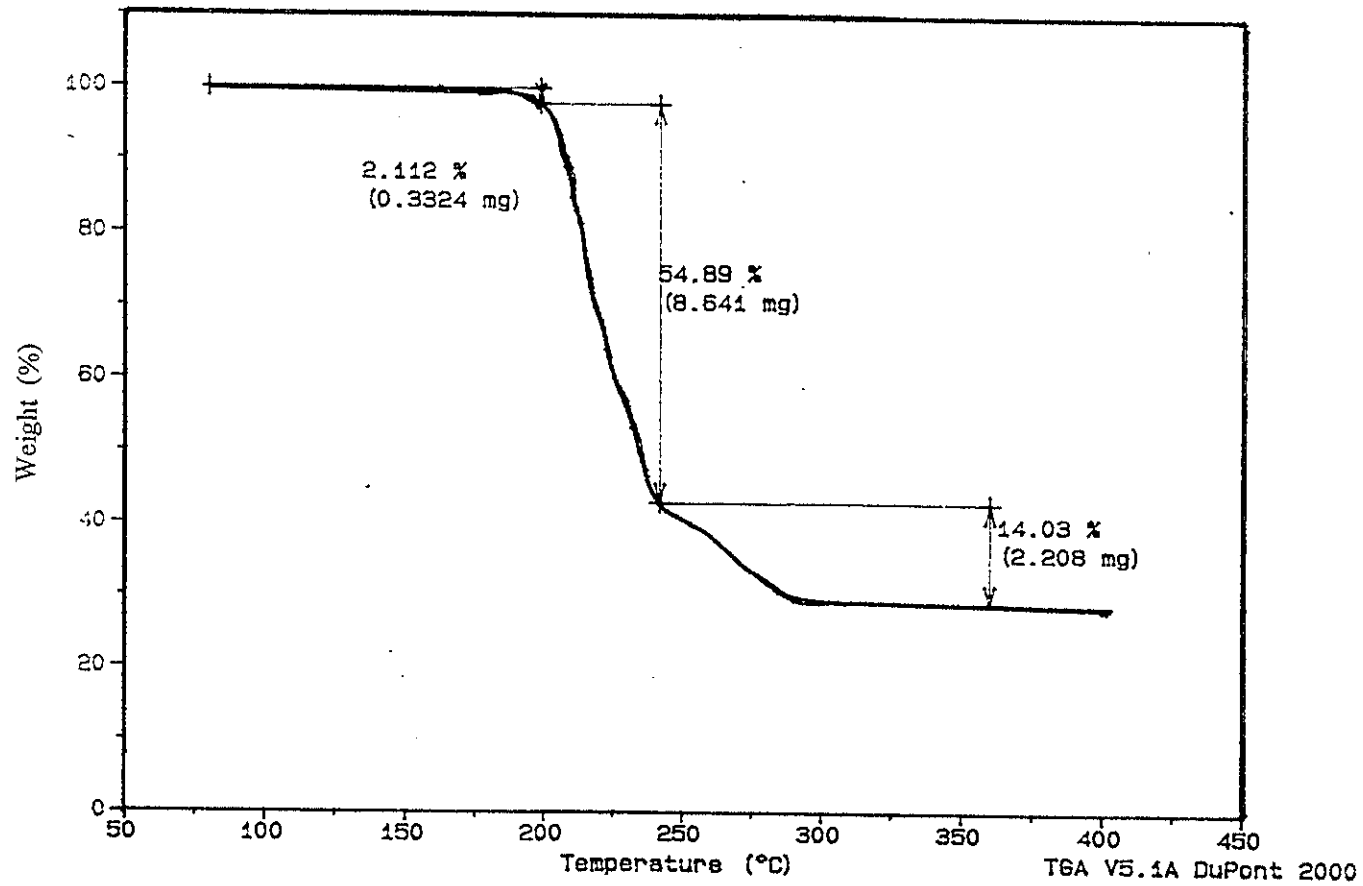
File: C:NID.005

Size: 15.7430 mg

Operator: LAMAI

Method: CU\_Dptu

Run Date: 19-Feb-99 15:39

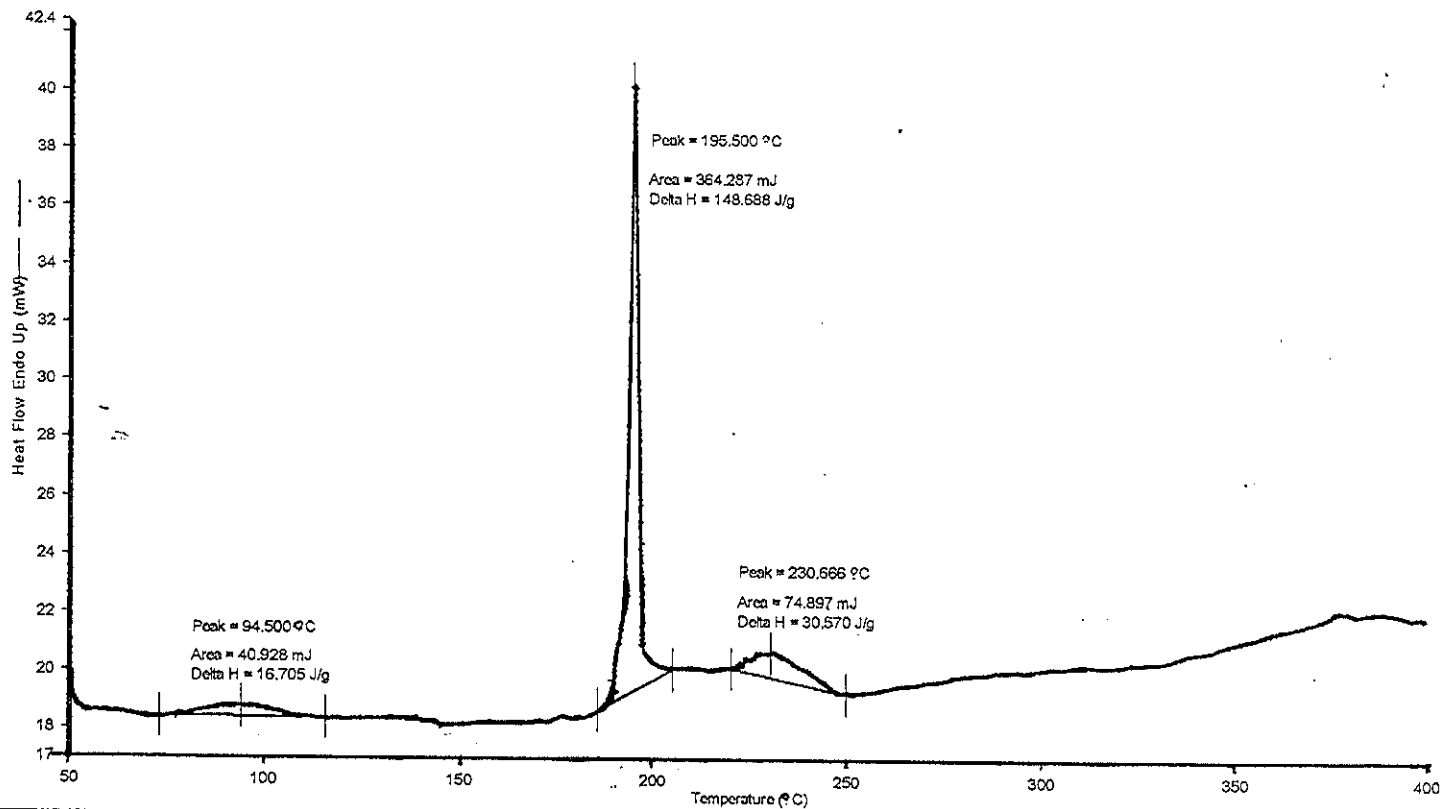


ภาพประกอบ 38 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$



Filename: c:\pel\pyris\data\673\_3.dsd - 22/10/42 13:40:12  
Operator ID: Patchara  
Sample ID: Complex:3  
Sample Weight: 2.450 mg  
Comment: mp-190 C

Complex:3: 673\_3.dsd  
Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Step: 1



1) Heat from 50.00°C to 450.00°C at 10.00°C/min

8/11/42 14:51:09

ภาพประกอบ 39 DSC curve ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

## บทที่ 4

### อภิปรายผลการทดลอง

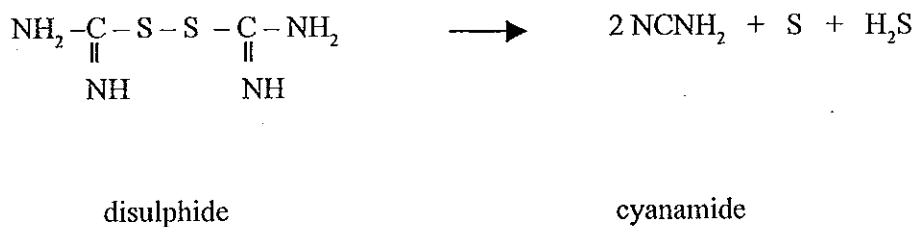
#### 1. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไซโอยูเรีย

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ในงานวิจัยครั้งนี้ใช้วิธี การทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง คอปเปอร์(I)เฮไลด์ ( $\text{CuX}$  ;  $\text{X} = \text{Cl}$  ,  $\text{Br}$  ,  $\text{I}$ ) กับลิแกนด์ไดฟีนิลไซโอยูเรีย (dptu) โดยมีอะซีโตไนไตรล์ ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) เป็นตัวทำละลาย และให้ความร้อนประมาณ  $60^\circ\text{C}$  พบว่าการใช้สัดส่วนจำนวนโมลระหว่าง  $\text{CuX}$  : dptu เป็น 1 : 2 , 1 : 2.5 และ 1 : 3 จะได้ผลึกใส ไม่มีสี ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$  โมเลกุลของน้ำในสารประกอบอาจมาจากตัวทำละลาย เนื่องจากในอะซีโตไนไตรล์ มีน้ำเป็นส่วนประกอบอยู่ประมาณ 0.1 % ก่อนหน้านี้มีรายงานของ สมพร (สมพร , 2530) ศึกษาการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง  $\text{CuCl}$  กับลิแกนด์ dptu โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายก็ได้สารประกอบ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งมีน้ำอยู่ในโมเลกุลเช่นกัน การล้างผลึกด้วยอะซีโตไนไตรล์ นอกจากจะช่วยให้ผลึกแห้งเร็วขึ้นแล้ว ยังช่วยกำจัดลิแกนด์ที่ปนเปื้อนได้ด้วย เนื่องจากในการเตรียมผลึกใช้ปริมาณของลิแกนด์มากเกินไปจึงอาจมีลิแกนด์บางส่วนที่ตกผลึกออกมา และลิแกนด์ dptu สามารถละลายได้ดีในอะซีโตไนไตรล์ การล้างจึงทำให้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนมีความบริสุทธิ์มากขึ้น แต่ควรใช้ในปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจากผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนก็ละลายได้ดีในอะซีโตไนไตรล์ด้วยเช่นกัน

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไซโอยูเรีย โดยใช้สัดส่วนโมลเป็น 1 : 1 นั้น กรณีที่ใช้  $\text{CuCl}$  เป็นสารตั้งต้น จะได้ผลึกเป็นแท่งใส จุดหลอมเหลวประมาณ  $240 - 244^\circ\text{C}$  จากผลการตรวจสอบธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค XRF พบว่าไม่มีธาตุคอปเปอร์ (Cu) และ ซัลเฟอร์ (S) แสดงว่าไม่ใช่ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ในกรณีที่ใช้  $\text{CuBr}$  เป็นสารตั้งต้น จะได้ผลึกมีลักษณะเป็นตะกอนที่ไม่

บริสุทธิ์ ไม่สามารถแยกเป็นผลึกเดี่ยวได้ ส่วนกรณีที่ใช้ CuI เป็นสารตั้งต้นนั้น จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงสีเหลืองมีจุดหลอมเหลว 185 – 186 °C

สำหรับลิแกนด์ไซโอยูเรีย และ ซับสตีติวเตดไซโอยูเรีย มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) สามารถรีดิวซ์ Cu(II) ให้เป็น Cu(I) ได้ ในกรณีของลิแกนด์ไซโอยูเรานั้น เมื่อรีดิวซ์ Cu(II) ให้เป็น Cu(I) แล้วตัวมันจะถูกออกซิไดซ์เป็น formardine disulphide ซึ่งในการให้ความร้อนด้วยพบว่า disulphide จะสลายตัวให้ cyanamide และ ตะกอนซัลเฟอร์ (Palmer, W.G., 1970:132) ดังสมการ



