

### บทที่ 3

#### ผลและวิจารณ์การทดลอง

##### 3.1 การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

การศึกษาครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ดังนั้นผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนจะต้องเป็นผลึกเดี่ยว สังเคราะห์โดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างเกลือของคอปเปอร์(I) เฮไลด์ ( $CuX$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) กับลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรีย (etu) และไตรฟีนิลฟอสฟีน ( $PPh_3$ ) โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสาม แสดงในตารางที่ 3.1 ส่วนสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการละลายในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน

โลหะ	ลิแกนด์	สัดส่วน โมล	ตัวทำละลาย (ml)	อุณหภูมิ ( $^{\circ}C$ )	สารประกอบ (สูตรเอมพิริคัล)
CuCl	etu + $PPh_3$	1:1:1	EtOH:Ethyl acetate (20:20)	75	$[Cu(PPh_3)_2(etu)Cl]$
CuBr	etu + $PPh_3$	1:1.5:1.5	EtOH (30)	75	$[Cu(PPh_3)_2(etu)Br]$
CuI	etu + $PPh_3$	1:2:2.5	$CH_3CN$ (30)	75	$[Cu(PPh_3)_2(etu)I]$

ตารางที่ 3.2 สมบัติทางกายภาพของลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	ลักษณะผลึก	จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}C$ )
etu	ผงสีขาว เนื้อละเอียด	198-200
$PPh_3$	เกร็ดสีขาววาว	79-81
$[Cu(PPh_3)_2(etu)Cl]$	รูปเหลี่ยม ไม่มีสี	184-186
$[Cu(PPh_3)_2(etu)Br]$	รูปเหลี่ยม ไม่มีสี	179-181
$[Cu(PPh_3)_2(etu)I]$	รูปเหลี่ยม ไม่มีสี	205-207

ตารางที่ 3.3 แสดงความสามารถในการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง

สารประกอบ ตัวทำละลาย	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Cl]	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Br]	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)I]
H <sub>2</sub> O	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CH <sub>3</sub> OH	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CH <sub>3</sub> CN	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CHCl <sub>3</sub>	ละลาย	ละลาย	ละลาย
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ละลาย	ละลาย	ละลาย
n-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
DMSO	ละลาย	ละลาย	ละลาย

### 3.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

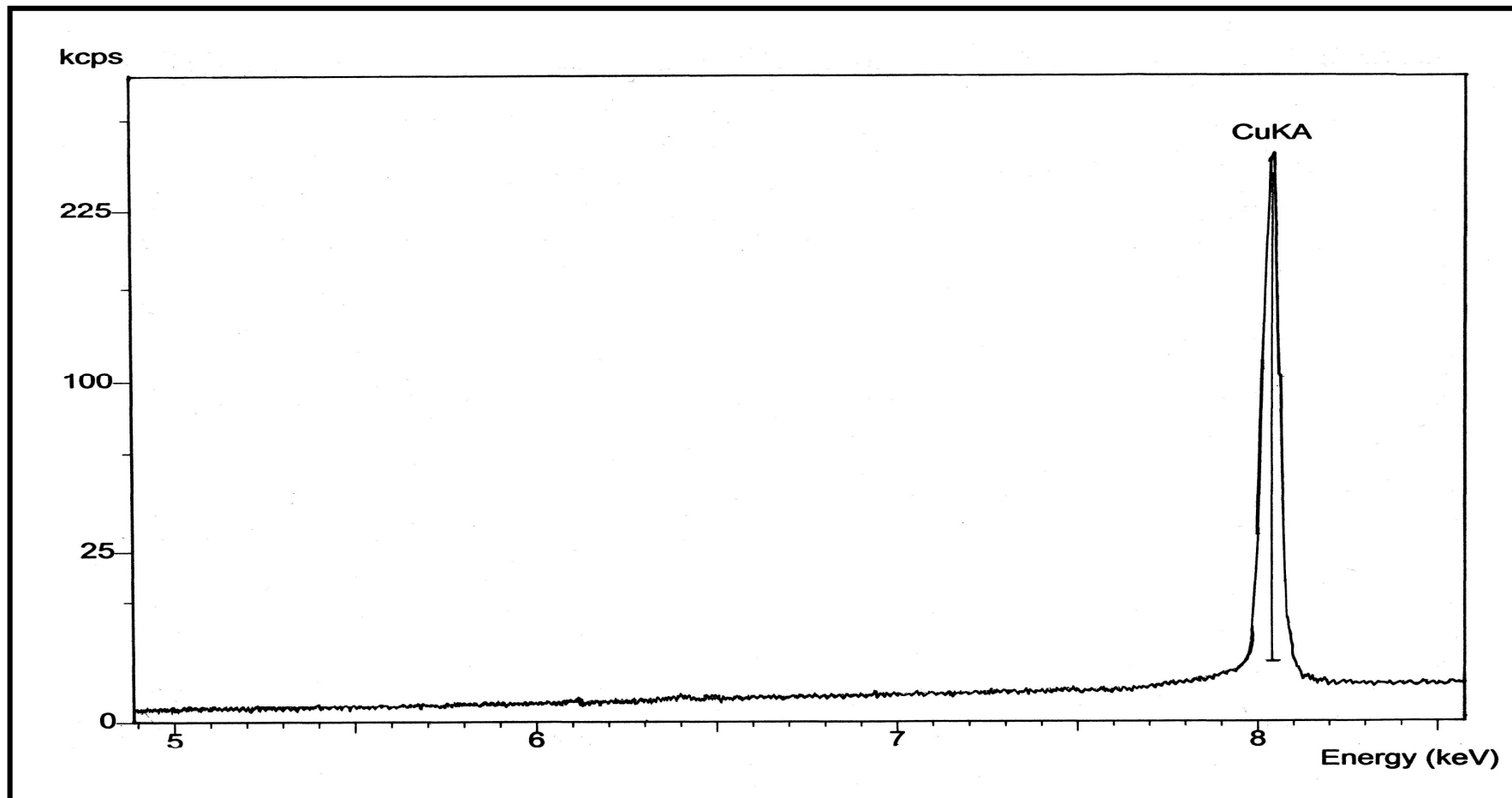
จากการหาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ พบว่าผลที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการคำนวณจากสูตรโมเลกุล ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน (สูตรทางเคมี)		ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ (%)			
		C	H	N	S
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Cl]	คำนวณ	64.54	5.01	3.86	4.42
	ทดลอง	64.10	4.92	3.64	4.18
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Br]	คำนวณ	60.81	4.72	3.64	4.16
	ทดลอง	60.55	4.69	3.48	4.44
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)I]	คำนวณ	57.32	4.45	3.43	3.92
	ทดลอง	57.28	4.35	3.11	4.07

### 3.3 การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF

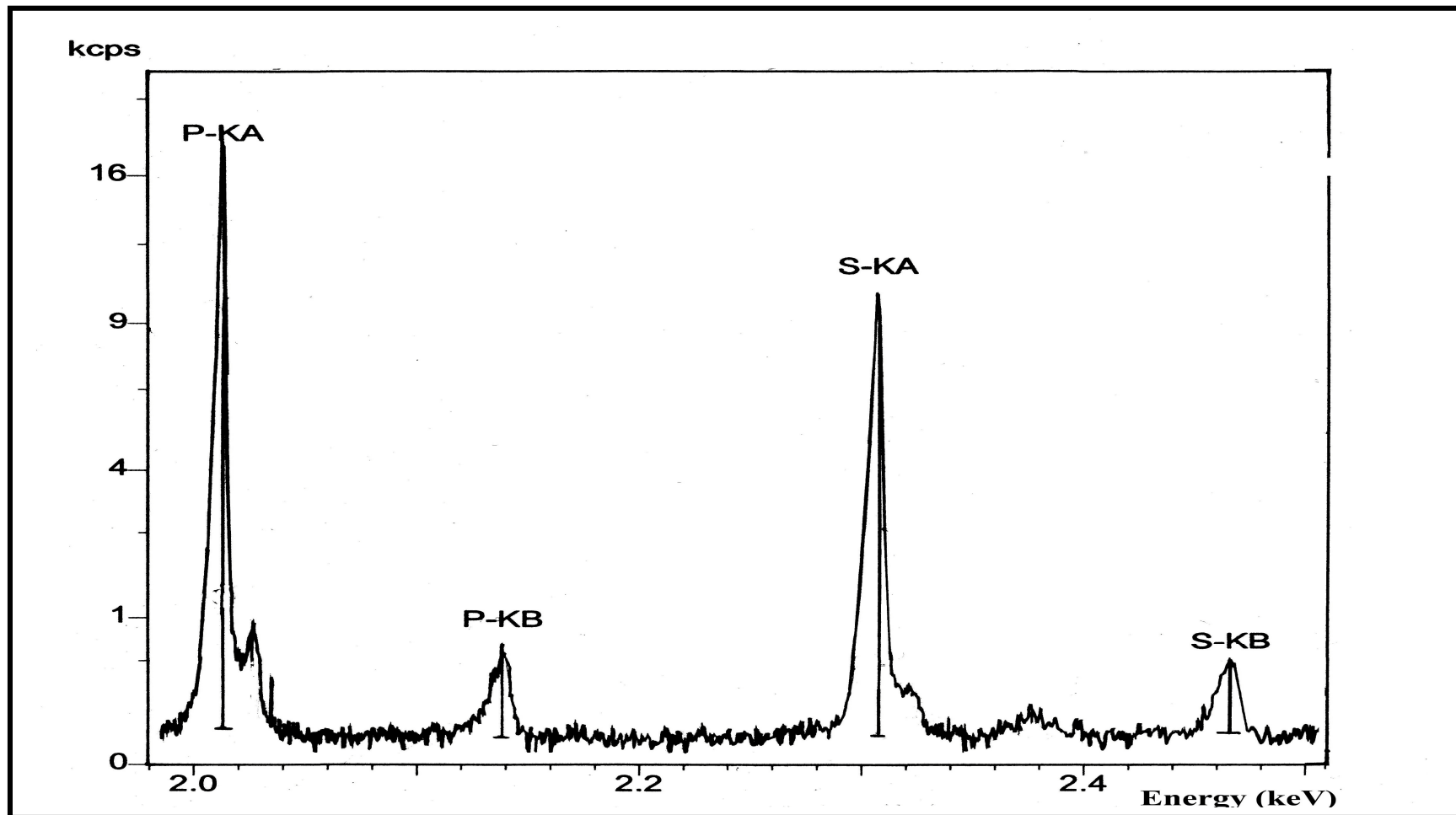
XRF สเปกตรัมของธาตุต่างๆในสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 3.1 - 3.9