ดังนั้นในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไซโอยูเรีย อีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้คือ ใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบของ Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ dptu ในตัวทำละลายอะซิโตนไนโตรส และให้ความร้อนประมาณ 60 °C ได้ผลึกเป็นเหลี่ยมสีน้ำตาลอ่อน มีจุดหลอมเหลว 238 – 240 °C

แต่จากการศึกษาพบว่า สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไซโอยูเรีย นั้นไม่เสถียรและถูกออกซิไดซ์เป็นสารประกอบของคอปเปอร์(II) ก่อนที่จะตกผลึก (ฟิลเตรดเปลี่ยนเป็นสีฟ้า เมื่อทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 1 คืน) ส่วนผลึกที่เกิดขึ้น มีจุดหลอมเหลวใกล้เคียงกับสารประกอบ *N,N'*-diphenylurea (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) และจากผลการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ธาตุองค์ประกอบ พบว่ามี ไนโตรเจน 12.34 % (คำนวณ 13.21 %) ปริมาณของซัลเฟอร์ที่พบ 0.67 % นั้น อาจจะเป็นผลจากการปนเปื้อนของลิแกนด์ dptu ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งสารประกอบ *N,N'*-diphenylurea (carbanilide) เป็นผลึกดัดกันที่ได้จากการเตรียม *N*-phenylurea จากปฏิกิริยาระหว่าง aniline hydrochloride กับ urea (Budavari, S., 1989:269) และคาดว่าผลึกที่เกิดขึ้นในกรณีที่ใช้ CuCl : dptu สัดส่วนโมล 1 : 1 นั้นก็น่าจะเป็นสารประกอบ *N,N'*-diphenylurea เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวใกล้เคียงกัน

## 2. การหาร้อยละของคอปเปอร์ , ซัลเฟอร์ และไนโตรเจน ในสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(II)ไดฟีนิลไซโอยูเรีย

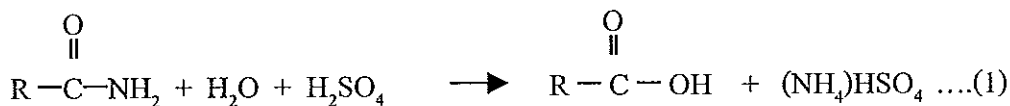
การหาปริมาณของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนนั้น จะทำให้ทราบสูตรเอมพิริคัลของสารประกอบเชิงซ้อนได้ และทำให้การหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนรวดเร็วขึ้น ในงานวิจัยครั้งนี้ได้หาปริมาณของ คอปเปอร์ , ซัลเฟอร์ และ ไนโตรเจน โดยการหาปริมาณคอปเปอร์ และ ซัลเฟอร์ ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ

- ขั้นตอนที่ 1 การย่อยสารประกอบเชิงซ้อน ใช้การย่อยตามวิธีของสมพร (สมพร , 2530) โดยย่อยสารประกอบด้วยกรดผสม  $\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$  ในอัตราส่วน 5 : 1 คอปเปอร์(II) จะถูกออกซิไดซ์เป็น คอปเปอร์(III) ซึ่งสังเกตได้จากหลังการย่อยแล้วสารละลายที่ได้จะมีสีฟ้าอ่อน และ ซัลเฟอร์จะถูกออกซิไดซ์อยู่ในรูปของ  $\text{SO}_4^{2-}$

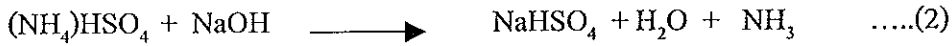
- ขั้นตอนที่ 2 หาปริมาณคอปเปอร์ โดยเทคนิค Atomic Absorption Spectrometry (AAS) ผลที่ได้แสดงในตาราง 5 ส่วนการหาปริมาณซัลเฟอร์ ใช้วิธีวัดความขุ่น (turbidimetry method) ที่ความยาวคลื่น 620 nm คำนวณ % Cu และ % S จากการทำ calibration curve (ภาคผนวก ก)

การหาปริมาณไนโตรเจน ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ทดลองศึกษาการหาปริมาณไนโตรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(II)ไดฟีนิลไซโอยูเรีย ที่สังเคราะห์ได้ และใช้ลิแกนด์ ไดฟีนิลไซโอยูเรีย (dptu) เป็นสารอ้างอิง (ตาราง 5) โดยใช้วิธี Kjeldahl ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอนใหญ่ ๆ (สุพจน์, 2526 : 254) คือ

- ขั้นตอนที่ 1 การย่อย (digestion) เป็นการเปลี่ยนไนโตรเจนในรูป organic เป็นเกลือแอมโมเนียม ดังสมการที่ 1



- ขั้นตอนที่ 2 การกลั่น (distillation) เป็นการเปลี่ยนเกลือแอมโมเนียมให้เป็นแก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) โดยทำปฏิกิริยากับด่าง และใช้สารละลายกรดบอริก ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) เป็นตัวจับแก๊สแอมโมเนีย ดังแสดงในสมการที่ 2 และสมการที่ 3



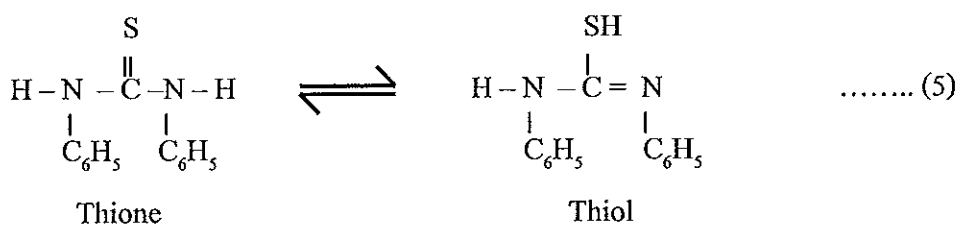
- ขั้นตอนที่ 3 การไทเทรต (titration) เพื่อหาปริมาณแก๊สแอมโมเนีย ด้วยสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) โดยอินดิเคเตอร์ (indicator) ที่ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ผสม (mixed indicator) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามสมการที่ 4



จากผลการทดลองในตาราง 5 จะเห็นว่า %N ในลิแกนด์ dptu ที่ได้จากการทดลอง เปรียบเทียบกับที่คำนวณ มีปริมาณใกล้เคียงกัน ดังนั้นการหาปริมาณไนโตรเจนโดยวิธี kjeldahl นี้ น่าจะนำมาใช้หาปริมาณไนโตรเจน ในสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ไซโอยูเรียและซัสติติวเตดไซโอยูเรียตัวอื่น ๆ ได้ซึ่งจะทำให้การคำนวณสูตรโมเลกุลมีความถูกต้องมากกว่าการหาเพียงปริมาณ คอปเปอร์ และ ซัลเฟอร์

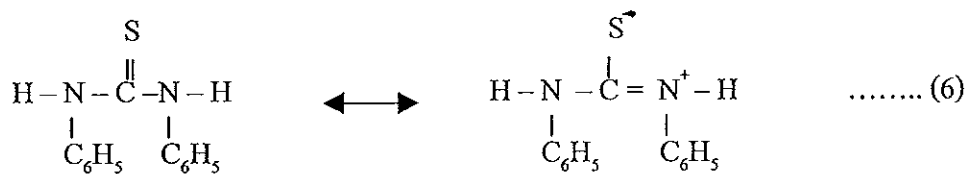
### 3. การศึกษาอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ลิแกนด์ dptu เป็นลิแกนด์ที่ประกอบด้วยกลุ่ม NHCS สามารถเกิด tautomer ได้ ทำให้โมเลกุลมี 2 แบบ คือ thione และ thiol ดังแสดงในสมการที่ 5



ดังนั้นลิแกนด์ dptu สามารถที่จะใช้อะตอม ซัลเฟอร์ (S) หรืออะตอม ไนโตรเจน (N) ในการสร้างพันธะกับโลหะคอปเปอร์ (Cu) แต่จากการทดลองพบว่าลิแกนด์ dptu อยู่ในรูป thione ทั้งขณะที่เป็นลิแกนด์อิสระและขณะที่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เนื่องจากไม่พบแถบการดูดกลืนย่าน  $2500\text{ cm}^{-1}$  ของ  $\nu(\text{S-H})$  แต่ปรากฏแถบการดูดกลืนย่าน  $3000 - 4000\text{ cm}^{-1}$  ของ  $\nu(\text{N-H})$  (Yagupsky, G., 1965)

ลิแกนด์ dptu สามารถเกิดเรโซแนนซ์ได้ดังแสดงในสมการที่ 6



ถ้าพิจารณาจากสมการการเกิดเรโซแนนซ์ ลิแกนด์ dptu จะใช้อะตอมซัลเฟอร์ (S) ในการสร้างพันธะกับโลหะคอปเปอร์ซึ่งสามารถใช้ข้อมูลทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพิจารณาได้ ถ้าลิแกนด์ใช้อะตอม S สร้างพันธะกับ Cu ( $\text{S} \rightarrow \text{Cu}$ ) จะมีผลทำให้พันธะ  $\text{C}=\text{S}$  มีความเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้น และพันธะ  $\text{C}-\text{N}$  มีความเป็นพันธะคู่มากขึ้น

การกำหนดแถบการดูดกลืนต่าง ๆ ของลิแกนด์ไรโอยูเรียและซัปสตีติวเตด

ไรโอยูเรีย Yamaguchi (Yamaguchi, et al., 1958) ได้ศึกษาแถบการดูดกลืนของลิแกนด์ไรโอยูเรีย ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) ที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมดังนี้

|      |                       |                      |                                       |
|------|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|
| ย่าน | $3350\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{N-H})$                     |
| ย่าน | $1600\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\delta(\text{NH}_2)$                 |
| ย่าน | $1500\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu_s(\text{C-N})$                   |
| ย่าน | $700\text{ cm}^{-1}$  | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu_s(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$ |

จากการศึกษาของ Irving (Irving, et al., 1964) อ้างจาก Malik, A. U., 1968) ได้กำหนดแถบการดูดกลืนที่  $750\text{ cm}^{-1}$  เป็นแถบการดูดกลืนของ  $\nu(\text{C=S})$  โดยมี  $\nu(\text{C-N})$  มาเสริมเล็กน้อย

Creighton (Creighton, et. al., 1985) ศึกษาโครงสร้างและสมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)เฮไลด์ กับลิแกนด์ 1,3-dimethylimidazoline-2-thione(dmimtH) ได้กำหนดแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง  $750\text{ cm}^{-1}$  เป็นแถบการดูดกลืนของ  $\nu_s(\text{C}=\text{S}) + \nu_{as}(\text{C}=\text{S})$

Singh (Singh, R. and Dikshit, S. K., 1995) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(I)เฮไลด์ กับลิแกนด์ dimethyl-phenylthiourea (dmptH) และ dibutyl-phenylthiourea (dbptH) โดยกำหนดแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ thioamide ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้

|     |      |                       |                      |  |
|-----|------|-----------------------|----------------------|--|
| I   | ย่าน | $1500\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$                       |
| II  | ย่าน | $1300\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{C}=\text{S}) + \nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{H})$ |
| III | ย่าน | $1000\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{S})$                          |
| IV  | ย่าน | $800\text{ cm}^{-1}$  | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{C}-\text{S})$   |

สำหรับแถบการดูดกลืนแถบที่ II นั้น ผลการสั่นของ  $\nu(\text{C}=\text{S})$  จะมีอิทธิพลมากกว่าการสั่นของ  $\nu(\text{C}=\text{N})$  จากข้อมูลดังกล่าว ในการศึกษาครั้งนี้พิจารณาแถบการดูดกลืนของ thioamide ดังนี้

|     |      |                       |                      |  |
|-----|------|-----------------------|----------------------|--|
| I   | ย่าน | $1500\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$                       |
| II  | ย่าน | $1300\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{C}=\text{S}) + \nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{H})$ |
| III | ย่าน | $1000\text{ cm}^{-1}$ | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{S})$                          |
| IV  | ย่าน | $750\text{ cm}^{-1}$  | เป็นแถบการดูดกลืนของ | $\nu_s(\text{C}=\text{S}) + \nu_{as}(\text{C}=\text{S})$                   |

จากผลอินฟราเรดสเปกตรัม (ตาราง 20) พบว่า แถบการดูดกลืนของ  $\nu_s(\text{C}-\text{N})$  ที่  $1450\text{ cm}^{-1}$  แถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ I ของ  $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$  ที่  $1550\text{ cm}^{-1}$  และ แถบที่ III ของ  $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{S})$  ที่  $1000-1070\text{ cm}^{-1}$  ของสารประกอบทั้ง 3 ตัวเลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานมากขึ้น แสดงว่า พันธะ  $\text{C}-\text{N}$  มีความเป็นพันธะคู่มากขึ้น และแถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ II ของ  $\nu(\text{C}=\text{S}) + \nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{H})$  ที่

ตาราง 20 อินฟราเรดสเปกตรัมที่สำคัญของลิแกนด์ไดฟีนิล ไธโอยูเรีย (dptu) และ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไดฟีนิล ไธโอยูเรีย ( $\text{cm}^{-1}$ )

| สารประกอบ  | $\nu(\text{N-H})$ | $\delta(\text{N-H})$ | $\nu(\text{C-N})$ | แถบการดูดกลืนของ thioamide |      |      |     |
|--|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|------|------|-----|
|  |                   |                      |                   | I                          | II   | III  | IV  |
| ลิแกนด์ dptu   | 3220              | 1600                 | 1450              | 1550                       | 1345 | 1070 | 755 |
|  |                   | 1590                 |                   | 1495                       | 1315 | 1020 |     |
|  |                   |                      |                   |                            | 1295 | 1000 |     |
|  |                   |                      |                   |                            | 1240 |      |     |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 3435              | 1595                 | 1450              | 1555                       | 1320 | 1070 | 770 |
|  |                   |                      |                   | 1495                       | 1300 | 1025 | 755 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1265 | 1000 | 740 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1225 |      | 725 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1190 |      |     |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 3435              | 1595                 | 1455              | 1555                       | 1320 | 1070 | 770 |
|  |                   |                      |                   | 1495                       | 1300 | 1025 | 755 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1265 | 1000 | 740 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1225 |      | 725 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1190 |      |     |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 3440              | 1595                 | 1455              | 1555                       | 1320 | 1070 | 770 |
|  |                   |                      |                   | 1495                       | 1300 | 1025 | 755 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1265 | 1000 | 740 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1220 |      | 720 |
|  |                   |                      |                   |                            | 1190 |      |     |



1345 – 1240  $\text{cm}^{-1}$  เลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานต่ำลง แสดงว่าพันธะ  $\text{C}=\text{S}$  มีความเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้น สำหรับแถบการดูดกลืนของ thioamide แถบที่ IV ของ  $\nu_s(\text{C}=\text{S}) + \nu_{as}(\text{C}=\text{S})$  ที่ 755  $\text{cm}^{-1}$  เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดการแยกออกเป็น 4 แถบที่มีความแตกต่างกัน ระหว่างลิแกนด์กับสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการที่ลิแกนด์ใช้อะตอมซัลเฟอร์ (S) สร้างพันธะกับโลหะคอปเปอร์ (Cu)

ดังนั้นจากอินฟราเรดสเปกตรัม การเลื่อนของแถบดูดกลืนดังกล่าว เป็นผลมาจากการที่ลิแกนด์ใช้อะตอมซัลเฟอร์ (S) สร้างพันธะกับโลหะคอปเปอร์ (Cu) สำหรับแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 695  $\text{cm}^{-1}$  เป็นแถบการดูดกลืนของกลุ่ม phenyl (Singh, R. and Dikshit, S. K., 1995) ซึ่งในสารประกอบเชิงซ้อนปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ 690  $\text{cm}^{-1}$  และพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไซโอยูเรียเฮไลด์ ( $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]_n\text{H}_2\text{O}$  เมื่อ  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  และ  $n = 1, 2, 3, \dots$ ) ทั้ง 3 ตัว ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโมเลกุลของน้ำอยู่ในผลึกด้วย โดยจะพบแถบการดูดกลืนของน้ำที่ตำแหน่ง 3620  $\text{cm}^{-1}$  แถบดูดกลืนของ  $\nu(\text{N}-\text{H})$  ที่ตำแหน่ง 3220  $\text{cm}^{-1}$  ในสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) จะแยกออกเป็น 3 แถบ ซึ่งในสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  จะปรากฏที่ 3435, 3240, 3180  $\text{cm}^{-1}$  ในสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ปรากฏที่ 3435, 3240, 3200  $\text{cm}^{-1}$  และใน สารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ปรากฏเพียง 2 แถบ คือที่ 3440 และ 3210  $\text{cm}^{-1}$  จะเห็นว่าแถบการดูดกลืนของ  $\nu(\text{N}-\text{H})$  เลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับลิแกนด์อิสระ น่าจะเป็นผลมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่าง  $\text{NH} \cdots \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ซึ่งเมื่อเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นทำให้พันธะ  $\text{N}-\text{H}$  ถูกยึดมากขึ้นจึงต้องใช้พลังงานในการสั่นของพันธะมากขึ้น ตำแหน่งของสเปกตรัมจึงเลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานสูงขึ้น และจากผลของการเกิดพันธะไฮโดรเจน การจัดตัวของอะตอมต่าง ๆ มีลักษณะเป็นหกเหลี่ยมคล้ายวงแหวนเบนซีน ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีความเสถียรมากขึ้น การเลื่อนของแถบดูดกลืน  $\nu(\text{N}-\text{H})$  เลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานสูงขึ้นจากสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Cl}, \text{Br}$  และ  $\text{I}$  ตามลำดับ แสดงถึงความแรงของพันธะไฮโดรเจนลดลงจาก  $\text{Cl}, \text{Br}$  และ  $\text{I}$  ตามลำดับ

#### 4. การศึกษาโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

##### 4.1 การศึกษาการถ่ายภาพเอกซเรย์

ข้อมูลเบื้องต้นของผลึก สามารถหาได้จากการถ่ายภาพเอกซเรย์ โดยใช้เครื่อง X-ray Generator (Phillips PW1720), Weissenberg camera (Enraf Nonius FR 550), ใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่น  $1.542 \text{ \AA}$  (Cu -  $K_{\alpha}$ )

สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ได้ถ่ายภาพเอกซเรย์เฉพาะผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  เท่านั้น ซึ่งภาพถ่ายเอกซเรย์วิธีหมุนแบบแกว่งกวัด (ภาพประกอบ 23) สามารถนำมาคำนวณความยาวด้านของหน่วยเซลล์ ( $a, b, c$ ) ได้ โดยทำการวัดระยะห่างระหว่างชั้นของระนาบ ( $d_n^*$ ) บนแผ่นฟิล์ม นำมาคำนวณ จากความสัมพันธ์ของระยะทางระหว่างชั้นที่ศูนย์ และชั้นที่  $n$  จะแปรตามระยะทางที่ตั้งฉาก ( $d_n^*$ ) ระหว่างชั้นที่ศูนย์ และชั้นที่  $n$  ของจุดแลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice points) โดยวัดระยะทาง  $d_n^*$  ของชั้นต่าง ๆ ในหน่วยแลตทิซส่วนกลับ โดยที่  $n$  คือเส้นของชั้นต่าง ๆ มีค่าเท่ากับ  $1, 2, 3, \dots$  จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้  $d_{n1}^* = d_n^*/1$  หรือ  $d_{n2}^* = d_n^*/2 = d_n^*/3, \dots$  หรือ  $d_{n1}^* = d_n^*/n$  เนื่องจากแกนหมุนของผลึกตั้งฉากกับชั้นของแลตทิซส่วนกลับ และขนานกับ  $d_n^*$  ดังนั้นระยะทางที่เข้าเงื่อนไข ( $l$ ) ตามแกนหมุนของผลึกหรือความยาวด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ของผลึกหาได้โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$l = \lambda / d_{n1}^*$$

เมื่อ  $l =$  ความยาวด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ ( $a, b, c$ )

$\lambda =$  ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ ( $1.542 \text{ \AA}$ )

$n =$  อันดับของการเลี้ยวเบนเป็น  $1, 2, 3, \dots$

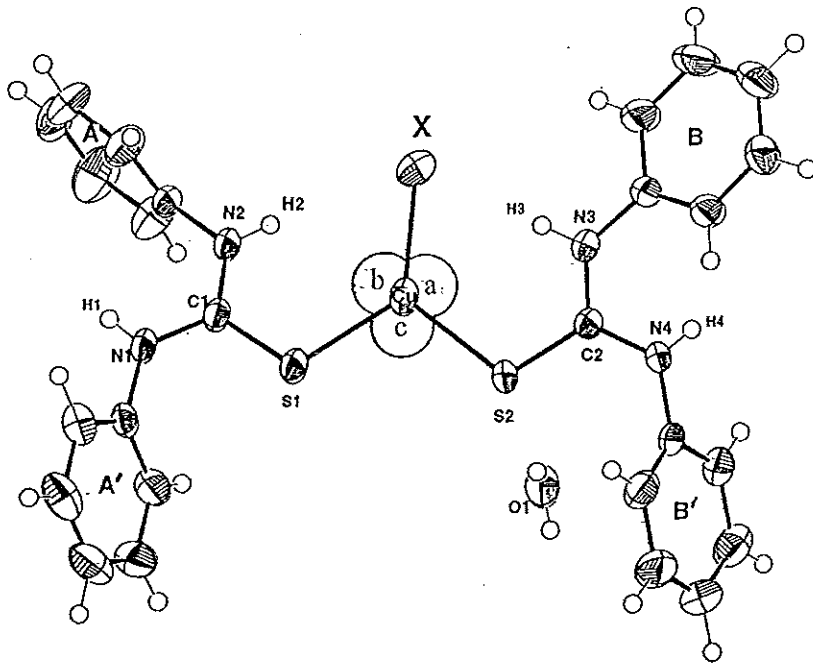
และจากภาพถ่ายเอกซเรย์วิธีไวส์เซนเบอร์เกอร์ที่ศูนย์ (ภาพประกอบ 24) สามารถคำนวณหาความยาวด้านที่เหลืออีกสองด้านของหน่วยเซลล์ได้ในทำนองเดียวกัน และสามารถวัดค่ามุมระหว่างด้านของหน่วยเซลล์ได้หนึ่งมุม ซึ่งมุมนี้อาจเป็น  $\alpha, \beta$  หรือ  $\gamma$  ตามที่กำหนด

ข้อมูลผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ที่ได้จากการถ่ายภาพเอกซเรย์เป็นดังนี้  $a = 9.64$ ,  $b = 11.82$ ,  $c = 11.86 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92$  องศา ซึ่งข้อมูลที่คำนวณได้นี้จะใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้จากเครื่อง CCD – Diffractometer จากผลการคำนวณความยาวด้านของหน่วยเซลล์พบว่าสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มีระบบผลึกเป็น triclinic ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาตรของหน่วยเซลล์ ( $V$ ) จำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์ ( $Z$ ) และ จำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดในหน่วยเซลล์ ( $F_{(000)}$ ) ได้ (ภาคผนวก ข)

#### 4.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาโครงสร้างของผลึก 3 ตัวคือ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ใช้โปรแกรม Xtal version 3.4, 3.5 และ 3.6 คำนวณโดยวิธีอะตอมหนัก และวิธีตรง พารามิเตอร์ของอะตอมต่าง ๆ ที่ไม่ใช่อะตอมไฮโดรเจน หาได้จากการขัดเกลาคด้วยวิธีแบบผลต่างกำลังสองน้อยที่สุดโดยใช้เมตริกซ์แบบเต็ม (full matrix refinement) สำหรับ anisotropic thermal parameters ( $U_{ij}$ ) ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  แสดงในตาราง 8, 12 และ 16 ตามลำดับ ซึ่งความสัมพันธ์ของ  $U_{ij}$  อยู่ในรูป  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}hla^*c^*\cos\beta + 2U_{23}klb^*c^*\cos\alpha)]$  ส่วนตำแหน่งพิกัดอะตอมและค่า equivalent isotropic thermal parameters ( $U_{eq}$ ) ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  แสดงในตาราง 7, 11 และ 15 ตามลำดับ ซึ่งค่า  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

ผลการคำนวณโครงสร้างพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ตัว มีระบบผลึกเป็น triclinic อยู่ใน space group  $P\bar{1}$  มีจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์ = 2 ซึ่งสารประกอบทั้ง 3 ตัวต่างก็เป็น isomorphous กัน โครงสร้างผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) เป็นแบบ monomer ดังแสดงในภาพประกอบ 40