รูปที่ 3.1 XRF สเปกตรัมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$

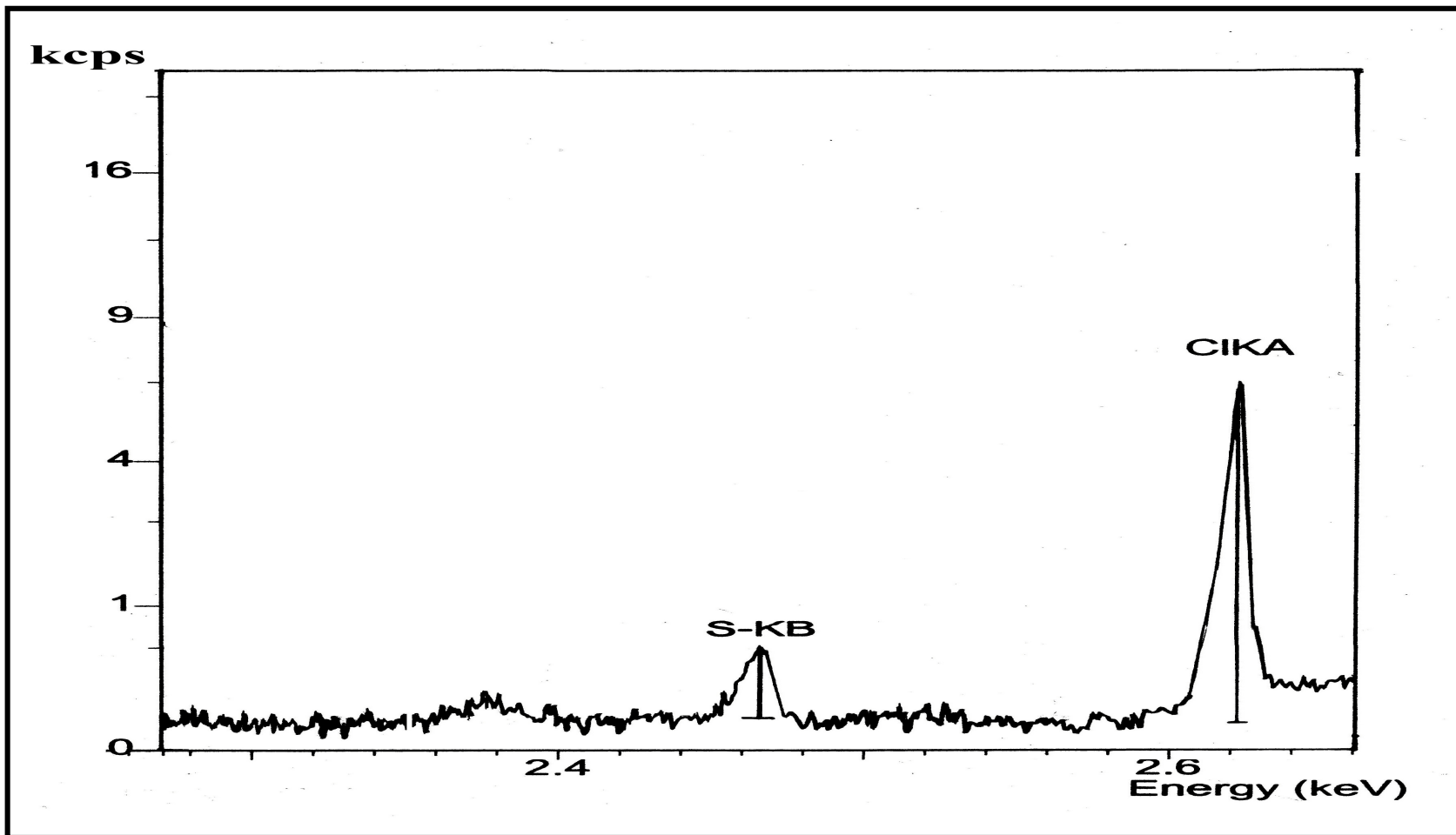


รูป

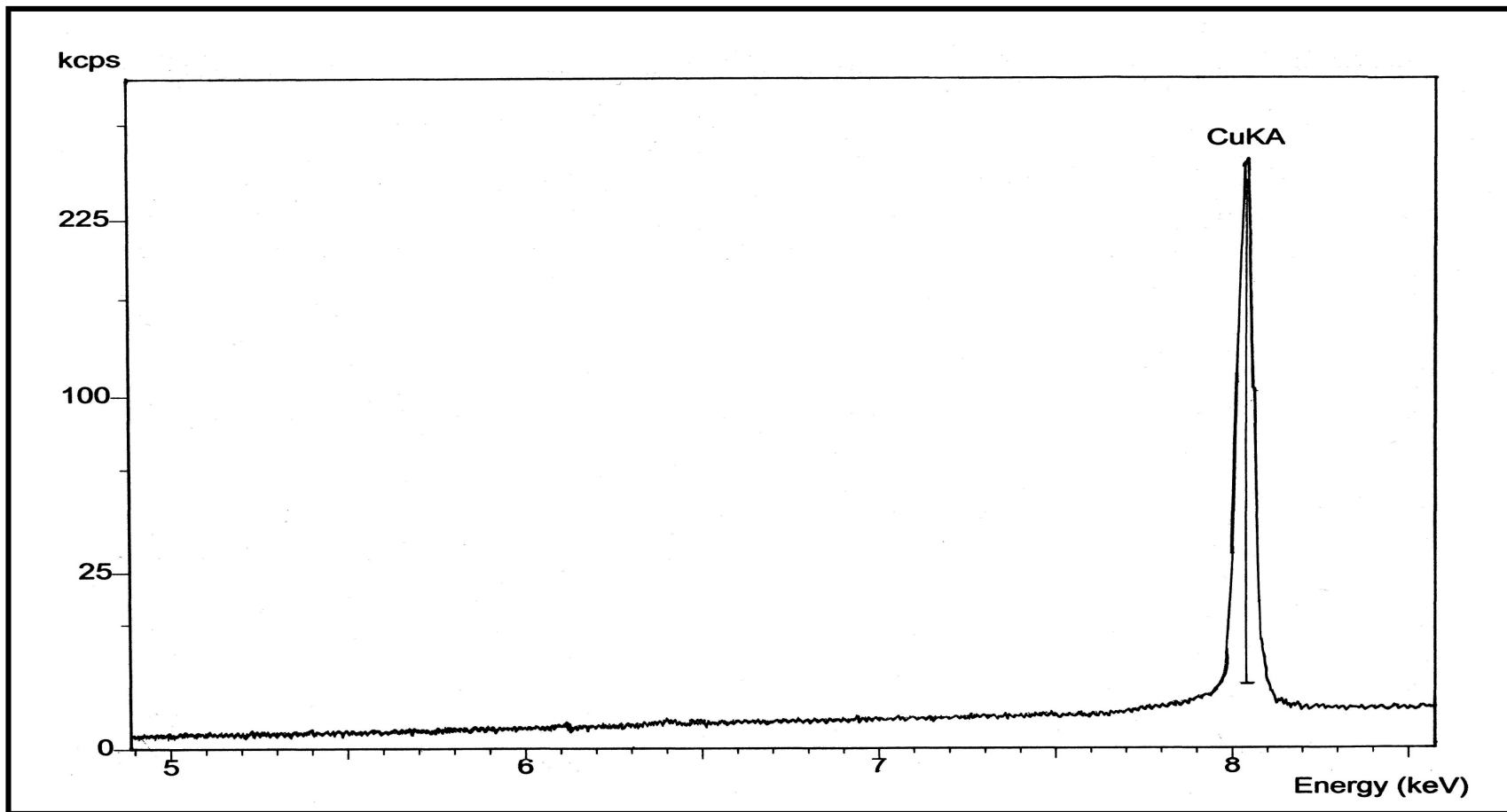


๗๕

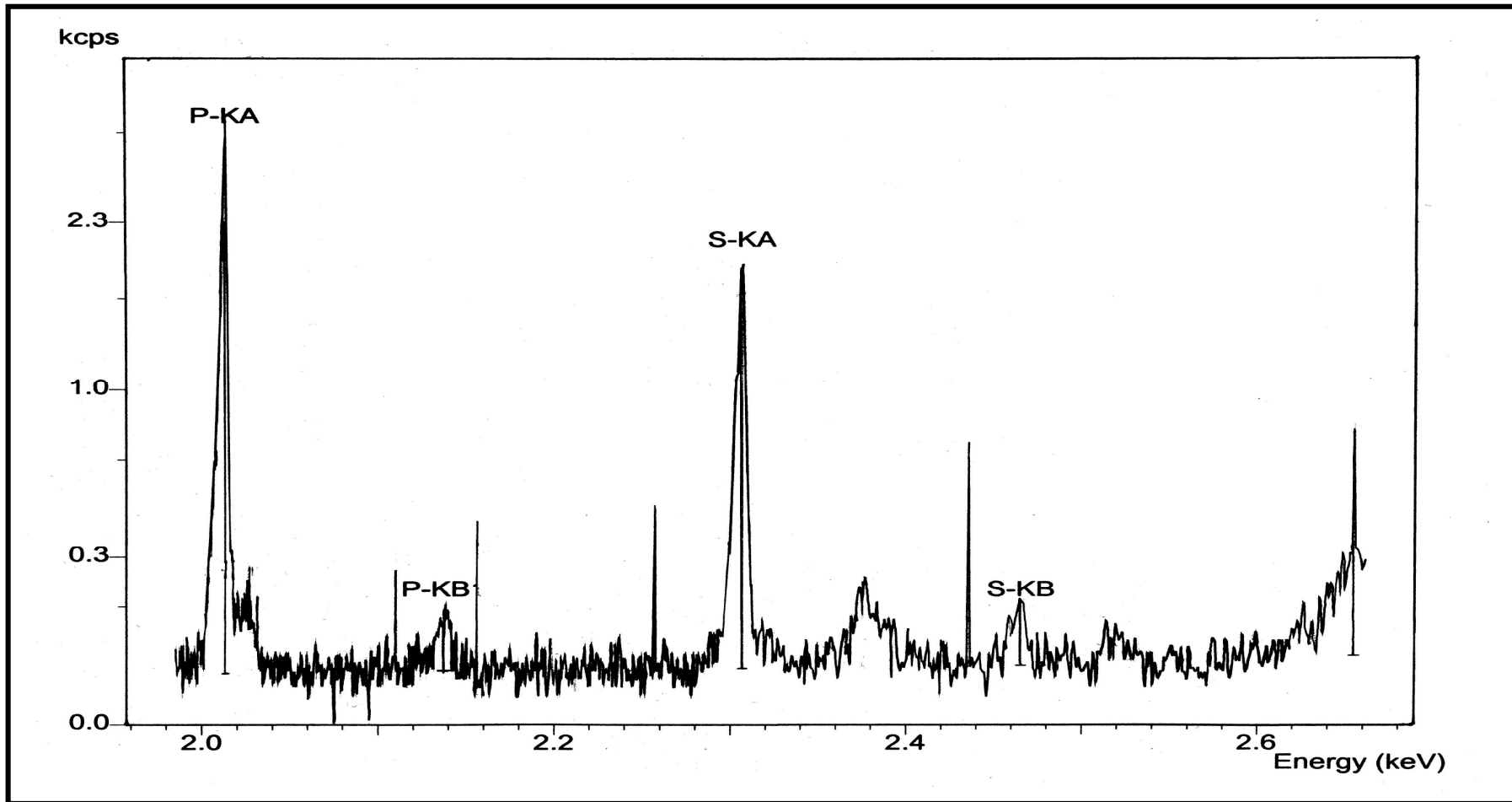
มาของฟอสฟอรัสและซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$



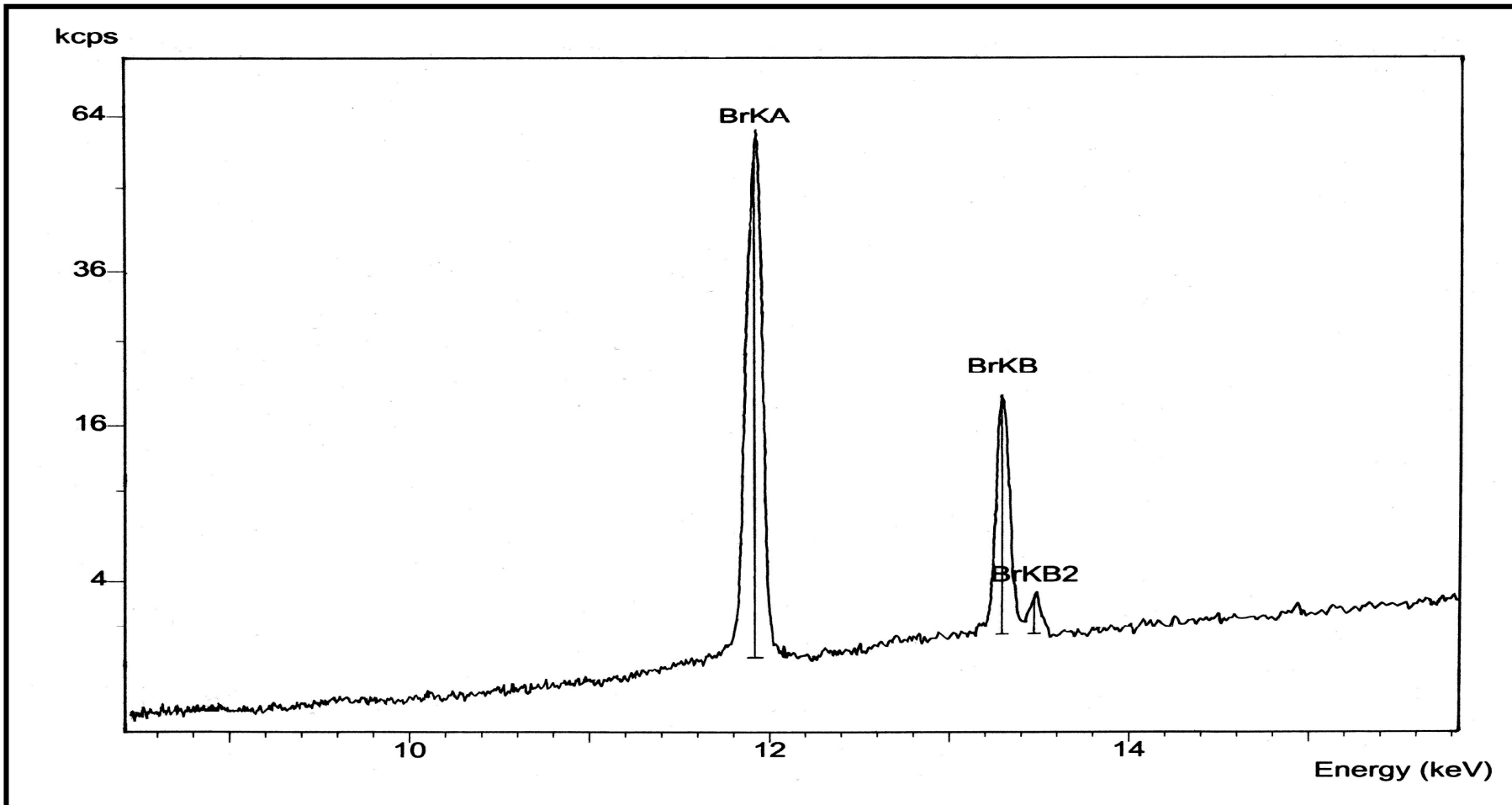
รูปที่ 3.3 XRF สเปกตรัมของคลอรีนในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$