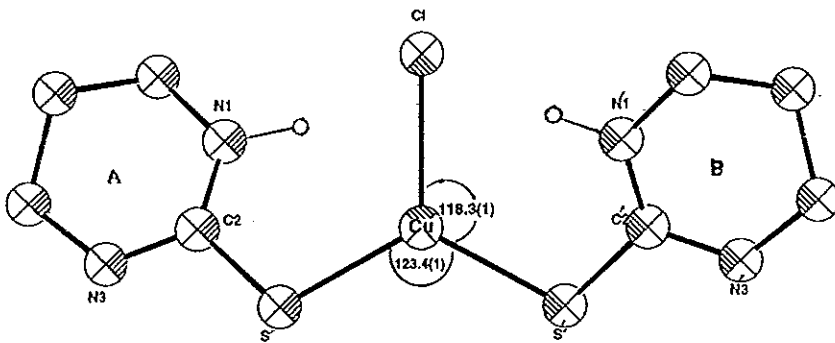
ภาพประกอบ 40 โครงสร้างโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

จากการศึกษาพบว่า อะตอม Cu มีโครงสร้างเป็นแบบ trigonal planar โดย Cu สร้างพันธะกับ X ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) หนึ่งพันธะและสร้างพันธะกับ S สองพันธะจากสองลิแกนด์ ความยาวพันธะ Cu-S อยู่ระหว่าง 2.207 – 2.239 Å (ตาราง 21) ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวพันธะที่พบในกรณีที่ Cu มีโครงสร้างแบบ trigonal planar และมักจะพบว่ามีลักษณะของ  $\pi$ -back bonding จาก  $\text{Cu} \rightarrow \text{S}$  ซึ่ง  $\pi$ -back bonding ที่เกิดขึ้นจะลดลงจากสารประกอบ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ตามลำดับ

ตาราง 21 การเปรียบเทียบความยาวพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)

| สารประกอบ  | ความยาวพันธะ (Å) |           |           |
|--|------------------|-----------|-----------|
|  | Cu – X           | Cu – S1   | Cu – S2   |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 2.221(1)         | 2.207(1)  | 2.227(1)  |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 2.3695(9)        | 2.2311(7) | 2.2298(9) |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 2.5209(5)        | 2.2305(8) | 2.239(1)  |

ความยาวพันธะ Cu-X เป็น 2.221(1), 2.369(9) และ 2.521(5) Å เมื่อ X คือ Cl, Br และ I ตามลำดับ ความยาวพันธะที่เพิ่มขึ้นนี้จะมาจากขนาดอะตอมของเฮไลด์ที่ใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบความยาวพันธะ Cu-Cl ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  กับสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  (Bret, J.M., et. al., 1983) ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ Cu(I) มีโครงสร้างเป็น trigonal planar และโมเลกุลเป็นแบบ monomer เหมือนกัน (ภาพประกอบ 41) พบว่าความยาวพันธะ Cu-Cl ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2.221(1) Å) สั้นกว่าใน  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  (2.317(3) Å)



ภาพประกอบ 41 โครงสร้างของโมเลกุล  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$

พิจารณาจากภาพประกอบ 40 และ 41 จะเห็นว่า ลิแกนด์ dptu ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (X = Cl, Br, I) นั้น ถึงแม้ว่าจะมีขนาดใหญ่กว่า แต่สามารถจัดตัวเพื่อลดความเกะกะ (steric) ได้มากกว่าลิแกนด์ tpt ใน  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  โดยมีมุม dihedral ของวงแหวน A และ B เท่ากับ 112.342(1), 112.738(1), 69.763(2) องศา จาก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ตามลำดับ ในขณะที่ระนาบ (S, C(2), N(1), N(3)) ของวงแหวน A และระนาบ (S', C'(2), N'(1), N'(3)) ของวงแหวน B ใน  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  เกือบจะขนานกัน ระนาบวงแหวน phenyl ของลิแกนด์ที่หนึ่ง คือ วงแหวน A และ A' ในสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามจะทำมุมประมาณ 62 องศา ใกล้เคียง

กัน ส่วนวงแหวน B และ B' ของลิแกนด์ที่สองในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ทำมุมประมาณ 86 องศา แต่ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ทำมุมประมาณ 94 องศา นอกจากนี้ ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) วงแหวน A, A' ของลิแกนด์ที่หนึ่ง และ วงแหวน B, B' ของลิแกนด์ที่สองจะจัดตัวในลักษณะ -trans กัน

จากการศึกษาความยาวพันธะและมุมระหว่างพันธะต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มีค่าใกล้เคียงกัน จากภาพประกอบ 40 มุมรอบอะตอมกลาง  $a$ ,  $b$  และ  $c$  พบว่ามุม  $b > a > c$  (ตาราง 22) การที่มุม  $b > a$  นั้นเนื่องมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่าง Cl หรือ Br กับ H-N ของลิแกนด์ทั้งสอง ซึ่งพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลนี้ จะพบในกรณีที่มี X ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) เกิดพันธะกับโลหะอะตอมกลางและลิแกนด์มีหมู่ -NH (Singh, R. and Dikshit, S.K., 1995) ในสารประกอบเชิงซ้อนที่ศึกษาครั้งนี้ แรงกระทำของ Cl หรือ Br ต่อ H-N ของลิแกนด์ทั้งสองไม่เท่ากัน จะเห็นได้จากความยาวพันธะ  $\text{N}(3)\text{-H}(3)\cdots\text{X}$  จะสั้นกว่า  $\text{N}(2)\text{-H}(2)\cdots\text{X}$  (ตาราง 19) ทำให้โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนไม่สมมาตร เปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  ซึ่งมีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นภายในโมเลกุลเช่นกัน โดยมีความยาวพันธะ  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  จากลิแกนด์ทั้งสองเท่ากัน (3.33 Å) ทำให้โมเลกุลของ  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  มีสมมาตรแบบแกนหมุนสอง (two-fold axis) ขนาดของมุม  $a$  ใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  จะเล็กกว่าใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  น่าจะเป็นผลมาจากความแรงของพันธะไฮโดรเจนใน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ลดลง

ตาราง 22 การเปรียบเทียบมุมพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)

| สารประกอบ  | มุมพันธะ (°) |           |           |
|--|--------------|-----------|-----------|
|  | $a$          | $b$       | $c$       |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 124.12(5)    | 127.24(4) | 108.64(5) |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 125.07(3)    | 126.20(3) | 108.73(3) |
| $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  | 127.35(2)    | 125.80(3) | 106.85(3) |

ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  นั้น มีข้อมูลที่ค่อนข้างจะแตกต่างจากสองตัวแรก จากการศึกษพบว่า มุม  $a > b$  (127.35(2) และ 125.80(3) องศา) ซึ่งถ้าพิจารณาว่าการที่มุมทั้งสองแตกต่างกัน เป็นผลมาจากพันธะไฮโดรเจน โดยดูจากความยาวพันธะ  $\text{N}(2)\text{--H}(2)\cdots\text{I}$  เป็น 2.9564(3) Å ส่วนพันธะ  $\text{N}(3)\text{--H}(3)\cdots\text{I}$  เป็น 2.9171(3) Å ซึ่งแตกต่างกันน้อยมาก มุม  $a$  น่าจะแคบกว่ามุม  $b$  เล็กน้อย แต่จากโครงสร้างที่ได้ พบว่า มุม  $a > b$  ซึ่งแสดงว่า พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลไม่มีอิทธิพลต่อขนาดของมุม  $a$  ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และเมื่อพิจารณาความยาวพันธะไฮโดรเจนระหว่าง  $\text{S}(2)\cdots\text{H}(\text{O})$  (Hadjikakou, S. K., et. al., 1991) ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  จะมีความยาว 2.726(1), 2.805(1) และ 2.636(1) Å จาก Cl, Br และ I จากข้อมูลจะเห็นว่า โมเลกุลของน้ำอยู่ใกล้กับอะตอม S(2) ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มากที่สุดซึ่งอาจเป็นเหตุผลที่ทำให้มุม  $a$  ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ใหญ่กว่ามุม  $b$

ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ภาพประกอบ 40) ระนาบ (X, Cu, S(1), S(2)) ทำมุมกับระนาบ (S(2), C(2), N(3), N(4)) เป็นมุมใกล้เคียงกันคือ 16.429(1), 16.506(1), 16.444(1) องศา ในขณะที่ระนาบ (X, Cu, S(1), S(2)) ทำมุมกับระนาบ (S(1), C(1), N(1), N(2)) เท่ากับ 17.798(1), 18.768(1) และ 21.349(1) องศา เมื่อ  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  และ I ตามลำดับ ซึ่งจะแตกต่างจากสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  ที่ระนาบ (Cl, Cu, S, S') ทำมุมกับระนาบ (S, C(2), N(1), N(3)) จากสองลิแกนด์เป็นมุม 27.3 องศาเท่ากัน ทำให้แรงกระทำของ Cl ต่อ H-N(1) จากลิแกนด์ทั้งสองเท่ากัน

นอกจากนี้ ยังพบว่ามีโมเลกุลของน้ำแทรกอยู่ในโครงผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ด้วยซึ่งเห็นได้ชัดเจนจากผลอินฟราเรดสเปกตรัมของน้ำที่ตำแหน่ง  $3620\text{ cm}^{-1}$  โดยโมเลกุลของน้ำที่แทรกอยู่ในโครงผลึกนี้สร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่  $\text{--NH}$  ของลิแกนด์ dptu ทั้งสองลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) มีความยาวพันธะ  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HN}$  อยู่ระหว่าง 2.196–2.371 Å ซึ่งเป็นไปได้ว่า การที่โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ไม่มีสมมาตรแบบแกนหมุนสอง (two-fold axis) อย่างสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{tpt})_2\text{Cl}]$  นั้น อาจเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุลของน้ำที่มีต่ออะตอมต่าง ๆ ภายในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ความหนาแน่นของสาร

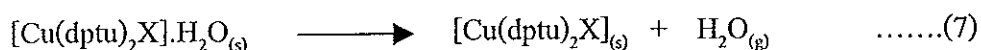
ประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 1.441 , 1.505 และ 1.598  $\text{g}/\text{cm}^3$  เมื่อ  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  และ  $\text{I}$  ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับความหนาแน่นที่หาโดยวิธี การลอย (floatation) ในสารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ (ตาราง 6)

สำหรับความถูกต้องของโครงสร้างผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ที่ศึกษาโดย ยูพา (ยูพา วัฒนกาญจนนา, 2533) มีค่าดัชนีความเชื่อถือ  $R = 0.035$  และ  $R_w = 0.043$  แต่ในงานวิจัยครั้งนี้ การหาโครงสร้างผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ได้ทำการแก้ไขปัญหาการดูดกลืนรังสีเอกซ์โดยผลึก (absorption corrections) ทำให้ได้ค่าดัชนีความเชื่อถือ  $R = 0.03298$  และ  $R_w = 0.03957$  ซึ่งโครงสร้างมีความถูกต้องมากกว่า ส่วนโครงสร้างผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มีค่าดัชนีความเชื่อถือ  $R = 0.04937$ ,  $R_w = 0.0530$  และโครงสร้างผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มีค่าดัชนีความเชื่อถือ  $R = 0.02469$ ,  $R_w = 0.02687$

## 5. การศึกษาสมบัติทางด้านความร้อน

ผลการศึกษาสมบัติทางด้านความร้อนของลิแกนด์ dptu โดยเทคนิค TGA พบว่า ลิแกนด์ dptu สลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 165 °C และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C และผลจาก DSC พบว่ามี peak ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อนปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ 154 °C เพียง peak เดียว ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สอดคล้องกับจุดหลอมเหลวของลิแกนด์ dptu มีค่าเอนทัลปีของการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) = 43.92 kJ/mol แสดงว่าลิแกนด์ dptu มีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว ซึ่งจากการศึกษาของ De Marco (De Marco, D., et al., 1997) เอนทัลปีในการหลอมเหลวของ dptu มีค่า 48 kJ/mol

สำหรับสมบัติทางด้านความร้อนของ สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$   $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  จาก TGA พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงในขั้นแรกช่วงอุณหภูมิ 90 – 130 °C ซึ่งโดยทั่วไปในช่วงอุณหภูมินี้ จะเป็นขั้นของการสูญเสียโมเลกุลของน้ำออกจากโครงสร้างผลึก ดังสมการที่ 7





โดยมวลที่หายไปจากเทอร์โมแกรมของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  เป็น 3.137 % (คำนวณ 3.14 %), 2.18 % (คำนวณ 2.91 %) และ 2.11 % (คำนวณ 2.71 %) เมื่อ X คือ Cl, Br และ I ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับสูตรโมเลกุล และจาก DSC ก็พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อน (endothermic) ซึ่ง peak มีลักษณะกว้าง (broad) ไม่สมมาตร โดยในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ  $129^\circ\text{C}$  มีค่าเอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ  $48.29\text{ kJ/mol}$  ในสารประกอบ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ  $117^\circ\text{C}$  มีค่าเอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ  $10.19\text{ kJ/mol}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ  $95^\circ\text{C}$  มีค่าเอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ  $11.11\text{ kJ/mol}$

ขั้นที่ 2 จากผล DSC ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสาม มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อน peak ที่ปรากฏมีลักษณะแหลมค่อนข้างจะสมมาตร ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในขั้นนี้สอดคล้องกับจุดหลอมเหลวของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสาม โดยในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ  $171^\circ\text{C}$  มีค่าเอนทัลปีของการหลอมเหลวเท่ากับ  $48.30\text{ kJ/mol}$  ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ  $194^\circ\text{C}$  มีค่าเอนทัลปีของการหลอมเหลวเท่ากับ  $77.78\text{ kJ/mol}$  และในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ  $196^\circ\text{C}$  มีค่าเอนทัลปีของการหลอมเหลวเท่ากับ  $98.88\text{ kJ/mol}$

หลังจากที่หลอมเหลวแล้ว สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามจะมีการสลายตัว ถ้าพิจารณาผลจาก TGA ของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  จะมีการเปลี่ยนแปลงมวลที่คล้ายกันมาก แต่เมื่อพิจารณาผลจาก DSC พบว่า  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบคายความร้อน (exothermic) 2 ขั้น คือ ที่อุณหภูมิประมาณ  $257^\circ\text{C}$  และ  $289^\circ\text{C}$  ในขณะที่  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อน ปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ  $231^\circ\text{C}$  เพียงขั้นเดียว สำหรับ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  นั้น ผลจาก TGA จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีการเปลี่ยนแปลง 3 ขั้น ซึ่งผลจาก DSC จะปรากฏ peak ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อน 3 peak คือ ที่อุณหภูมิประมาณ  $213$ ,  $227$  และ  $306^\circ\text{C}$

จากข้อมูลดังกล่าว ถึงแม้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสาม จะมีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวหลังการหลอมเหลวแตกต่างกัน ในการศึกษาครั้งนี้ยังไม่สามารถที่จะระบุได้ว่าสารที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นนั้นเป็นอะไร จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  โดย Krunks (Krunks, M., et. al., 1999) โดยใช้เทคนิค TG, DTA และ powder x – ray diffraction พบว่า การสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน ในบรรยากาศของฮีเลียม และบรรยากาศของออกซิเจนแตกต่างกัน ในตาราง 23 แสดงให้เห็นถึงผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ  $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ในบรรยากาศของออกซิเจน

อย่างไรก็ตาม จากการสังเกตผลการทดลอง ผลิตภัณฑ์ที่เหลือหลังจากที่นำสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  มาศึกษา TGA (อุณหภูมิ > 400 °C) แล้ว จะได้สารสีดำและมีกลิ่นเหม็นของซัลไฟด์ จึงคาดว่าสารสีดำนี้น่าจะเป็น  $\text{CuS}$  โดยพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์มวลที่เหลือ 16.17 % ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณ คือ 16.65 %

ตาราง 23 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ  $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ในบรรยากาศของออกซิเจน

| T/°C | $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$      | T/°C | $[\text{Cu}(\text{tu})_3\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
|------|---|------|--|
| 255  | $\text{Cu}_9\text{S}_5$ $\text{Cu}(\text{SCN})$                 | 260  | $\text{CuS}$ $\text{Cu}(\text{SCN})$                       |
| 280  | $\text{CuS}$ $\text{Cu}_7\text{S}_4$<br>$\text{Cu}(\text{SCN})$ | 360  | $\text{CuS}$ $\text{Cu}_7\text{S}_4$                       |
| 350  | $\text{CuS}$ $\text{Cu}_7\text{S}_4$                            | 500  | $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ $\text{CuBr}$                    |
| 460  | $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$<br>$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$          | 580  | $\text{CuBr}$<br>$\text{Cu}_2\text{OSO}_4$                 |
| 750  | $\text{CuO}$  | 640  | $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$ $\text{CuO}$                     |
| 1070 | $\text{Cu}_2\text{O}$   | 900  | $\text{CuO}$   |

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จากปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างคอปเปอร์(I)เฮไลด์ ( $\text{CuX}$  :  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) กับลิแกนด์ไดฟีนิลไซโอยูเรีย (dptu) โดยใช้อะซีโตไนไตรล์ ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิประมาณ  $60^\circ\text{C}$  สัดส่วนโมลของ  $\text{CuX} : \text{dptu}$  เป็น 1:2, 1:2.5 และ 1:3 จากผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบจะได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) ผลการศึกษาทางด้านอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) ที่สังเคราะห์ได้ ใช้อะตอมซัลเฟอร์ (S) ในการสร้างพันธะกับโลหะคอปเปอร์ (Cu) และพบว่ามือน้ำแทรกอยู่ในผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามตัว โดยแถบการดูดกลืนของน้ำปรากฏที่ตำแหน่ง  $3620\text{ cm}^{-1}$

การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว และการคำนวณโครงสร้างโดยใช้โปรแกรม Xtal พบว่าผลึก  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  และ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ต่างก็เป็น isomorphous กัน โดยที่ผลึกอยู่ในระบบ triclinic มีหมู่ปริภูมิ (space group) เป็น  $P\bar{1}$  มีจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 2 โมเลกุล เป็นแบบ monomer โครงสร้างของคอปเปอร์(I) เป็นแบบสามเหลี่ยมแบนราบที่บิดเบี้ยว (distorted trigonal planar) ความไม่สมมาตรของโมเลกุลน่าจะมาจากผลของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

สมบัติทางด้านความร้อนของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนิงแคลอริเมตรี (DSC) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามตัว มีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในผลึก 1 โมล ซึ่งข้อมูลที่ได้สอดคล้องกับผลทางด้านอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และผลการคำนวณโครงสร้าง โมเลกุลของน้ำสลายตัวจากผลึกในช่วงอุณหภูมิ  $95\text{--}130^\circ\text{C}$  เอนทัลปีในการหลอมเหลวของสารประกอบ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{X}]$  เป็น 48.30, 77.78 และ 98.88 kJ/mol

เมื่อ X คือ Cl, Br, และ I ตามลำดับ การสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามตัว หลังการหลอมเหลวมีหลายขั้นตอนและมีความแตกต่างกัน จากผลการทดลองและการคำนวณเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือในการสลายตัวของ  $[\text{Cu}(\text{dptu})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ที่อุณหภูมิประมาณ  $300^\circ\text{C}$  ผลลัพธ์ที่น่าจะเป็น  $\text{CuS}$

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เฮไลด์ไดฟีนิล ไธโอยูเรีย ในงานวิจัยครั้งนี้ คงจะใช้เป็นข้อมูลส่วนหนึ่งในการพิจารณาถึงโครงสร้างที่เป็นไปได้ของคอปเปอร์โปรตีนกับลิแกนด์ที่มีขนาดและโครงสร้างใกล้เคียงกับลิแกนด์ไดฟีนิล ไธโอยูเรียได้

### บรรณานุกรม

นิธิมา เคารพพวงศ์. 2535. “การสังเคราะห์และการศึกษาทางรังสีเอกซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไธโอยูเรียและซัลไฟด์ิวเตดบางตัว”, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย สาขาวิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

ยุพา วัฒนกาญจน. 2533. “การประยุกต์เทคนิคทางรังสีเอกซ์เพื่อศึกษาสารเชิงซ้อน”, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัย สาขาวิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

สมพร แซ่เตีย. 2530. “การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไธโอยูเรียและซัลไฟด์ิวเตด”, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย สาขาวิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

สุพจน์ โดตระกูล, 2526, หลักการของปฏิกิริยาเคมีวิเคราะห์. ภาควิชาปฐพีศาสตร์ คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

Atkinson, E. R., et. al. 1985. “Tris-(1-methylimidazoline-2(3H)-thione)copper(I) nitrate: preparation, Thermal analysis and crystal struchure”, Inorg. Chim. Acta. 98 (1985), 35-41.

Banerjee, S. N. and Sukthankar, A. C. 1962. “Complex Compounds of Substituted Thiourea. Part III. Copper Derivatives of Mono -and Di -N-acetylthiourea”, J.Indian.Chem.Soc. 39(3) (1962), 197 - 202.

- Banerjee, S. N. and Sukthankar, A. C. 1963. "Complex Compounds of Substituted Thiourea. Part IV. Copper Derivatives of Mono- *N*-phenylthiourea and Di-*N*-phenylthiourea", J. Indian. Chem. Soc. 40(5) (1963), 387 – 393.
- Battaglia, L. P., et. al. 1976. "X-Ray Crystal Structures of Tetrakis(imidazolidine-2-thionato)copper(I) Nitrate and Dichloro- $\mu$ -imidazolidine-2-thionato-tris(imidazolidine-2-thionato)dicopper(I)", J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1976), 143 – 146.
- Bowmaker, G. A., et. al. 1994. "Vibrational Spectra and Crystal Structure of Tris- and Tetrakis-(ethylenethiourea)copper(I) Systems", Aust. J. Chem. 47 (1994), 15 – 24.
- Bret, J. M., et. al. 1983. "Nuclear Quadrupole Resonance of Several Copper(I) Complexes with Heterocyclic Thioamido Ligands. Crystal structure of Chlorobis-[tetrahydro-1*H*-pyrimidine-2-thione]copper(I)", J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1983), 301 – 304.
- Budavari, S., 1989. The Merck Index. 11th ed., New Jersey : Merck & co.,Inc.
- Cingi, M. B., et. al. 1971. "The Crystal and Molecular Structure of Tris(thiourea) Copper(I)Hydrogen -*o*- phthalate. A monomeric Trigonal Planar Copper(I) Complex", Acta. Cryst. B33 (1971), 3772 – 3777.
- Cotton, F. A. and Wilkinson, G. 1988. Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., New York : John Wiley & Sons.

- Creighton, J. R., et. al. 1985. "Copper(I) Halide Complexes of Imidazole Thiones: Crystal Structure of Dimeric Monochloro bis(1-methylimidazoline-2-thione) Copper(I)", Inorg. Chim. Acta. 103, (1985), 195 – 205.
- Crumbliss, A. L., et. al. 1974. "Preparation and x-ray crystal structure of novel tetranuclear copper(I) ethylenethiourea cluster complex,  $\mu_4$ -ethylenethiourea-cyclo-tetrakis- $\mu$ -(ethylenethiourea)tetrakis[ethylenethiourea copper(I)]nitrate hexahydrate", J. C. S. Chem Comm. (1974), 545 – 546.
- De Marco, D.; Bucci, R. And Giannetto, A. 1992. "Thermal analysis of thione compounds. I. The thermal behaviour of *N*-ethylthiourea, *N,N'*-diethylthiourea and *N*- $\beta$ -allylthiourea", Orient. J. Chem. 8(4) (1992), 274 – 279.
- De Marco, D.; Bucci, R. And Giannetto, A. 1992. "Thermal analysis of thione compounds. III. The thermal behaviour of *N,N'*-diisopropylthiourea, *N,N'*-dibutylthiourea and *N,N'*-diterbutylthiourea", Atti Acc. Pel Sci. Fis. Mat. Nat. 70 (1992), 193 – 198.
- De Marco, D.; Bucci, R. And Gallo, C. 1993. "Thermal analysis of thione compounds. I. The thermal behaviour of thiourea and *N*-methylthioureas", J. Thermal. Anal. 39 (1993), 239 – 247.
- De Marco, D.; Bucci, R. And Giannetto, A. 1997. "Thermal analysis of thione compounds. IV. The thermal behaviours of phenylthiourea, *N,N'*-diphenylthiourea, 1-(*p*-methoxyphenyl)-2-thiourea, 1-(3,4-dichlorophenyl)-2-thiourea and 1-methylthiourea", Orient. J. Chem. 13(2) (1997), 99 – 103.