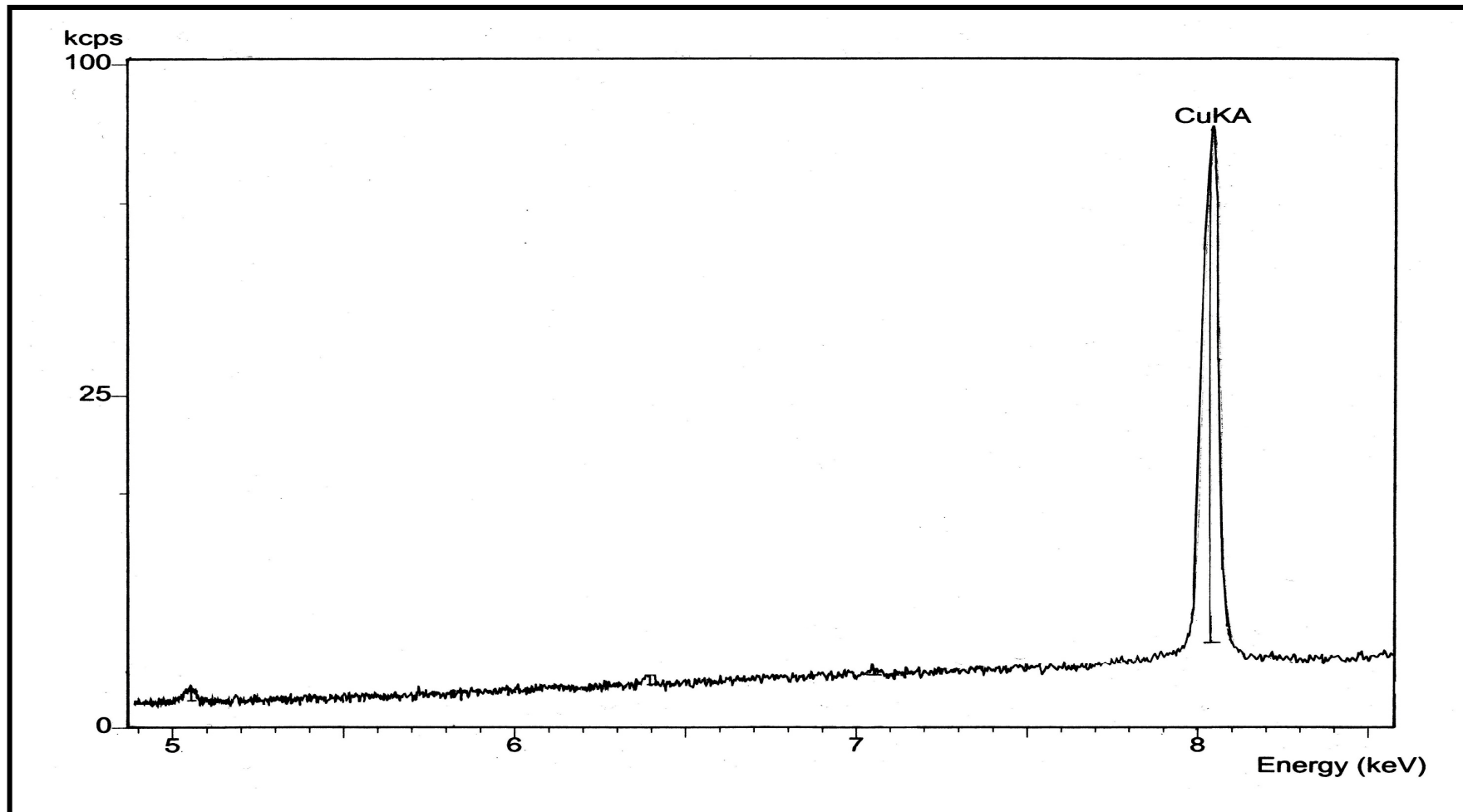
รูปที่ 3.4 XRF สเปกตรัมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$



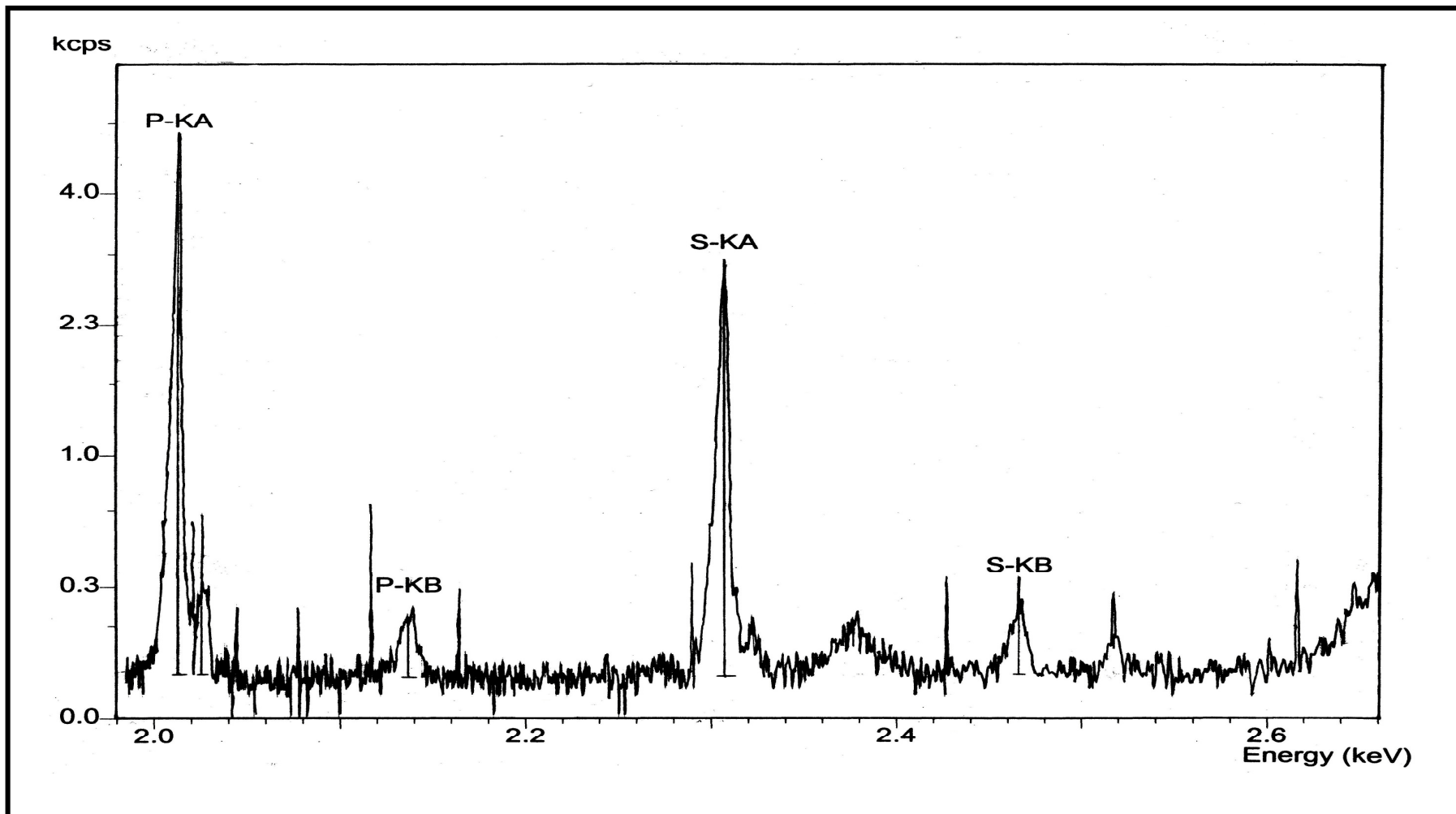
รูปที่ 3.5 XRF สเปกตรัมของฟอสฟอรัสและซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$



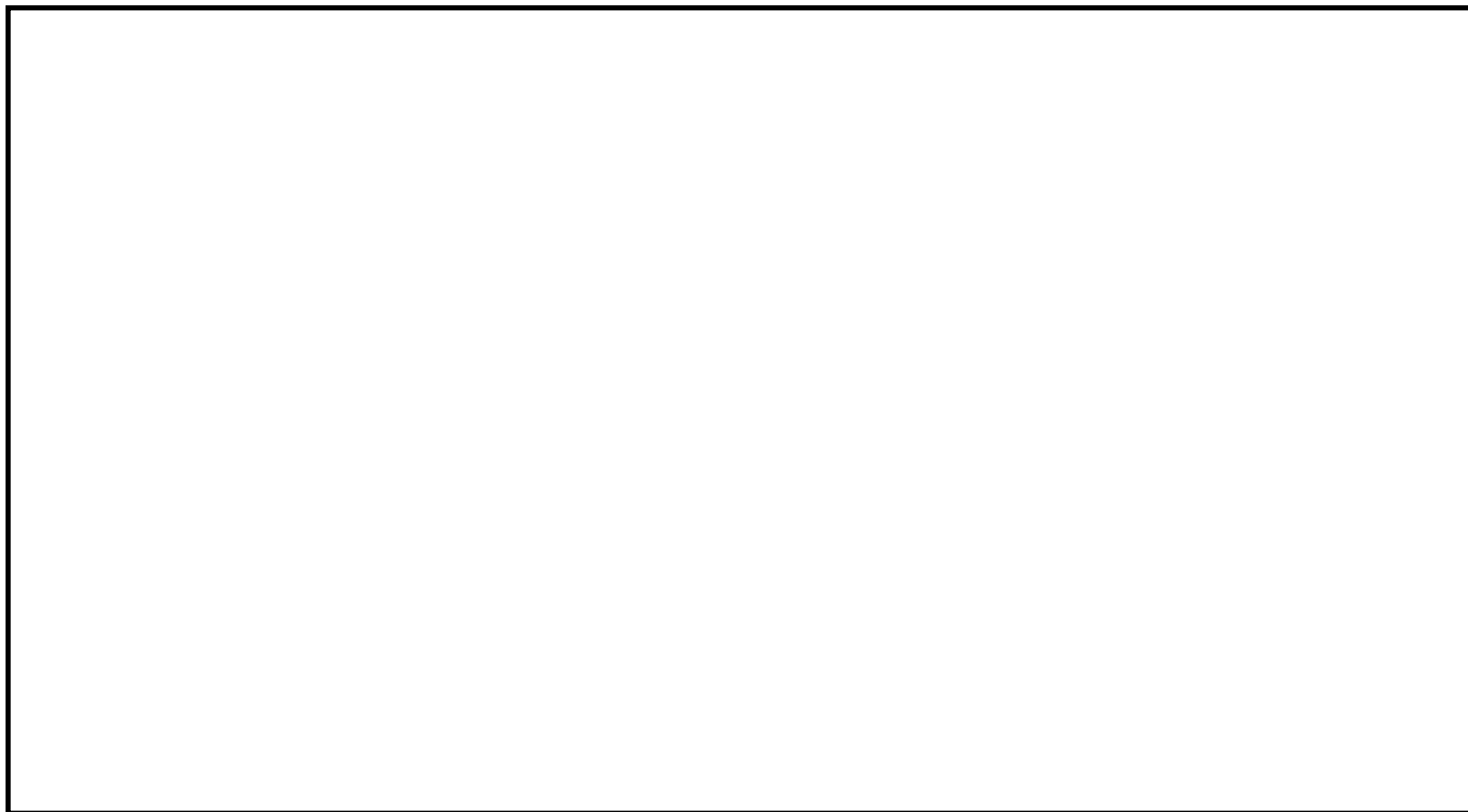
รูปที่ 3.6 XRF สเปกตรัมของโบรมีนในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$



รูปที่ 3.7 XRF สเปกตรัมของคอปเปอร์ไอโอดีนสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$



รูปที่ 3.8 XRF สเปกตรัมของฟอสฟอรัสและซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$