- Dubler, E. and Bensch, W. 1986. "Cu(*N,N'*-dimethylthiourea)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, a Copper(I) Complex Exhibiting Infinite Chains of Edge-sharing CuS<sub>4</sub> Tetrahedral", Inorg. Chim Acta. 125, (1986), 37 – 42.
- Eller, P. G. and Corfield, P. W. R. 1971. "The crystal structure of a trigonal planar copper(I) complex", Chem. Comm. (1971), 105 – 106.
- Frost, J. G.; Lawson, M. E. and McPherson, W. G. 1976. "Nature and Cumulative Stability Constants of Copper(I) Complexes of Some Substituted Thioureas", Inorg. Chem. 15(4) (1976), 940 – 943.
- Gash, A. R., et. al. 1973 "A six-membered Cu<sub>3</sub>S<sub>3</sub> ring in decakis(thiourea)tetracopper(I) hexafluorosilicate monohydrate : x-ray crystallographic structure determination", J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1973), 256 – 257.
- Griffith, E. H., et. al. 1976. "The Adamantane Structure in Polynuclear Cu<sub>4</sub>S<sub>6</sub> Cores: The Crystal and Molecular Structures of Cu<sub>4</sub>[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O and Cu<sub>4</sub>[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>9</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O", J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1973), 432 – 433.
- Girling, R. L. and Amma, E. L. 1971. "The Structure and Molecular Structure of Chlorotris(*N,N'*-dimethylthiourea)copper(I)", Inorg. Chem. 10(2) (1971), 335 – 340.
- Hadjikakou, S. K.; Aslanidis, P. and Karagianidis, P. 1991. "Synthesis and photolysis of a new series of Cu(II) complexes with tri-*m*-tolylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structure of bis[μ -iodo(pyridine-2-thione)(tri- *m*-tolylphosphine) copper(II)]", Inorg. Chim. Acta. 184, (1991), 161 – 166.



- Hall, S. R., King, G S D. and Stewart, J. M. 1995. Eds. Xtal3.4 User's Manual. University of Western Australia. Lamb, Perth.
- Hall, S. R., King, G S D. and Stewart, J. M. 1999. Eds. Xtal3.6 System. University of Western Australia. Lamb, Perth.
- Hunt, G. W.; Terry III, N. W. and Amma, E.L. 1979. "The Structure of Tetrakis(thiourea) Copper(I)Hexfluorosilicate", Acta. Cryst. B35 (1979), 1235 – 1236.
- Krunk, M., et. al. 1999. "A thermoanalytical study of copper(I)thiocabamide compounds", J. Therm. Anal. Cal. 56 (1999), 479 – 484.
- Lane, T. J., et. al. 1959. "Infrared Absorption Spectra of Inorganic Coordination Complexes. XXII. Infrared Studies of Methythiourea and its Metal Complexes", J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959), 3824 – 3826.
- Malik, A. U. 1968. "Coordination Compounds of Cu(I) with Substituted Thioureas", J. Indian Chem. Soc. 45(2) (1968), 163 – 166.
- Okaya, Y. and Knobler, C. B. 1964. "Refinement of the crystal structure of tris(thiourea) copper(I) Chloride", Acta. Cryst. 17 (1964), 928 – 930.
- Pakawachai, C., et. al. 1998. "Hexakis( $\mu$  - *N*- ethylthiourea - *S*)tetrakis[iodo-copper (I)] Monohydrate", Acta. Cryst. C54 (1998), 1750 – 1752.
- Palmer, W. G., 1970, Experimental inorganic chemistry. Cambride.

Parker, S. P. 1993. Encyclopedia of Chemistry, 2nd ed., Ohio : McGraw. Hill Book company.

Singh R. and Dikshit S. K. 1992. "Synthesis and characterization of mixed ligand copper (I) complexes containing halides, triphenylarsine and *N,N* – dimethyl – *N'*– phenylthiourea (dmptH), *N,N* – dibutyl – *N'*– phenylthiourea (dbptH) or 1,3 – thiazolidine–2–thione (tzdtH). The x –ray crystal structure of [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dmptH)Cl ]", Polyhedron. 14(1995), 1799 – 1807.

Spofford III, W. A. and Amma, E. L. 1970. "The Crystal structure of Bis(thiourea) Copper(I) Chloride", Acta. Cryst. B26 (1970), 1474 – 1483.

Stocker, F. B., et. al. 1996. "Crystal Structures of a Family of New Copper(I) Cyanide Complexes of Thiourea and Substituted Thioureas", Inorg. Chem. 35 (1996), 45 – 3153.

Taylor, I. F.; Weininger, M. S. and Amma, E. L. 1974. "Preparation, Crystal Structure, and Bonding of The Dimer of Tris(thiourea)Copper(I)Tetrafluoroborate and Tris(*s*-dimethylthiourea)Copper(I) Tetrafluoroborate", Inorg. Chem. 13(12) (1974), 35 – 2842.

Valigore, D. and Ondrejovic, G. 1985. "Does copper(II) form dative  $\pi$ -bond with thiourea in thiourea copper(II) complexes? ", Proceedings of The Conference on Coordination Chemistry. 10th ed., 1985, 445 .

Vickie, M., et. al. 1984. "Hemocyanin Model : Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Binucleating Copper(II) system", J. Amer. Chem. Soc. 106 (1984), 65 – 4772.

Weininger, M. S.; Hunt, G. W. and Amma, E. L. 1972. "Crystal and Molecular Structure of Tris(ethylenethiourea)Copper(I)Sulphate and Tris(tetramethylthiourea)Copper(I) Tetrafluoroborate [Examples of Trigonal Planar Copper(I) Stereochemistry]", J. C. S., Chem. Com. (1972), 1140 – 1141.

Yamaguchi A., et. al., 1958. "Infrared Absorption Spectra of Inorganic Coordination Complexes. XIV. Infrared Studies of Some Metal Thiourea Complexes", J. Amer. Chem. Soc., 80(1958), 527 – 529.

Yagupsky G. and Levitus, R. 1965. "*N,N'*-Dicyclohexylthiourea and *N,N'*-Diphenylthiourea Complexes of Cobalt(II)", Inorg. Chem. 4(1965), 1589 – 1594

## ภาคผนวก

### ภาคผนวก ก

#### การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ทางรังสีเอกซ์ใช้ได้ทั้งทางด้าน คุณภาพวิเคราะห์ , ปริมาณวิเคราะห์ และการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้หลักการคาย การดูดกลืน และการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

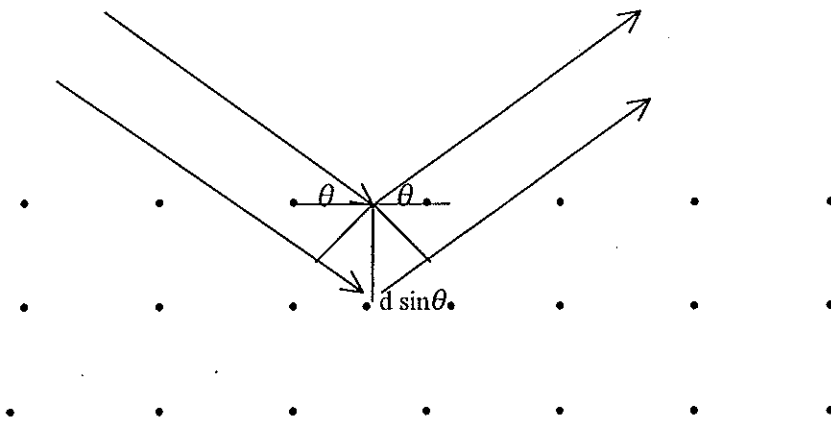
รังสีเอกซ์จัดเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า มีความยาวคลื่นสั้นในช่วง 0.1 – 100 อังสตรอม แต่ช่วงความยาวคลื่นที่นำมาใช้ในการหาโครงสร้างคือประมาณ 1 อังสตรอม หรือ  $10^8$  เซนติเมตร เนื่องจากเป็นความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับระยะระหว่างอะตอมภายในผลึก รังสีเอกซ์จัดเป็นรังสีที่มีความถี่สูง สามารถเจาะทะลุผ่านตัวกลางต่าง ๆ ได้ดี

#### การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

การเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น เมื่อรังสีเอกซ์ หรือคลื่นปะทะสิ่งกีดขวาง แล้วคลื่นหรือรังสีเอกซ์นั้นแยกเป็นกลุ่ม เนื่องจากเกิดการแทรกสอด (interference) รังสีเหล่านี้อาจจะเกิดการรวมกัน (constructive interference) หรือหักล้างกัน (destructive interference)

ปี 1912 แบริกต์ ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึกพบว่า ลักษณะของผลึกประกอบด้วยอะตอม หรือโมเลกุลของสารนั้นเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ มีลักษณะซ้ำ ๆ กัน ของหน่วยโครงสร้างที่เล็กที่สุด เรียกว่า เซลล์หน่วย (unit cell) ที่เรียงต่อกันไปในสามมิติ ในหนึ่งเซลล์หน่วยจะประกอบด้วยอะตอม อีออน หรือโมเลกุล อยู่ในตำแหน่งที่เฉพาะเจาะจง นอกจากนี้ผลึกยังสามารถพิจารณาได้ในลักษณะของอะตอมหรือโมเลกุลที่เรียงซ้อนกันเป็นชั้น ๆ หรือ ระนาบ ที่เรียกว่า lattice plane ระยะห่างระหว่าง lattice plane ของผลึกแต่ละชนิดจะมีค่าคงที่ ในผลึกหนึ่ง ๆ มีหลาย lattice plane ทิศทางต่าง ๆ กัน ขึ้นกับรูปทรงของเซลล์หน่วย เมื่อให้รังสีเอกซ์ที่มีความถี่เดียวตกกระทบผลึก จะถูกสะท้อน

ด้วยอะตอมใน lattice plane ถ้าความแตกต่างของทางเดินของรังสีเอกซ์ เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์แล้ว จะเกิดการแทรกสอดของคลื่นสองขบวนให้รังสีเอกซ์ที่เข้มขึ้น ในทางเรขาคณิตกล่าวได้ว่า เมื่อระยะทางระหว่าง lattice plane เป็น  $d$ , มุมที่รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น  $\lambda$  ทำกับ lattice plane เป็นมุม  $\theta$  แล้วจะทำให้ความแตกต่างของทางเดินของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจาก lattice plane มีค่าเท่ากับ  $2d\sin\theta$  ดังภาพประกอบ 42



ภาพประกอบ 42 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก

จากเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของคลื่นจะได้รังสีเอกซ์ที่เข้มขึ้นเมื่อ

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

โดยที่  $n$  เป็นจำนวนเต็ม สมการนี้เรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

โดยอาศัยกฎการเลี้ยวเบนของแสง นำมาประยุกต์กับรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากอะตอมใน lattice plane ของผลึกเป็นที่ยอมรับกันมานานแล้ว รังสีเอกซ์จึงถูกนำมาหา ลักษณะ การเรียงตัวของอะตอมในผลึก ด้วยวิธีต่าง ๆ กันทำให้ได้โครงสร้างของผลึกและระยะห่างระหว่างอะตอม ซึ่งวัด โดยทางอ้อมจากทิศทาง และความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบน

#### การเก็บรวบรวมข้อมูล (Data collection)

การเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบน (diffraction data) กระทำโดย 2 วิธีคือ วิธีฟิล์ม (film method) ซึ่งเป็นการถ่ายภาพเอกซเรย์โดยกล้องไวส์เซนเบอร์ก (Weissenberg camera) ภาพถ่ายที่ได้นี้จะทำให้ทราบข้อมูลการเลี้ยวเบนต่าง ๆ ของผลึก ซึ่งสามารถบอกได้ว่าผลึกที่ใช้ในการหาโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยวหรือไม่ พร้อมทั้งสามารถคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของเซลล์หน่วย ได้แก่ มุม  $\alpha, \beta, \gamma$  ความยาวแกน  $a, b, c$  ระบบผลึก (crystal system) และ หมู่ปริภูมิ (space group) ได้ จากนั้นเก็บรวบรวมข้อมูลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อย่างละเอียดด้วยเครื่อง ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์แบบ CAD4 หรือแบบ CCD (charge coupled device)

#### ระบบเอกซ์ทอล (Xtal System)

Xtal เป็นโปรแกรมที่นำมาใช้อย่างกว้างขวางในการคำนวณหาโครงสร้างของสารประกอบ ทั้งที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็กและขนาดใหญ่ โดยอาศัยข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ซึ่งเขียนขึ้นมาโดยความร่วมมือของนักวิทยาศาสตร์จากหลายสถาบัน ทั้งในประเทศออสเตรเลีย และสหรัฐอเมริกา เขียนขึ้นมาครั้งแรกในปี 1983 โดยใช้ preprocessor language ratmac เป็น source program และใช้ ratmac compiler RFPP เป็นตัวแปล (compiler) เป็นภาษาฟอร์แทรน 77 (Fortran 77) และได้รับการปรับปรุงเรื่อยมาจนถึงปัจจุบัน ในการศึกษาครั้งนี้ใช้ Xtal version 3.4 , 3.5 และ 3.6

## การศึกษาทางความร้อน (Thermal Analysis)

การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักของความร้อน (Thermal analysis) จะเป็นการวัดสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปของสารเมื่อให้พลังงานความร้อน ซึ่งอาจจะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงมวลของสารเทียบกับเวลา หรือ อุณหภูมิ, การวัดความแตกต่างของพลังงานความร้อนระหว่างสารตัวอย่างและสารอ้างอิงเทียบกับอุณหภูมิ เป็นต้น ผลของการพล็อตเรียกว่าเทอร์โมแกรม (thermogram) เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยความร้อนประกอบด้วย differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) ซึ่งเทคนิคเหล่านี้นำมาใช้ประโยชน์ในการศึกษาสมบัติของสารได้มากมาย

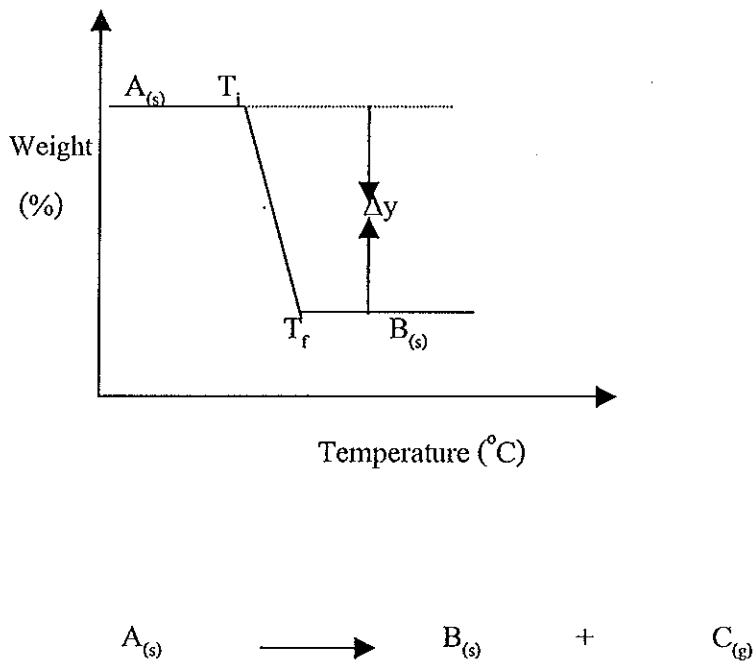
การเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ของสารเมื่อได้รับความร้อนดังแสดงในตาราง 24

ตาราง 24 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสาร

|                   |                   |                       |                      |
|-------------------|-------------------|-----------------------|----------------------|
| $A(s_1)$          | $\longrightarrow$ | $A(s_2)$              | phase transition     |
| $A(s_1)$          | $\longrightarrow$ | $A(l)$                | melting              |
| $A(s_1)$          | $\longrightarrow$ | $A(g)$                | sublimation          |
| $A(s_1)$          | $\longrightarrow$ | $B(s) + \text{gases}$ | } decomposition      |
| $A(s_1)$          | $\longrightarrow$ | gases                 |                      |
| $A(\text{glass})$ | $\longrightarrow$ | $A(\text{rubber})$    | glass transition     |
| $A(s) + B(g)$     | $\longrightarrow$ | $C(s)$                | oxidation tarnishing |
| $A(s) + B(g)$     | $\longrightarrow$ | gases                 | combustion           |
|                   |                   |                       | volatilization       |

### Thermogravimetric Analysis (TGA)

TGA เป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักความร้อน ใช้วัดน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับความร้อนเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น น้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปนี้อาจเกิดจาก ปฏิกิริยาการเผาไหม้ (combustion), ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation), การสลายตัวของสาร (decomposition), หรือเกิดจากการระเหิดของสาร (sublimation) เป็นต้น สารแต่ละชนิดจะมีเทอร์โมแกรม ที่แตกต่างกัน ซึ่งสารบางชนิดอาจมีการเปลี่ยนแปลงได้หลายขั้นตอน เนื่องจากมีสารอื่นเจือปนอยู่ หรือเป็นคุณสมบัติเฉพาะของสารนั้น



ภาพประกอบ 43 เทอร์โมแกรมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขั้นตอนเดียว

- โดย  $\Delta y$  = น้ำหนักที่สูญหายไป (% weight loss)  
 $T_i$  = อุณหภูมิเริ่มต้น (initial temperature)  
 $T_f$  = อุณหภูมิสุดท้าย (final temperature)



ดังนั้นจากเทอร์โมแกรม ก็สามารถคำนวณหาผลมวลโมเลกุลของสารที่สูญหายไปได้จากสูตร

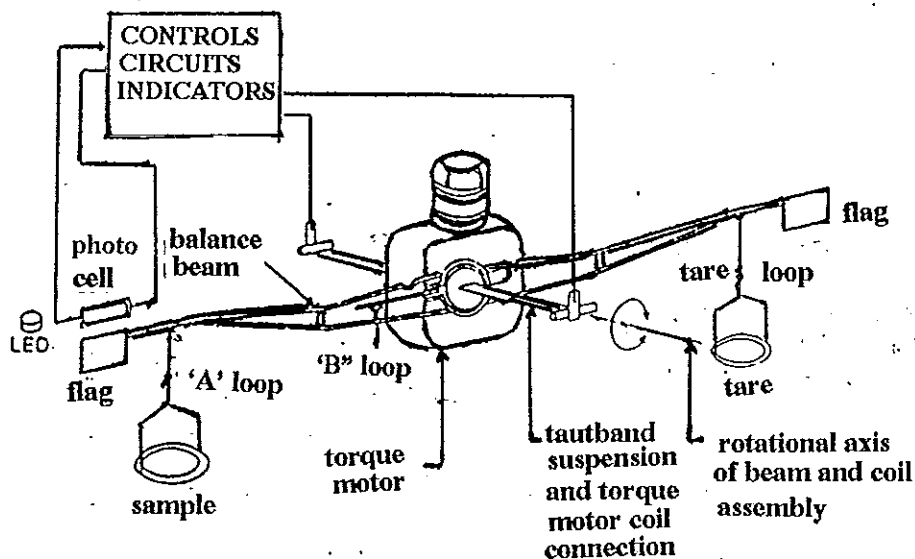
$$\text{มวลโมเลกุลของสารตัวอย่างที่สูญหายไป} = \frac{\% \text{ weight loss}}{100} \times \text{มวลโมเลกุลของสารตัวอย่าง}$$

นั่นคือ จากเทอร์โมแกรม ทำให้เราทราบปฏิกิริยาการสลายตัวของสาร องค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีอยู่ในสารหรือสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในสารนั้น ความสามารถทนทานต่อความร้อน เป็นต้น จะเห็นว่าเทคนิค TGA สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ

เครื่อง TGA ประกอบด้วยส่วนสำคัญ ดังนี้

#### 1. Balance system

Balance system จัดว่าเป็นส่วนสำคัญที่สุดของเครื่อง TGA ระบบการชั่งในเครื่อง TGA โดยทั่วไปนิยมใช้แบบ null point balance ดังแสดงในภาพประกอบ 44



ภาพประกอบ 44 microbalance ระบบ null-mechanism

ส่วนของ balance beam ทำด้วย quartz อยู่ในตำแหน่งที่เป็นแนวนอน โดยปลายข้างหนึ่งของ balance beam จะมี sample pan แขนงอยู่ และอีกปลายหนึ่งจะมีลำแสงจากหลอดไฟที่มีความเข้มแสงคงที่ตกกระทบผ่านไปยัง slit ลำแสงจะถูกโฟกัสไปยัง photodiode 2 อัน เมื่อ balance beam อยู่ในตำแหน่งที่สมดุล ลำแสงที่ตกกระทบ photodiode ทั้งสองเท่ากัน แต่ถ้า balance beam อยู่ในตำแหน่งที่ไม่สมดุลกันอันเนื่องมาจากน้ำหนักของสารหายไปหรือเพิ่มขึ้นก็ตาม มีผลให้ลำแสงที่ตกกระทบ photodiode ทั้งสองไม่เท่ากัน โดย photodiode อันหนึ่งจะมีแสงตกกระทบมากกว่า ปริมาณแสงที่เพิ่มขึ้นจะถูกแปลงออกมาในรูปของค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าตามลำดับ ผ่านเข้าเครื่องขยาย (amplifier) กระแสจะไหลผ่านเข้าไปใน tautband meter จะทำให้เกิดแรงดันให้ balance beam กลับคืนสู่สภาพสมดุล (restoring current) โดยกระแสที่ทำให้เกิดแรงดันกลับนี้ จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักของสารที่หายไปหรือเพิ่มขึ้น และจะแสดงผลออกมาในรูปของน้ำหนักหรือร้อยละของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของสารตัวอย่าง

## 2. Furnace system

furnace system เป็นระบบที่ให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง โดยอาศัยหลอด platinum เป็นตัวให้ความร้อน ซึ่งใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง  $1200^{\circ}\text{C}$  อัตราการให้ความร้อน (heating rate) จะถูกควบคุมโดยส่วน temperature programming

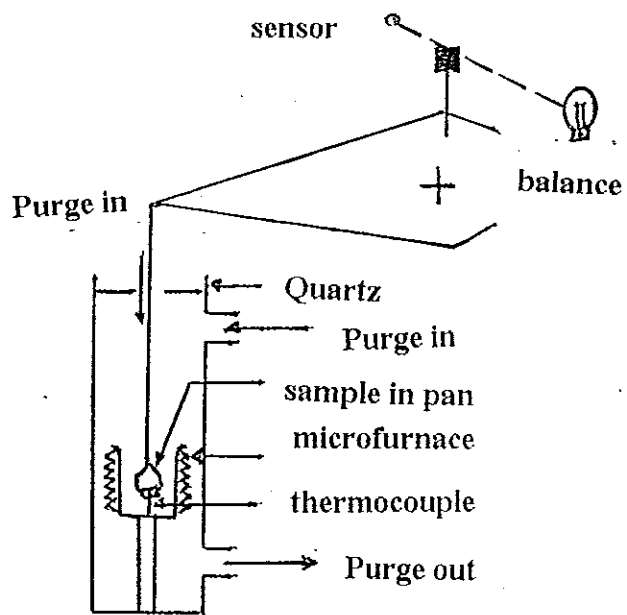
## 3. Thermocouple

เป็นเครื่องตรวจวัดความร้อนในเครื่อง TGA sample thermocouple ทำด้วยหลอด chromel-alumel อยู่ใกล้กับสารตัวอย่าง จะวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่างขณะได้รับความร้อนและปรากฏผลที่ recorder หรือค่าอุณหภูมิที่อยู่บนแกน x ของ thermogram

## 4. Sample pan

เป็นภาชนะสำหรับใส่สารตัวอย่างทำด้วย aluminium หรือ platinum

## TGA 7



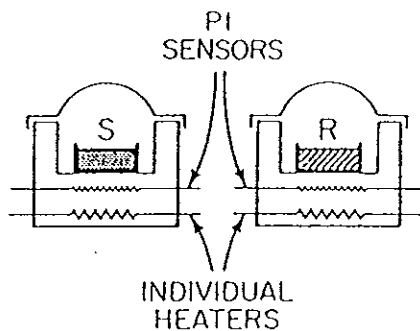
ภาพประกอบ 45 แผนภาพแสดงส่วนของ sample pan , microbalance , thermocouple

### Differential Scanning Calorimetry (DSC)

เป็นเทคนิคที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อที่จะวัดพลังงาน (enthalpy) ของการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง เช่น การหลอมเหลว (fusion), การเกิดผลึก (crystallization), การเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transition) เป็นต้น