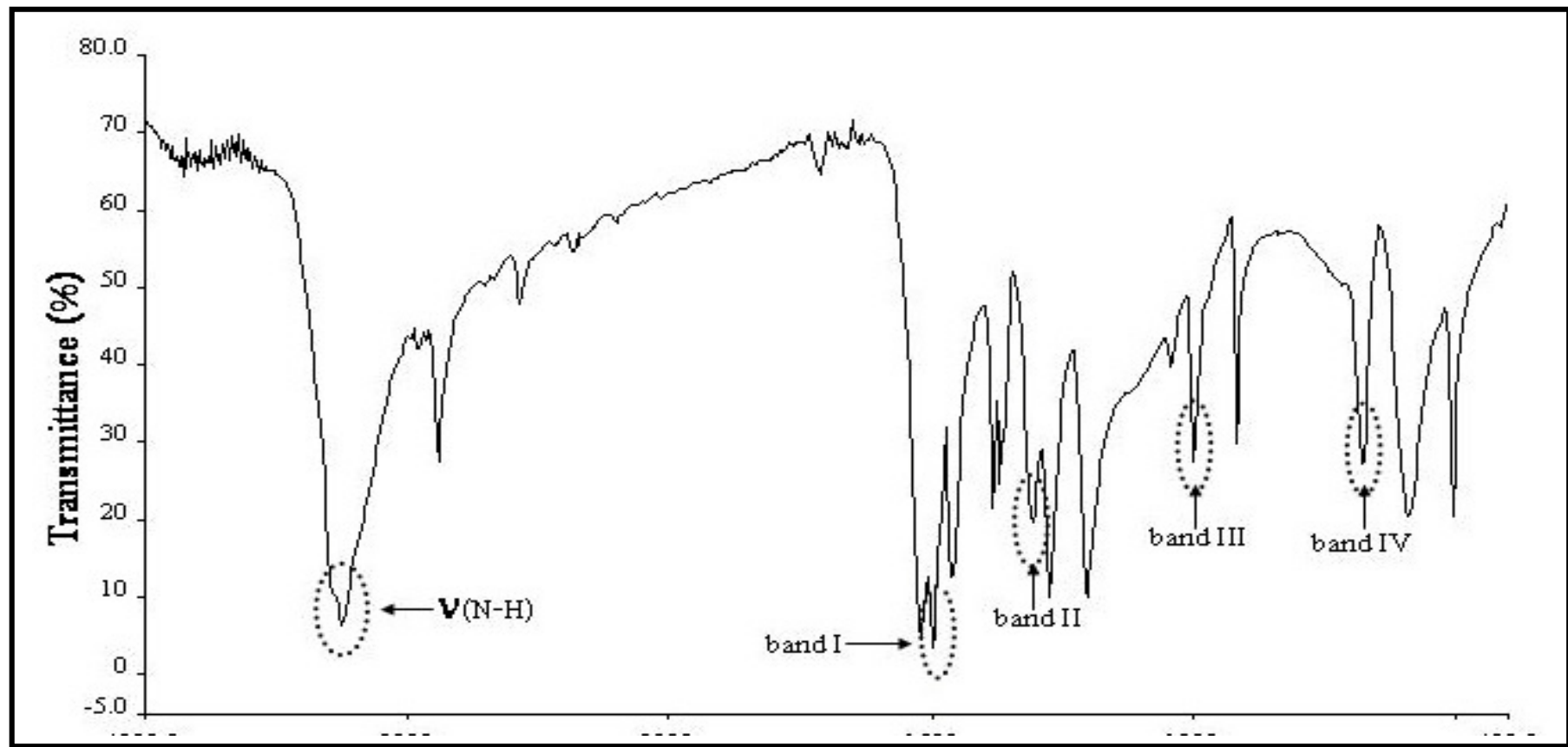
รูปที่ 3.9 XRF สเปกตรัมของไอโอดีนในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$

เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อน โดยอาศัยหลักการที่ว่าเมื่อกระตุ้นสารตัวอย่าง (sample excitation) โดยการปล่อยอนุภาคหรือโฟตอนที่มีพลังงานสูง ซึ่งอาจเป็นอิเล็กตรอน รังสีเอกซ์ หรือรังสีแกมมาจากแหล่งอื่นไปกระทบกับอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุในสารตัวอย่าง เกิดการถ่ายทอดพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงมากพอที่จะหลุดออกเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้เกิดที่ว่าง อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นสูงกว่าก็ตกลงมาแทนที่ และคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (สัมพันธ์, 2535) โดยธาตุที่ต้องการวิเคราะห์หาประกอบไปด้วย คอปเปอร์ (Cu) ซัลเฟอร์ (S) ฟอสฟอรัส (P) คลอรีน (Cl) โบรมีน (Br) และไอโอดีน (I)

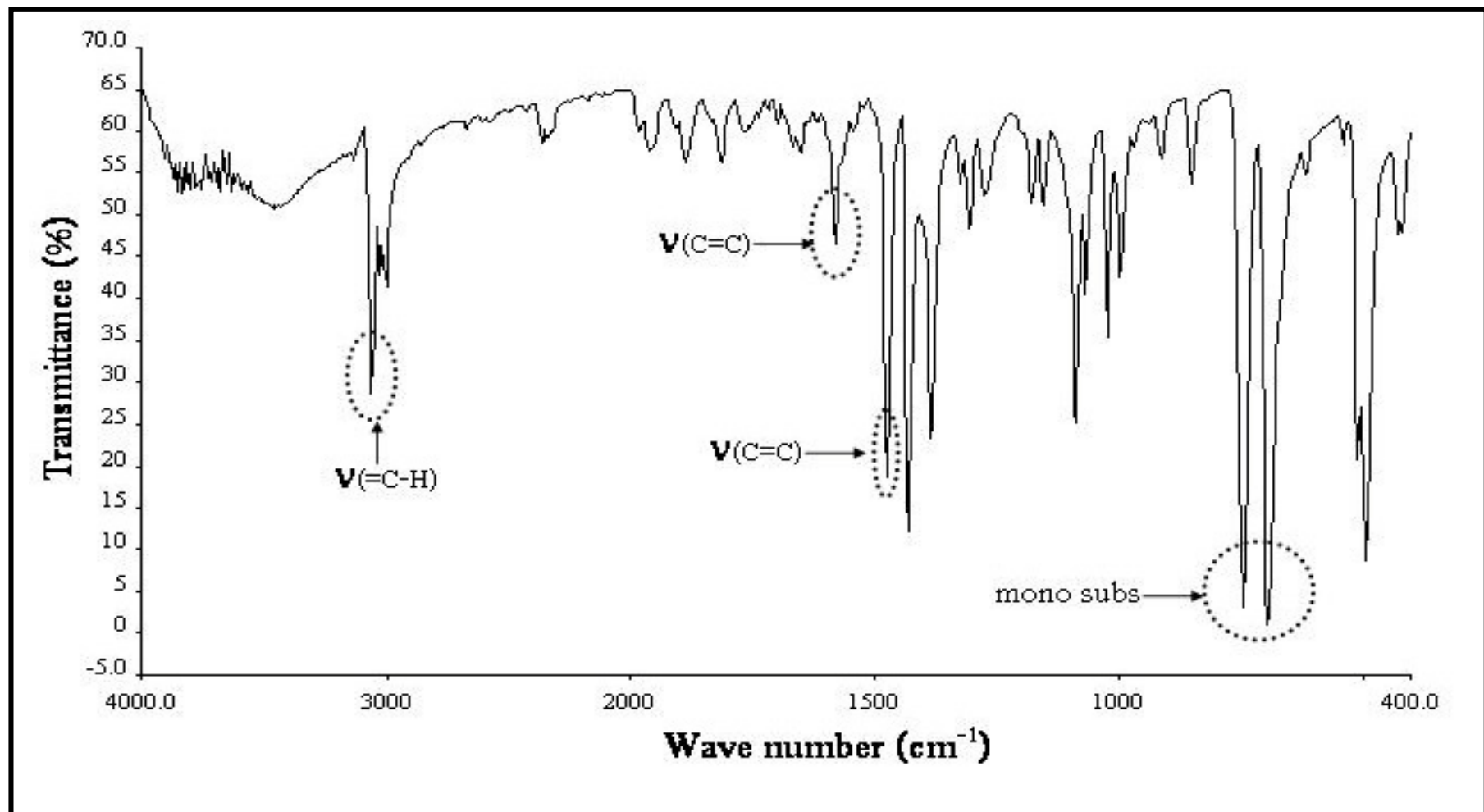
จาก XRF สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการทดลองดังรูปที่ 3.1-3.9 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$   $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  และ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  จะให้แถบพลังงานที่ 2.01, 2.31 และ 8.04 keV ซึ่งมีค่าตรงกับ  $K_{\alpha}$  ของธาตุฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และ คอปเปอร์ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า XRF สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$   $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  และ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  ให้แถบพลังงานที่ 2.63, 11.92 และ 28.54 keV ซึ่งมีค่าตรงกับ  $K_{\alpha}$  ของธาตุคลอรีน โบรมีน และไอโอดีนตามลำดับ ซึ่งจากผลที่ได้สามารถยืนยันได้ว่าในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มีธาตุเหล่านี้จริงๆ

### 3.4 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR

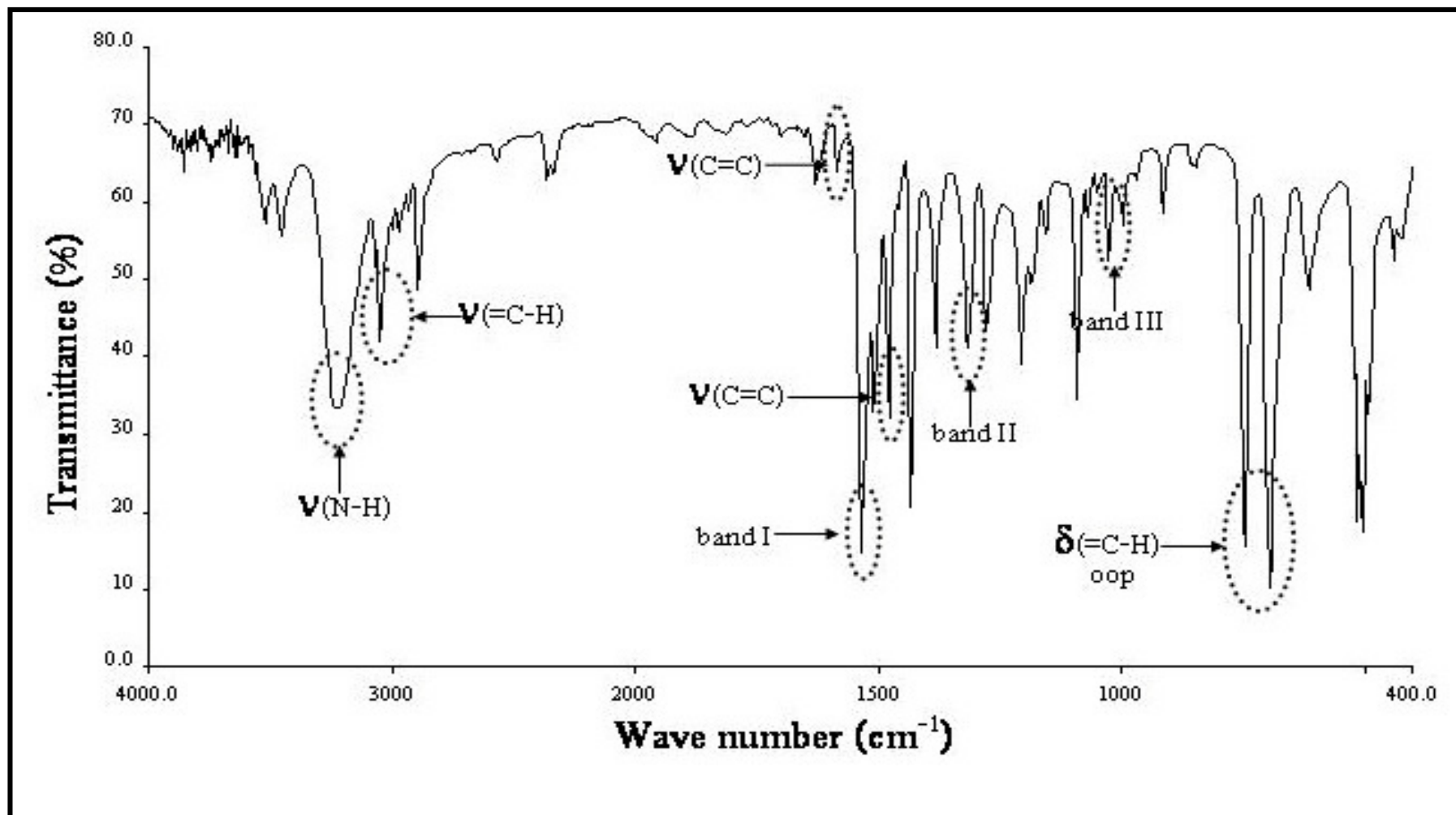
FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์เอธิลีน ไทโอยูเรีย ไตรฟีนิลฟอสฟีนและสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 3.10 - 3.14



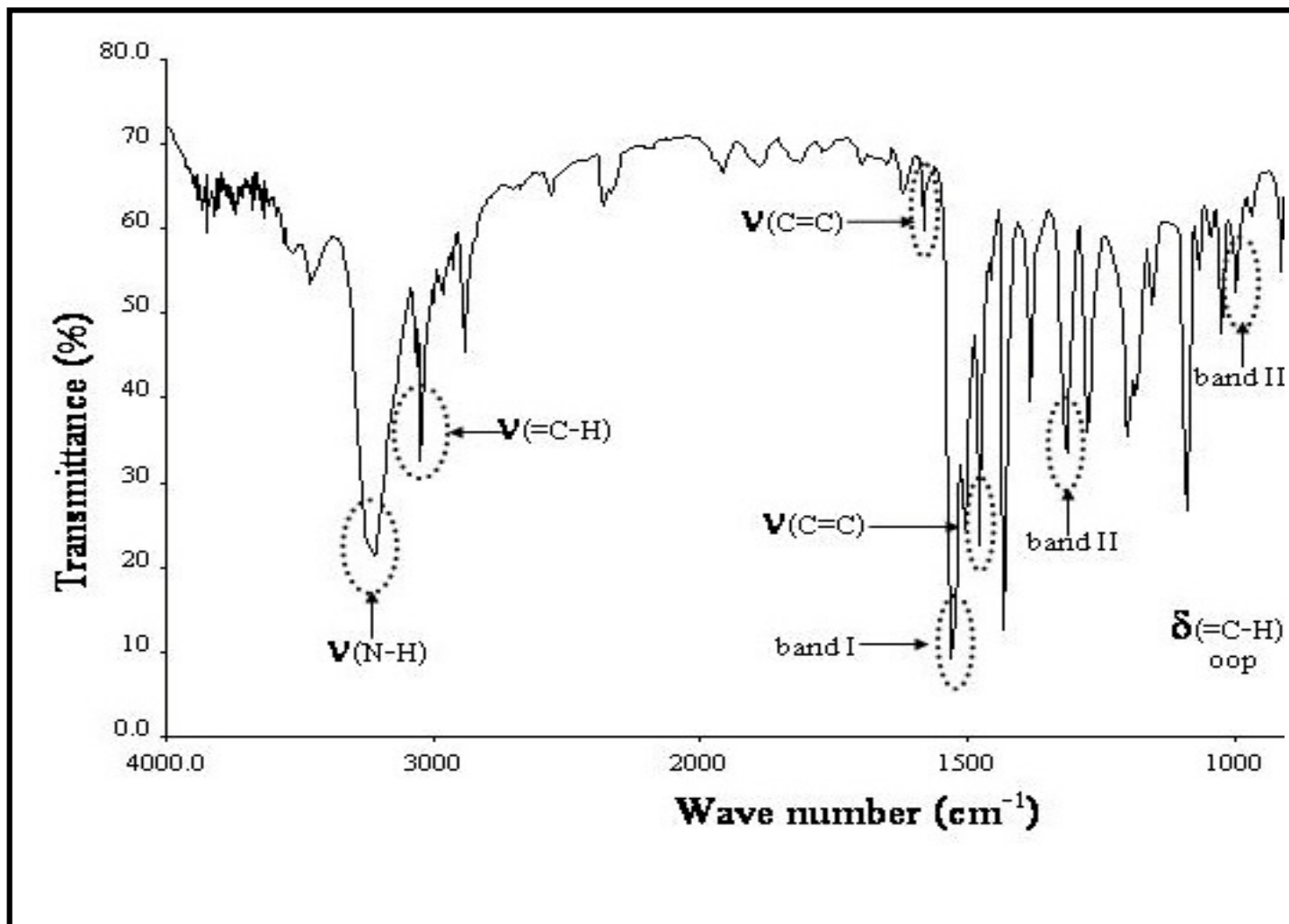
รูปที่ 3.10 FT-IR สเปกตรัมของลิแกนดเอซิติลีนไรโอยูเรีย



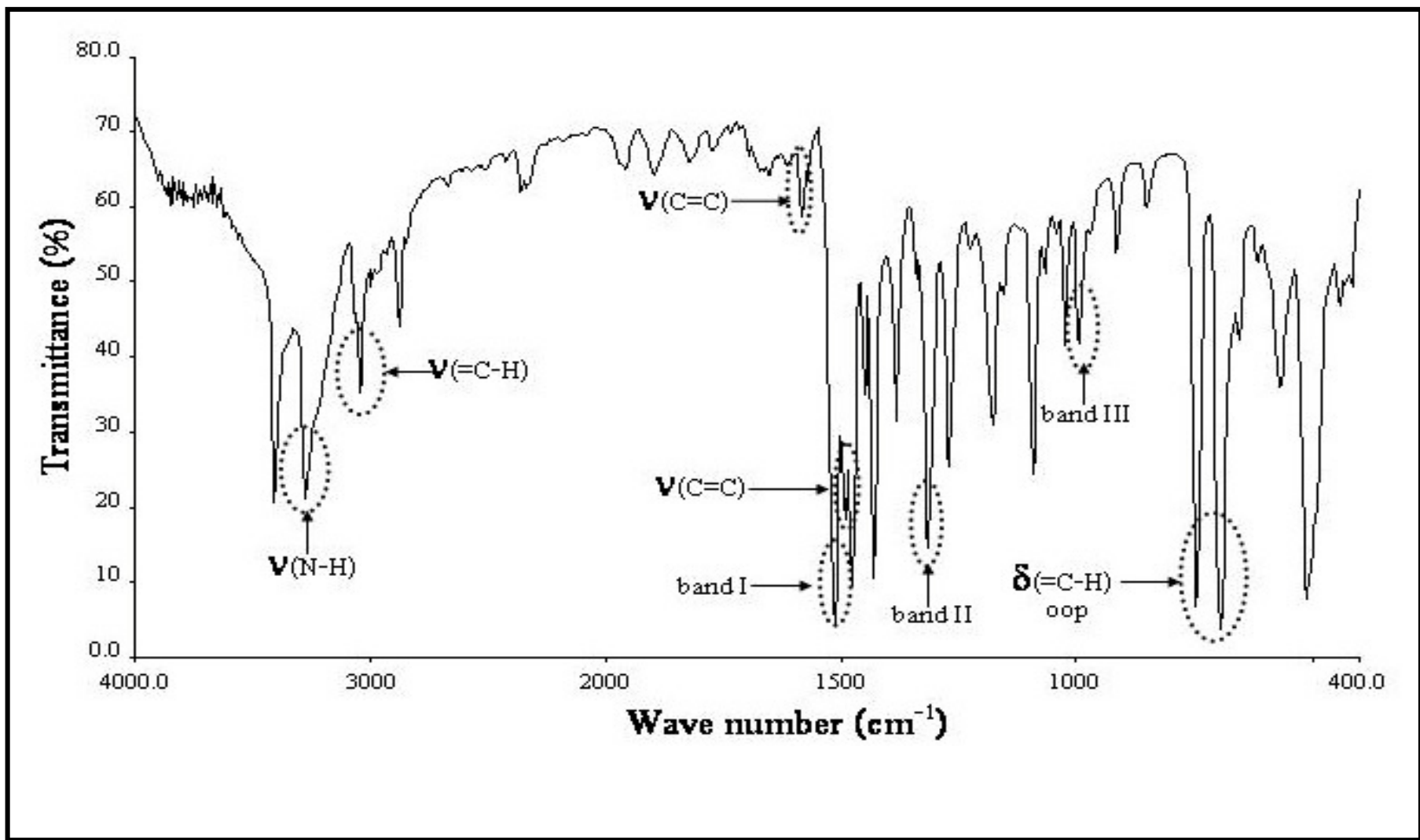
รูปที่ 3.11 FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์ไทรฟีนิลฟอสฟิน



รูปที่ 3.12 FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Cl]



รูปที่ 3.13 FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br]



รูปที่ 3.14 FT-IR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$



เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาการดูดกลืนแถบพลังงานของหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษาอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ก็สามารถบอกได้ว่า ลิแกนด์ไซอะตอมไคในการสร้างพันธะกับอะตอมคอปเปอร์เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน โดยในการศึกษานี้สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้จะประกอบไปด้วยลิแกนด์ 2 ชนิด คือ เอธิลีนไซโอยูเรีย และไตรฟีนิลฟอสฟีน

ลิแกนด์ etu เป็นลิแกนด์ที่ประกอบด้วยกลุ่ม  $-N-C=S$  ซึ่งสามารถที่จะไซอะตอมของซัลเฟอร์ (S) หรืออะตอมของไนโตรเจน (N) ในการสร้างพันธะกับโลหะคอปเปอร์ (Cu) แต่จากการทดลองพบว่าลิแกนด์ etu อยู่ในรูปของ thione ทั้งขณะที่เป็นลิแกนด์อิสระและขณะที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน เนื่องจากไม่พบแถบการดูดกลืนในย่าน  $2500-2600\text{ cm}^{-1}$  ของ  $\nu(S-H)$  แต่ปรากฏแถบการดูดกลืนในช่วง  $3000-3400\text{ cm}^{-1}$  ของ  $\nu(N-H)$  (Hadjikakou *et al.*, 1991)

Yamaguchi ได้ใช้ข้อมูลจากอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี อธิบายว่า ลิแกนด์จะเกิดพันธะกับโลหะโดยไซอะตอมของซัลเฟอร์ (S-M) ซึ่งผลที่เกิดขึ้นคือ ทำให้พันธะ C-N มีความเป็นพันธะคู่มากขึ้น ในขณะที่ C=S มีความเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้นแต่ถ้าไซอะตอมไนโตรเจนเกิดพันธะกับโลหะ (N-M) ผลที่ได้จะเป็นในทางตรงกันข้าม (Yamaguchi *et al.*, 1958)

นอกจากนี้ Yamaguchi ยังได้รายงานแถบการดูดกลืนของลิแกนด์ไซโอยูเรียที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมไว้ดังนี้

แบนด์ที่ประมาณ $3350\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(N-H)$
แบนด์ที่ประมาณ $1600\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\delta(NH_2)$
แบนด์ที่ประมาณ $1500\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu_s(C-N)$
แบนด์ที่ประมาณ $700\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(C=S)+\nu_s(C-N)$

โดยในแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง  $700\text{ cm}^{-1}$  นั้นเกิดจากการสั่นแบบ  $\nu(C=S)$  เป็นส่วนใหญ่ และมีการสั่นแบบ  $\nu_s(C-N)$  ร่วมด้วยเพียงเล็กน้อย

นอกจากนี้ Hadjikakou *et al.* (1991) ได้ศึกษาแถบการดูดกลืนของ thioamide ในสารประกอบเชิงซ้อนของ  $[Cu(PPh_3)_2(tzdtH)_2]NO_3$  โดยได้รายงานแถบการดูดกลืน ของ thioamide ที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมไว้ดังนี้

แบนด์ที่ $3060\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(N-H)$
แบนด์ I ที่ $1525\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(C-N) + \delta(N-H)$
แบนด์ II ที่ $1300\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(C-N)+\delta(N-H)\nu(C=S)$
แบนด์ III ที่ $1020\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(C=S) + \nu(C-N)$
แบนด์ IV ที่ $655\text{ cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(C=S)$

นอกจากนี้ Karagiannidis *et al.* (1989) ได้ศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีหมู่ thioamide โดยได้รายงานแถบการดูดกลืนของ thioamide ทั้ง 4 แบนด์ที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมไว้ดังนี้

แบนด์ที่ 2900 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{N-H})$
แบนด์ I ที่ 1510 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
แบนด์ II ที่ 1320 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$
แบนด์ III ที่ 1000 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C=S}) + \nu(\text{C-N})$
แบนด์ IV ที่ 750 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C=S})$

จากรายงานแถบการดูดกลืนสเปกตรัมของ Karagiannidis *et al.* พบว่าแบนด์ III ที่ประมาณ 1300  $\text{cm}^{-1}$  เป็นแถบการดูดกลืนของ  $\nu(\text{C-N})$  เสียเป็นส่วนใหญ่แต่ก็มีแถบการดูดกลืนของ  $\nu(\text{C=S})$  ร่วมด้วยเล็กน้อย โดยแบนด์ของ  $\nu(\text{C=S})$  นั้นจะเด่นชัดในแบนด์ที่ประมาณ 1000 และ 800  $\text{cm}^{-1}$

จากนั้น Suzuki (1962) ได้เสนอ IR สเปกตรัมกลุ่ม thioamide ในกรณีที่เป็น secondary thioamide ไว้ดังนี้

แบนด์ I ที่ 1395-1570 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$
แบนด์ II ที่ 1270-1420 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H}) + \delta(\text{C-H})$
แบนด์ III ที่ 940-1140 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$
แบนด์ IV ที่ 680-860 $\text{cm}^{-1}$	เป็นแถบการดูดกลืนของ $\nu(\text{C=S})$

สำหรับสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ในงานวิจัยชิ้นนี้ ได้ศึกษาในช่วง fundamental region ดังรูปที่ 3.10-3.14 พบแถบการดูดกลืนที่สำคัญทั้งในลิแกนด์เอริลีนไซโอยูเรียและสารประกอบเชิงซ้อน โดยพบว่าไม่มีแถบการดูดกลืนของ  $\nu(\text{N-H})$  และแถบการดูดกลืนของ thioamide ทั้ง 4 แบนด์ในลิแกนด์ ซึ่งแสดงดังตารางที่ 5 แต่ในสารประกอบเชิงซ้อนนั้นไม่สามารถระบุแบนด์ที่ IV ของ thioamide เนื่องจากเกิดการซ้อนทับกันกับแถบการดูดกลืนของไตรฟีนิลฟอสฟินซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Karagiannidis *et al.* (1999) ที่ทำการศึกษาแถบการดูดกลืนของ thioamide ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{meimtH})\text{Br}]$  ซึ่งไม่สามารถระบุแบนด์ของ thioamide ได้หมดเนื่องจากการซ้อนทับของไตรฟีนิลฟอสฟิน

ตารางที่ 3.5 แสดงข้อมูลแถบการดูดกลืนที่สำคัญในลิแกนด์ etu และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	ประเภทการสั่น/เลขคลื่น (cm <sup>-1</sup> )				
	V(N-H)	band I	band II	band III	band IV
ลิแกนด์ etu	3247	1500	1309	1002	680
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Cl]	3232	1537	1316	997	-
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Br]	3227	1532	1317	997	-
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)I]	3269	1520	1317	996	-

เมื่อทำการเปรียบเทียบแถบการดูดกลืน V(N-H) ของลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรียกับสารประกอบเชิงซ้อนพบว่าแถบการดูดกลืนของ [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Cl] และ [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br] จะเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีพลังงานน้อยลง เนื่องมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล โดยเมื่อสารประกอบเชิงซ้อนเกิดพันธะไฮโดรเจน (N-H·····X) (X=Cl, Br, I) จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบริเวณพันธะ N-H น้อยลง โดยถูกอะตอม Cl และ Br ซึ่งต่างก็มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนได้ดีอยู่แล้วดึงอิเล็กตรอน ทำให้พันธะระหว่างไนโตรเจนกับไฮโดรเจนอ่อนลง พลังงานที่ใช้ในการสั่นพันธะก็จะน้อยตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Karagiannidis *et al.* (1989) ที่ได้ศึกษาแถบการดูดกลืน V(N-H) ของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tzdth)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> ที่มีพันธะไฮโดรเจน (N-H) ภายในโมเลกุล พบว่าแถบดูดกลืนของ V(N-H) ของสารประกอบเชิงซ้อนจะเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์อิสระทั้งนี้เป็ผลมาจากพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงภายในโมเลกุล

ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I] นั้นแถบการดูดกลืนจะเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีพลังงานสูงแม้ว่าจะมีพันธะไฮโดรเจนเกิดภายในโมเลกุลก็ตาม แต่อะตอมของไอโอดีนมีขนาดอะตอมที่ใหญ่ค่า EN ต่ำกว่า คลอรีน และโบรมีน ความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนก็น้อยกว่าทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเป็นแบบอ่อนๆ (N-H·····I เท่ากับ 3.266 Å ในขณะที่ N-H·····Cl, Br เท่ากับ 2.64, 2.51 Å ตามลำดับ ) และเมื่อเปรียบเทียบกับอีกด้านหนึ่งที่มีการถ่ายโอนประจุผ่านอะตอมของไนโตรเจนไปให้อะตอมซัลเฟอร์สร้างพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ ทำให้พันธะระหว่างไนโตรเจนกับไฮโดรเจนของ [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I] มีความแข็งแรงมากขึ้นพลังงานที่ใช้ในการสั่นพันธะก็เพิ่มขึ้น ซึ่งผลจากการที่พบแถบดูดกลืนของ V(N-H) สามารถระบุได้ว่า เอธิลีน ไธโอยูเรียในสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในรูปของ thione

ส่วนแถบการดูดกลืนแบนด์ที่ I และ II ของ thioamide ในสารประกอบเชิงซ้อนนั้นโดยส่วนใหญ่แล้วจะเป็นแถบการดูดกลืนของ  $\nu(\text{C-N})$  ซึ่งผลที่ได้พบว่าทั้งแบนด์ที่ I และ II ในสารประกอบเชิงซ้อนเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีพลังงานสูงขึ้นทุกสารประกอบเชิงซ้อน ทั้งนี้เป็นผลมาจากการโคออร์ดิเนชันผ่านอะตอมซัลเฟอร์แล้วเกิดการถ่ายโอนประจุไปยังอะตอมซัลเฟอร์ทำให้พันธะ C-N แข็งแรงขึ้นมีความเป็นพันธะคู่มากขึ้น (Aslanidis *et al.*, 1994) ส่วนแถบการดูดกลืนของแบนด์ที่ III ซึ่งคือแถบการดูดกลืนของ  $\nu(\text{C=S})$  เลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำลงแสดงว่าพันธะ C=S มีความเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้น เนื่องจากต้องใช้อิเล็กตรอนส่วนหนึ่งในการเกิดพันธะกับอะตอมของคอปเปอร์ ซึ่งจากผลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกตรัมทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าลิแกนด์ *etu* ในสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในรูปของ thione และใช้อะตอมซัลเฟอร์ในการโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์

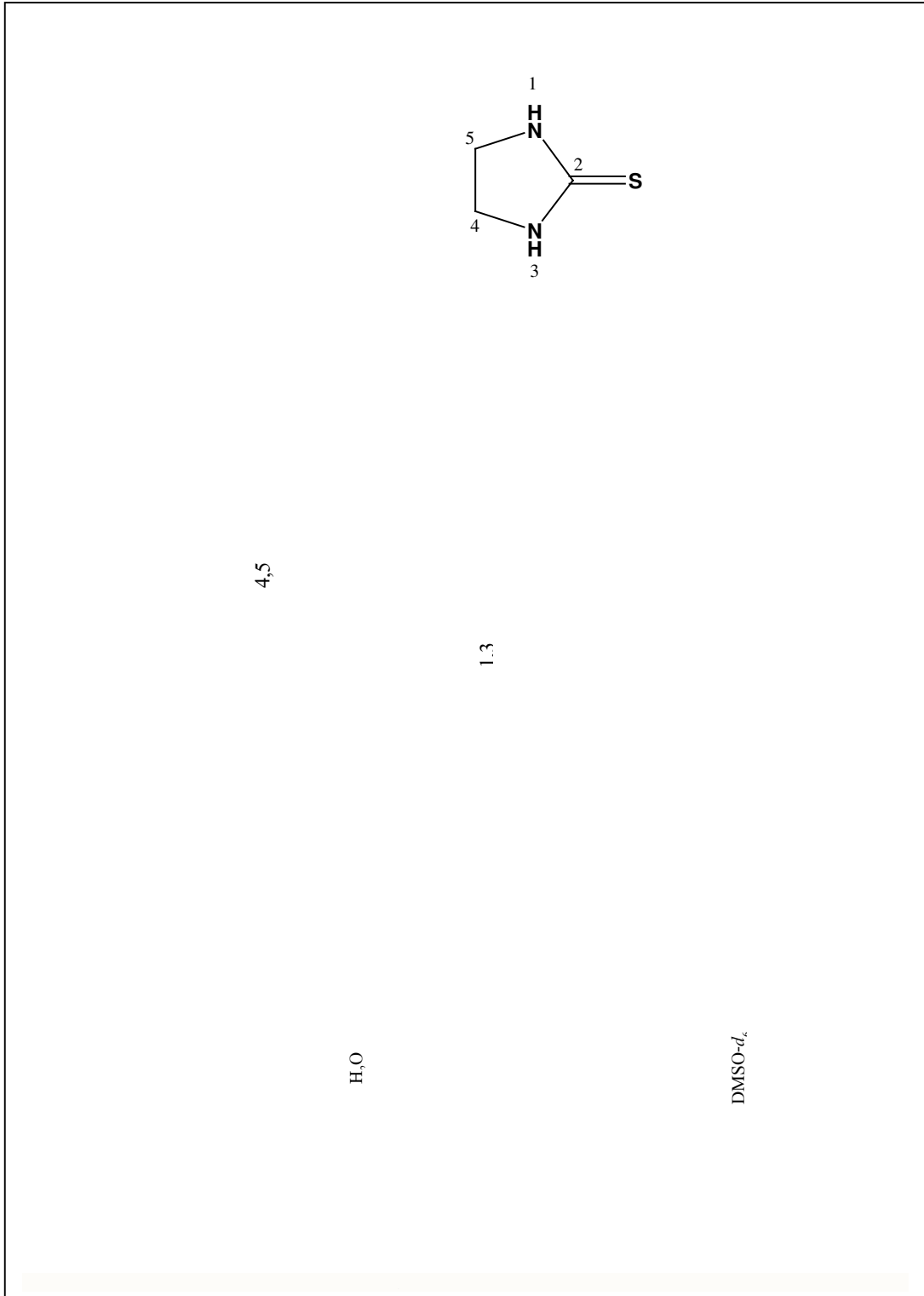
จากนั้นทำการศึกษาแถบการดูดกลืนของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนซึ่งจะพบแบนด์ที่สำคัญทั้งในลิแกนด์อิสระไตรฟีนิลฟอสฟีน และสารประกอบเชิงซ้อนดังนี้

แถบการดูดกลืนของ	$\nu(\text{C-H})$	ที่	$3066 \text{ cm}^{-1}$
แถบการดูดกลืนของ	$\nu(\text{C=C})$	ที่	$1582 \text{ และ } 1475 \text{ cm}^{-1}$
แถบการดูดกลืนของ	$\delta(\text{C-H})$ ในระนาบ	ที่	$1090 \text{ cm}^{-1}$
แถบการดูดกลืนของ	$\delta(\text{C-H})$ นอกระนาบ	ที่	$748 \text{ และ } 695 \text{ cm}^{-1}$

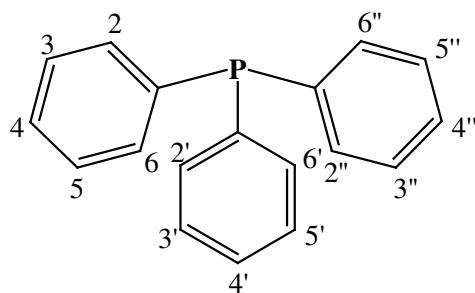
โดยเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพบว่าแถบการดูดกลืนของไตรฟีนิลฟอสฟีนทั้งในลิแกนด์อิสระและสารประกอบเชิงซ้อนไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Karagiannidis *et al.* (1990) ที่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงแถบการดูดกลืนของวงอะโรมาติกฟอสฟีน ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{meimtH})\text{Br}]$  เมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์อิสระ

### 3.5 การศึกษา $^1\text{H NMR}$ และ $^{13}\text{C NMR}$

$^1\text{H NMR}$  สเปกตรัมของลิแกนด์เอธิลีนไธโออูเรีย ไตรฟีนิลฟอสฟีน และสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 3.15 - 3.19



รูปที่ 3.15  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์เอธิลีนไซ โอยูเรียใน  $\text{DMSO-}d_6$

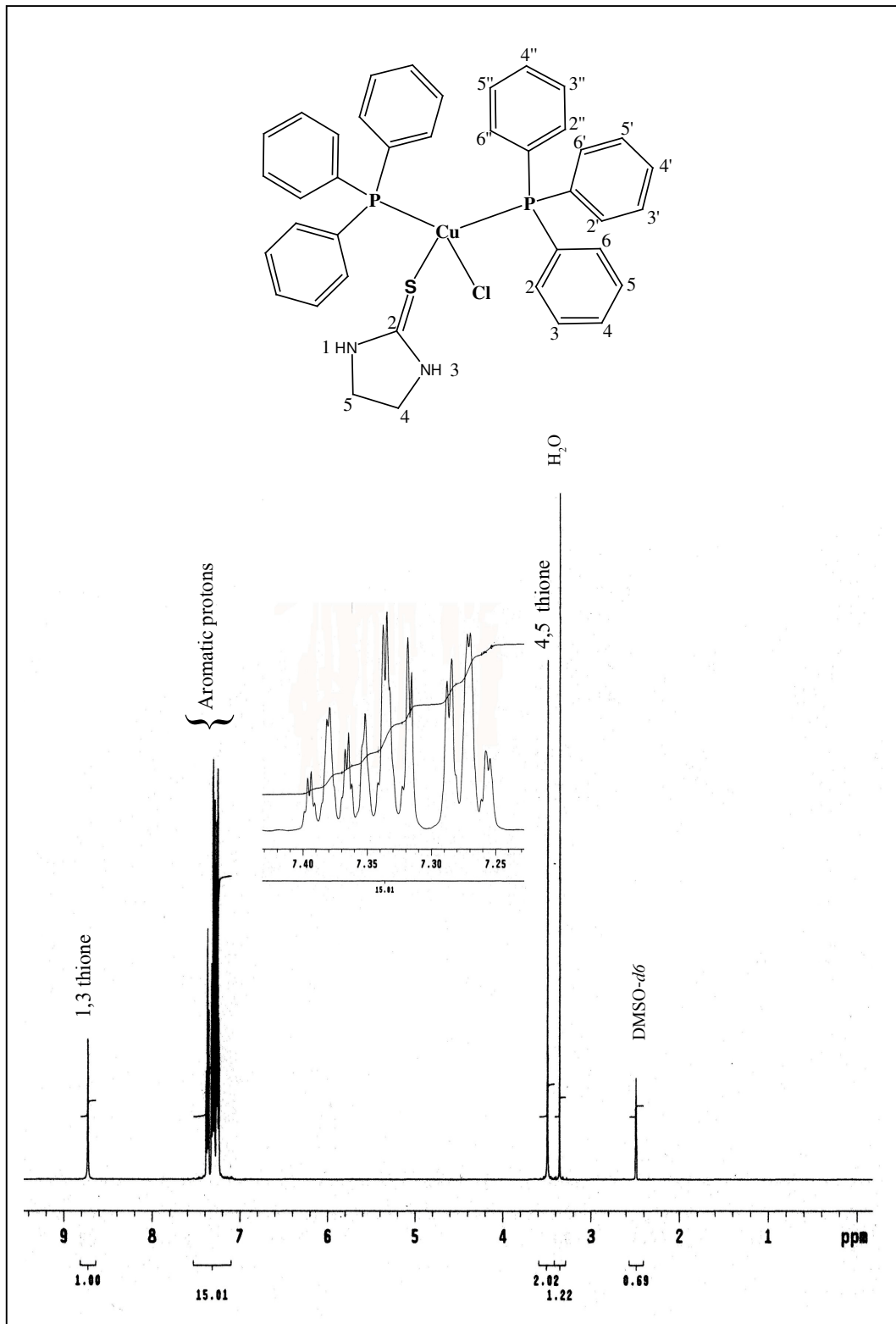


{ Aromatic protons

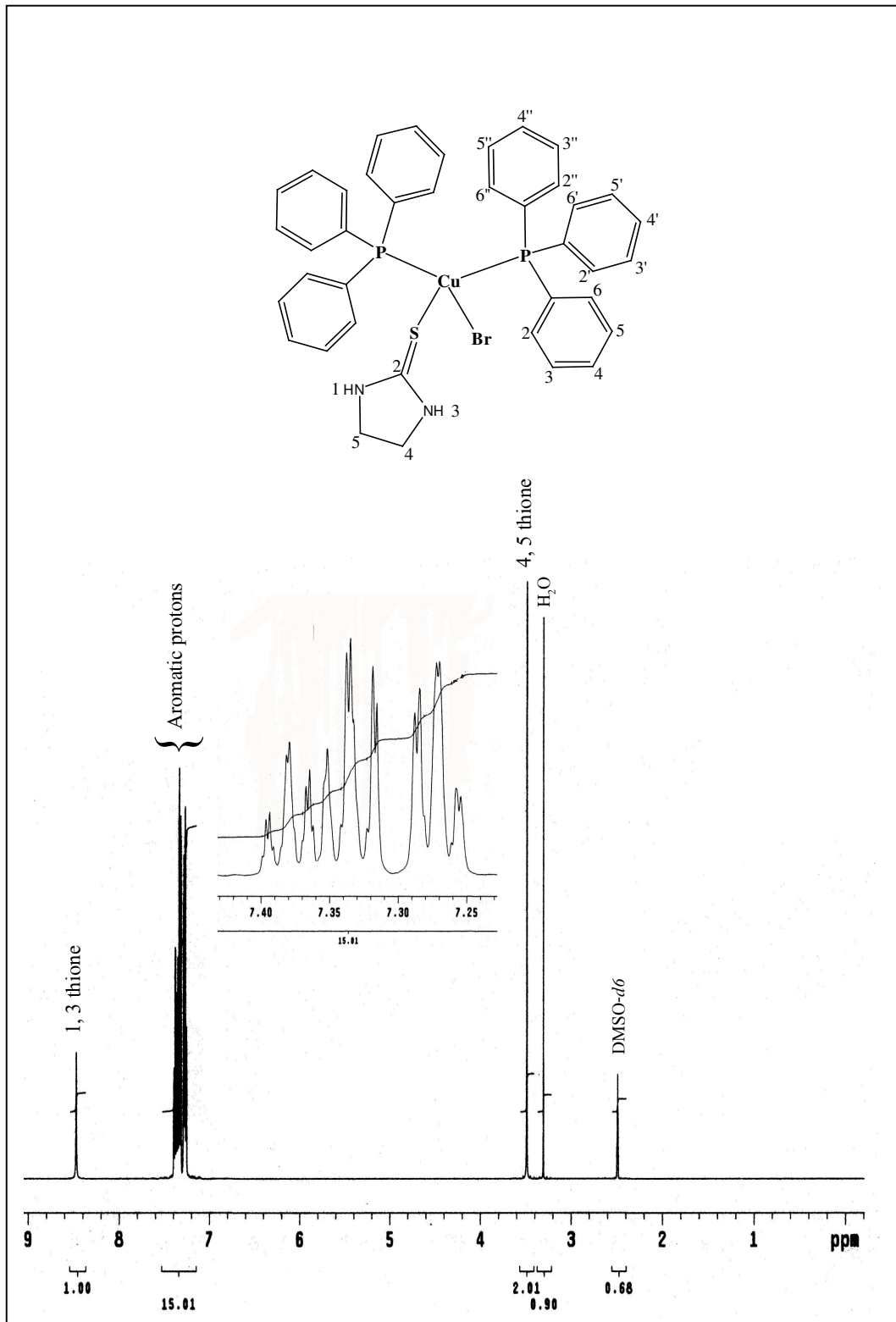
$\text{H}_2\text{O}$

$\text{DMSO-}d_6$

รูปที่ 3.16  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนใน  $\text{DMSO-}d_6$

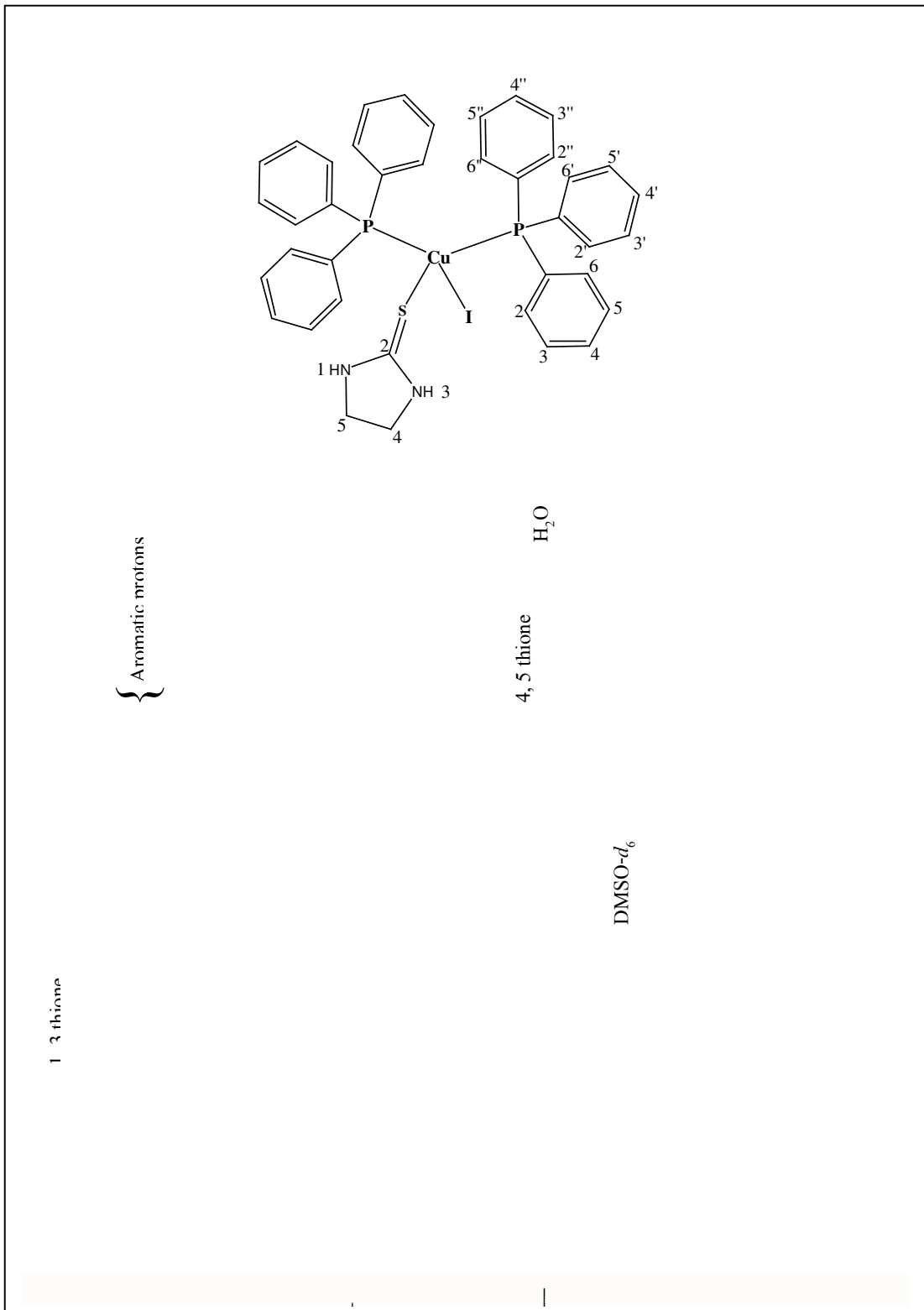


รูปที่ 3.17  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$  ใน  $\text{DMSO-}d_6$



รูปที่ 3.18  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  ใน  $\text{DMSO-}d_6$





รูปที่ 3.19 <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I] ใน DMSO-*d*<sub>6</sub>

จาก  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน จะพบสัญญาณของโปรตอนจากลิแกนด์จำนวน 2 กลุ่ม คือโปรตอนของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟินซึ่งเป็นโปรตอนบนวงแหวนอะโรมาติกเบนซีน และโปรตอนของลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรีย ซึ่งประกอบไปด้วยโปรตอน -N-H และโปรตอน -CH<sub>2</sub>-

โดยเมื่อพิจารณา  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟินในสารประกอบเชิงซ้อนพบว่า ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์อิสระไตรฟีนิลฟอสฟิน โดยค่า chemical shift มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แต่จากการพิจารณา  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรียเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน พบการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ที่สำคัญของโปรตอน N-H ซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.6

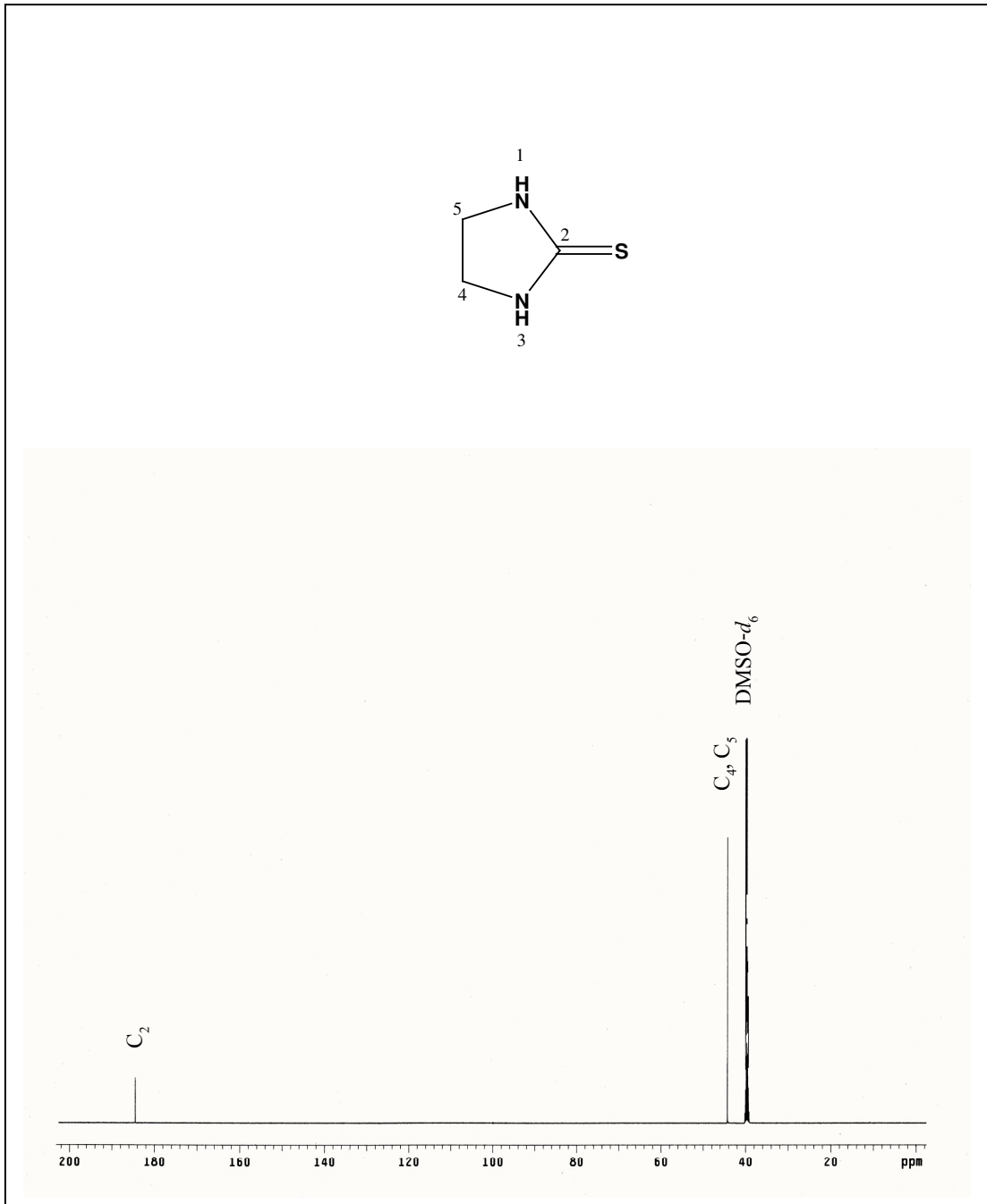
ตารางที่ 3.6 แสดงค่า chemical shift ของ N-H

สารประกอบ	$\delta$ N-H (ppm)
etu	7.94
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Cl]	8.73
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Br]	8.47
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)I]	8.20

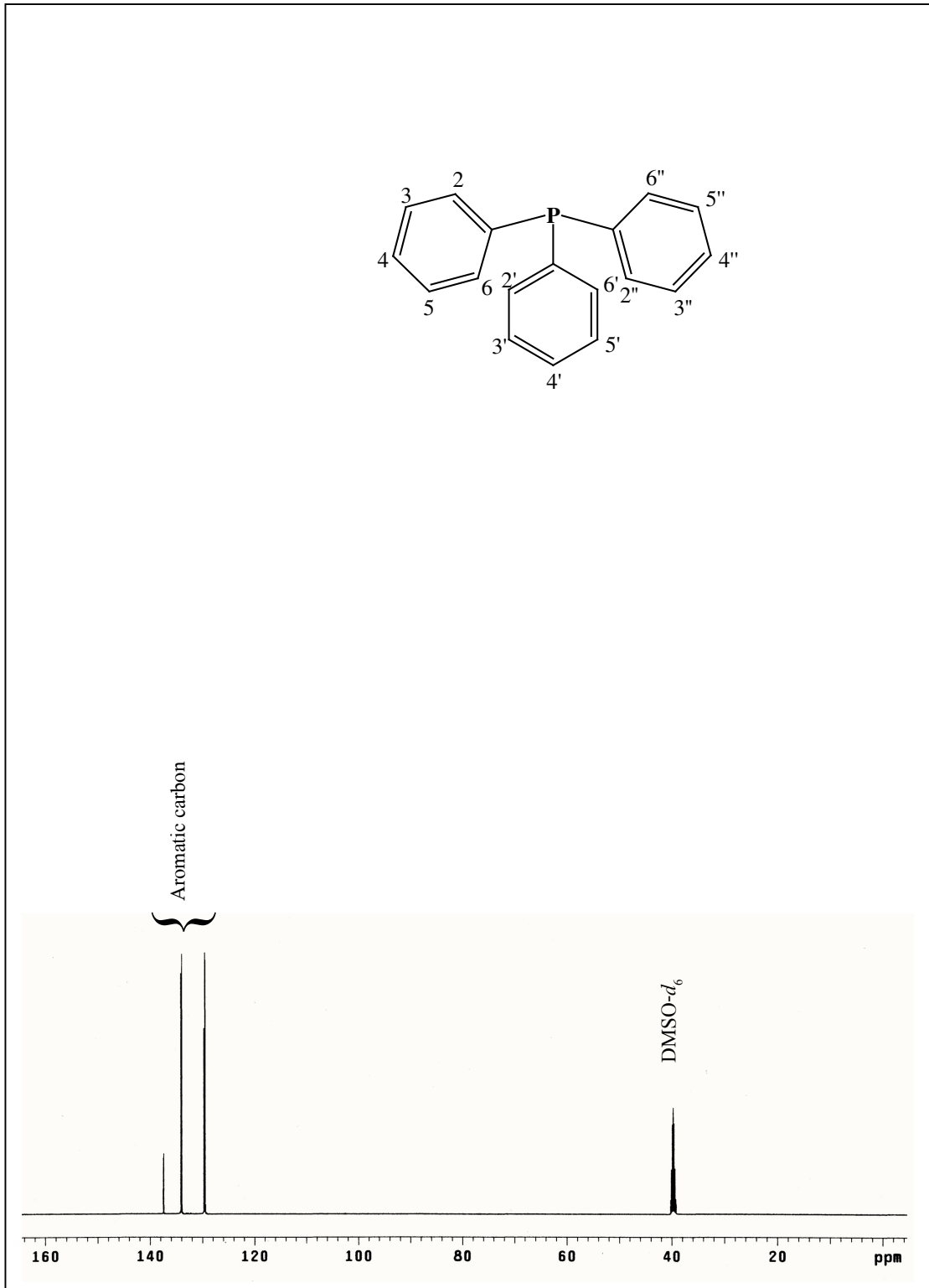
จากข้อมูลในตารางพบว่าค่า chemical shift ของ N-H ของสารประกอบเชิงซ้อนมีการเปลี่ยนแปลงแบบสนามต่ำ (downfield) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่มีพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล ถึงแม้ว่าจะอยู่ในรูปของสารละลายแต่สารประกอบก็ยังคงมีพันธะไฮโดรเจนอยู่ (Satyanarayana *et al.*, 2004)

ซึ่งผลจากการที่พบสัญญาณของ N-H โปรตอนในขณะที่สัญญาณของ S-H โปรตอนนั้นไม่ปรากฏ สามารถยืนยันได้ว่าเอธิลีนไธโอยูเรียทั้งในรูปของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในรูปของ thione (Skoulika *et al.*, 1991)

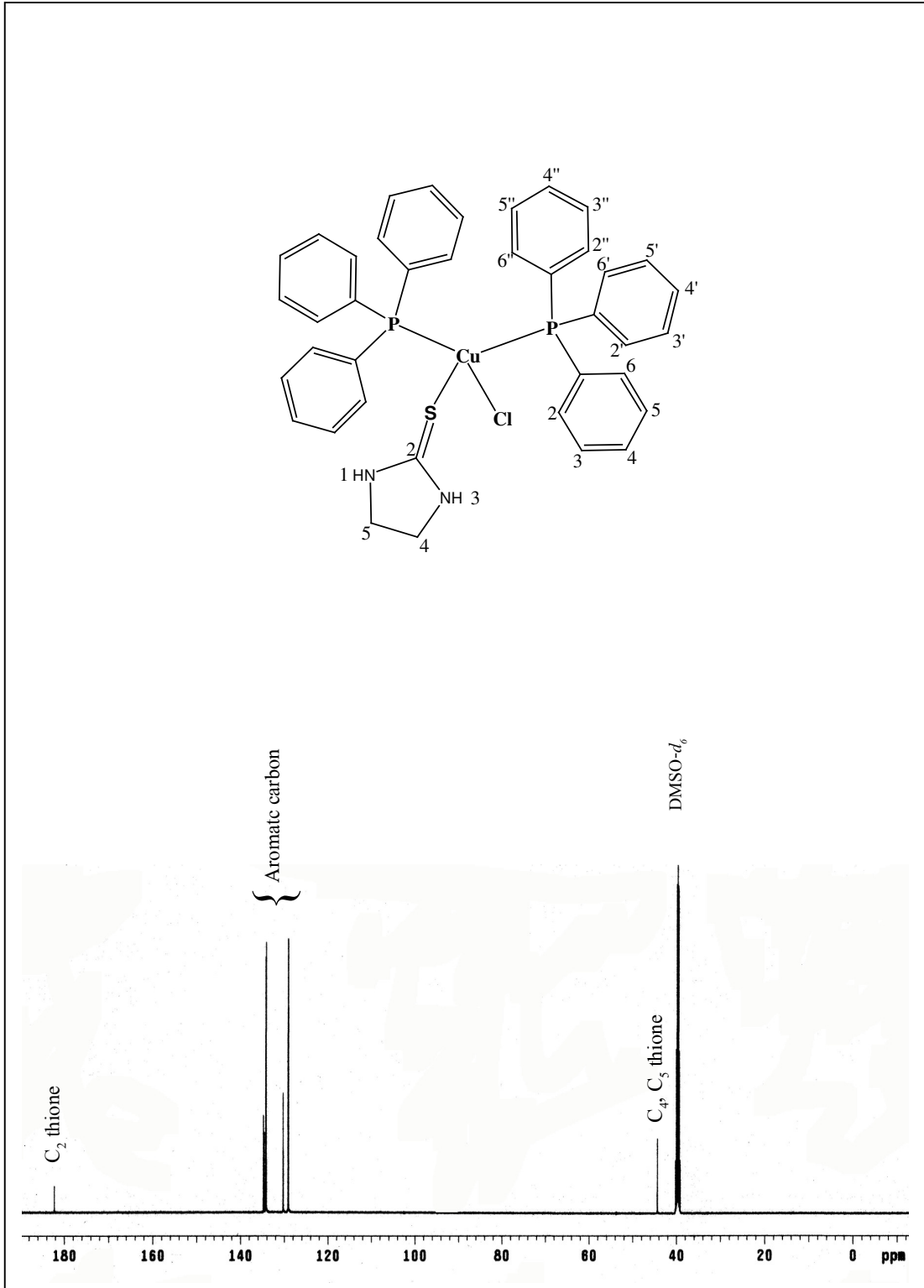
$^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์เอธิลีนไซโอยูเรีย ไตรฟีนิลฟอสฟิน และสารประกอบ  
เชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 3.20 - 3.24



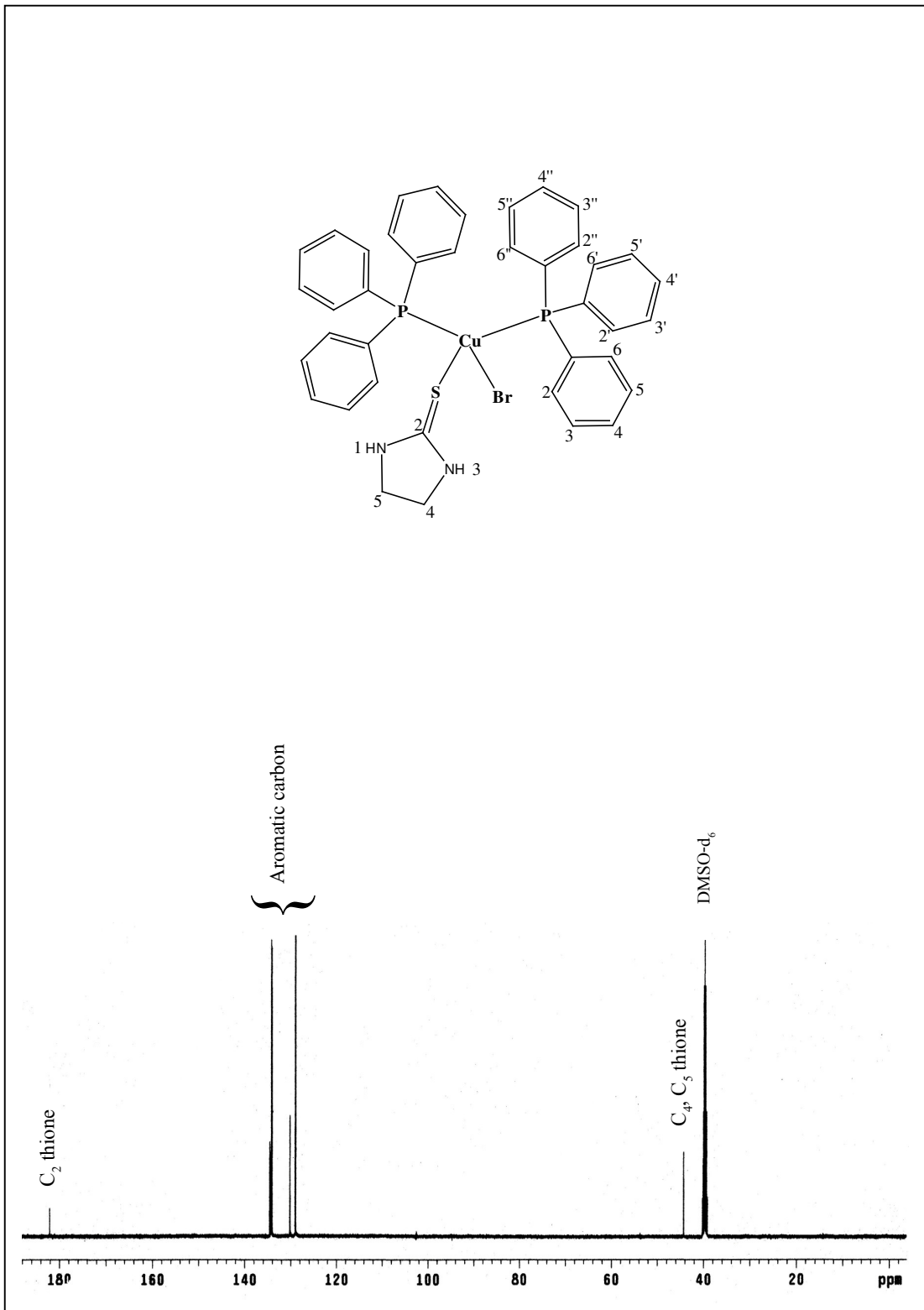
รูปที่ 3.20  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์เอธิลีนไซโอยูเรีย ใน  $\text{DMSO-}d_6$