### หลักการ

หลักการของ DSC นั้น sample และ reference จะถูกนำมาบรรจุไว้ใน pan ซึ่งส่วนใหญ่จะทำด้วยอลูมิเนียมเนื่องจากสามารถใช้กับตัวอย่างที่ต้องการจะวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง ( $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ได้ หลังจากบรรจุสารตัวอย่างใน pan แล้วทำการปิดฝาภายใต้ความดันประมาณ 2-3 บรรยากาศ หลังจากนั้นทั้ง sample และ reference จะถูกนำมาวางไว้ใน microfurnace ซึ่งภายในจะมีแหล่งให้ความร้อน (heater) และตัวตรวจวัดอุณหภูมิ (thermocouple) ติดตั้งอยู่ด้านล่างของ sample และ reference ดังแสดงในภาพประกอบ 46

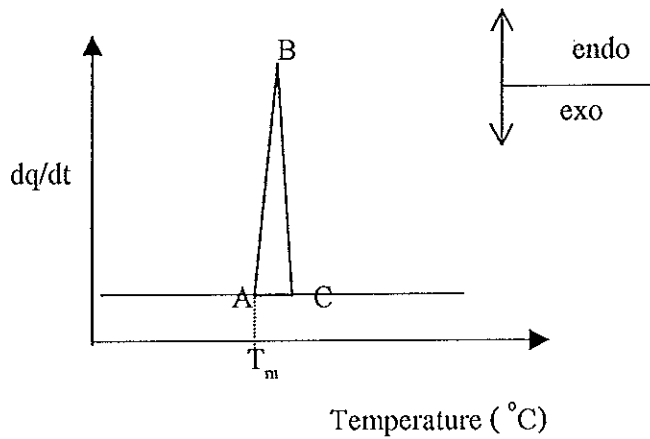


ภาพประกอบ 46 power -- compensating DSC ( S = sample ; R = reference )

โดยอุณหภูมิของ sample และ reference จะเท่ากัน ( $\Delta T = T_s - T_r = 0$ ) เมื่อให้ความร้อนเข้าไปสารตัวอย่างจะมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่าง ๆ จะทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่าง sample และ reference ( $T_s - T_r \neq 0$ ) ในกรณีที่การเปลี่ยนแปลงเป็นแบบคายพลังงาน (exothermic) sample จะปล่อยพลังงานออกมาทำให้ sample microfurnace มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นจะมีสัญญาณไฟฟ้า ส่งสัญญาณให้ heater เพิ่มอุณหภูมิให้กับ reference เพื่อที่จะทำให้  $T_s - T_r = 0$  ขณะเดียวกันก็มีการเปลี่ยนสัญญาณไฟฟ้านี้ให้เป็นพลังงานความร้อน (enthalpy) ซึ่งมีปริมาณเท่ากับพลังงานที่ sample คายออกมา ในทางตรงข้าม ถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดพลังงาน (endothermic) sample จะดูดกลืนพลังงานไว้

ทำให้อุณหภูมิใน sample microfurnace ลดลง ก็จะมีการส่งสัญญาณให้เพิ่มอุณหภูมิกับ sample เพื่อที่จะทำให้  $T_s - T_r = 0$

การแสดงผลการเปลี่ยนแปลงของ DSC จะเป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ดังแสดงในภาพประกอบ 47



ภาพประกอบ 47 DSC curve

จาก DSC curve ในภาพประกอบ 47

$T_m$  = melting point

พื้นที่ใต้ curve ABC = enthalpy of fusion;  $\Delta H_f$

## ภาคผนวก ข

สูตรการคำนวณปริมาตร (V) ของหน่วยเซลล์ผลึกในระบบไตรคลินิก

$$V = abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) + 2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)$$

สูตรการคำนวณหาจำนวน formular unit (Z) ในหน่วยเซลล์

$$Z = D \times V \times N / FW$$

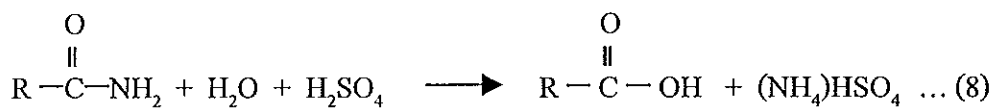
|       |    |   |   |
|-------|----|---|---|
| เมื่อ | D  | = | ความหนาแน่นของผลึก ( $\text{g/cm}^3$ )    |
|       | V  | = | ปริมาตรของหน่วยเซลล์ ( $\text{\AA}^3$ )   |
|       | N  | = | Avogadro number ( $6.02 \times 10^{23}$ ) |
|       | FW | = | formular weight                           |

## ภาคผนวก ก

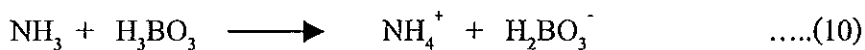
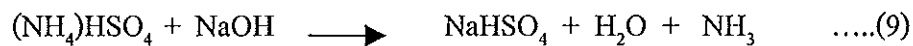
## การหาปริมาณไนโตรเจน

การวิเคราะห์ไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl ประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ ๆ 3 ขั้นตอนคือ

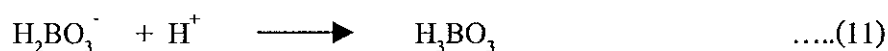
1. การย่อย (digestion) เป็นการเปลี่ยนไนโตรเจนในรูป organic เป็นเกลือแอมโมเนีย ดังสมการที่ 8



2. การกลั่น (distillation) เป็นการเปลี่ยนเกลือแอมโมเนียให้เป็นแก๊ส  $\text{NH}_3$  โดยทำปฏิกิริยากับด่าง และใช้สารละลายกรด  $\text{H}_3\text{BO}_3$  เป็นตัวจับแก๊ส  $\text{NH}_3$  ดังแสดงในสมการที่ 9 และสมการที่ 10



3. การไทเทรต (titration) เพื่อหาปริมาณ  $\text{NH}_3$  ด้วยสารละลายมาตรฐานกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  โดย indicator ที่ใช้เป็น mixed indicator ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามสมการที่ 11



การคำนวณ

เนื่องจากในการไทเทรตเมื่อถึงจุดยุติ มิลลิกรัมสมมูลของกรด  $H_2SO_4$  เท่ากับมิลลิกรัมสมมูลของไนโตรเจนในสารละลาย  $H_3BO_3$

ให้

- N = ความเข้มข้นเป็นนอร์มอลของสารละลายมาตรฐานกรด  $H_2SO_4$   
 V = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานกรด  $H_2SO_4$  ที่ใช้ในการไทเทรต ตัวอย่างเมื่อลบบอกจากปริมาตรกรดที่ใช้ในการไทเทรต blank แล้ว (มิลลิลิตร)  
 W = น้ำหนักของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ (มิลลิกรัม)

ดังนั้น

|  |   |                                     |                |
|--|---|-------------------------------------|----------------|
| ไนโตรเจนในสารละลาย                     | = | $N \times V$                        | มิลลิกรัมสมมูล |
| ไนโตรเจน 1 มิลลิกรัมสมมูล              | = | 14                                  | มิลลิกรัม      |
| ไนโตรเจน $N \times V$ มิลลิกรัมสมมูล   | = | $14 \times N \times V$              | มิลลิกรัม      |
| สารตัวอย่างหนัก W มิลลิกรัม มีไนโตรเจน |   | $14 \times N \times V$              | มิลลิกรัม      |
| " 100 "                                |   | $14 \times N \times V \times 100/W$ | มิลลิกรัม      |

การหาปริมาณซัลเฟอร์ และ คอปเปอร์

หลังจากย่อยสารตัวอย่างแล้ว เจือจางสารละลายในปริมาตรที่เหมาะสม นำไปหาปริมาณ คอปเปอร์ โดยวิธี AAS และหาปริมาณซัลเฟอร์ โดยวิธีวัดความขุ่น เปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของ คอปเปอร์ และ ซัลเฟอร์ จากกราฟมาตรฐานของแต่ละธาตุ คำนวณเปอร์เซ็นต์จากสูตร

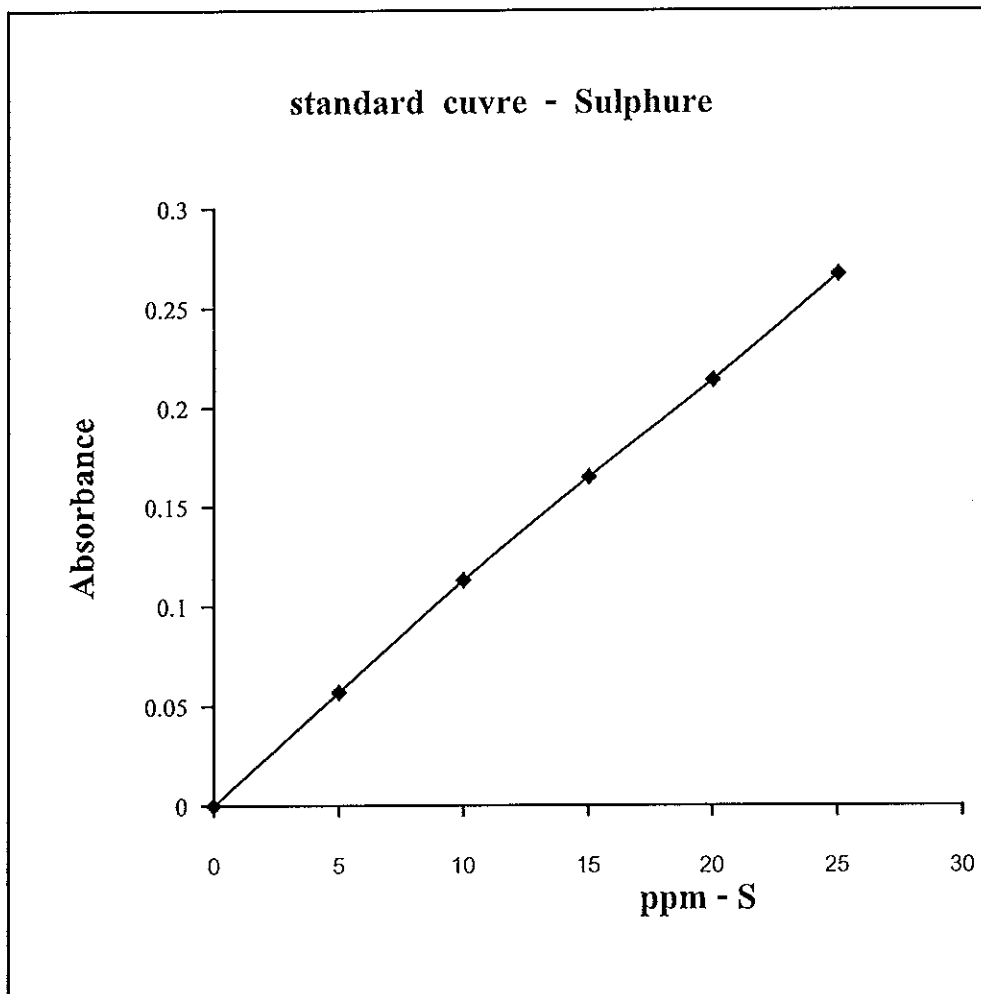
$$\% \text{Cu หรือ } \% \text{S} = (X - B) \times V \times 100/1000 \times W$$



เมื่อ

- X = ความเข้มข้นของ S ในตัวอย่างเมื่อเทียบกับกราฟ  
มาตรฐาน (มิลลิกรัม/ลิตร)
- B = ความเข้มข้นของ S ใน blank
- V = ปริมาตรของตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางแล้วหลังจาก  
ย่อย (มิลลิลิตร)
- W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (มิลลิกรัม)

|                              |   |       |       |       |       |       |
|------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| ความเข้มข้นของซัลเฟอร์ (ppm) | 0 | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    |
| Absorbance (620 nm)          | 0 | 0.057 | 0.113 | 0.165 | 0.214 | 0.267 |



ภาพประกอบ 48 ตัวอย่างกราฟมาตรฐานการหาปริมาณซัลเฟอร์ โดยวิธีวัดความขุ่น

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวลม้าย สิงห์โกมล

วัน เดือน ปีเกิด 16 ธันวาคม 2505

## การศึกษา

วุฒิ การศึกษามัธยมศึกษา (เคมี)

ชื่อสถาบัน มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สงขลา

ปีที่สำเร็จการศึกษา 2528

## ตำแหน่งและสถานที่ทำงาน

อาจารย์ 2 ระดับ 6

โรงเรียนหาดใหญ่วิทยาลัยสมบูรณกุลกันยา

อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา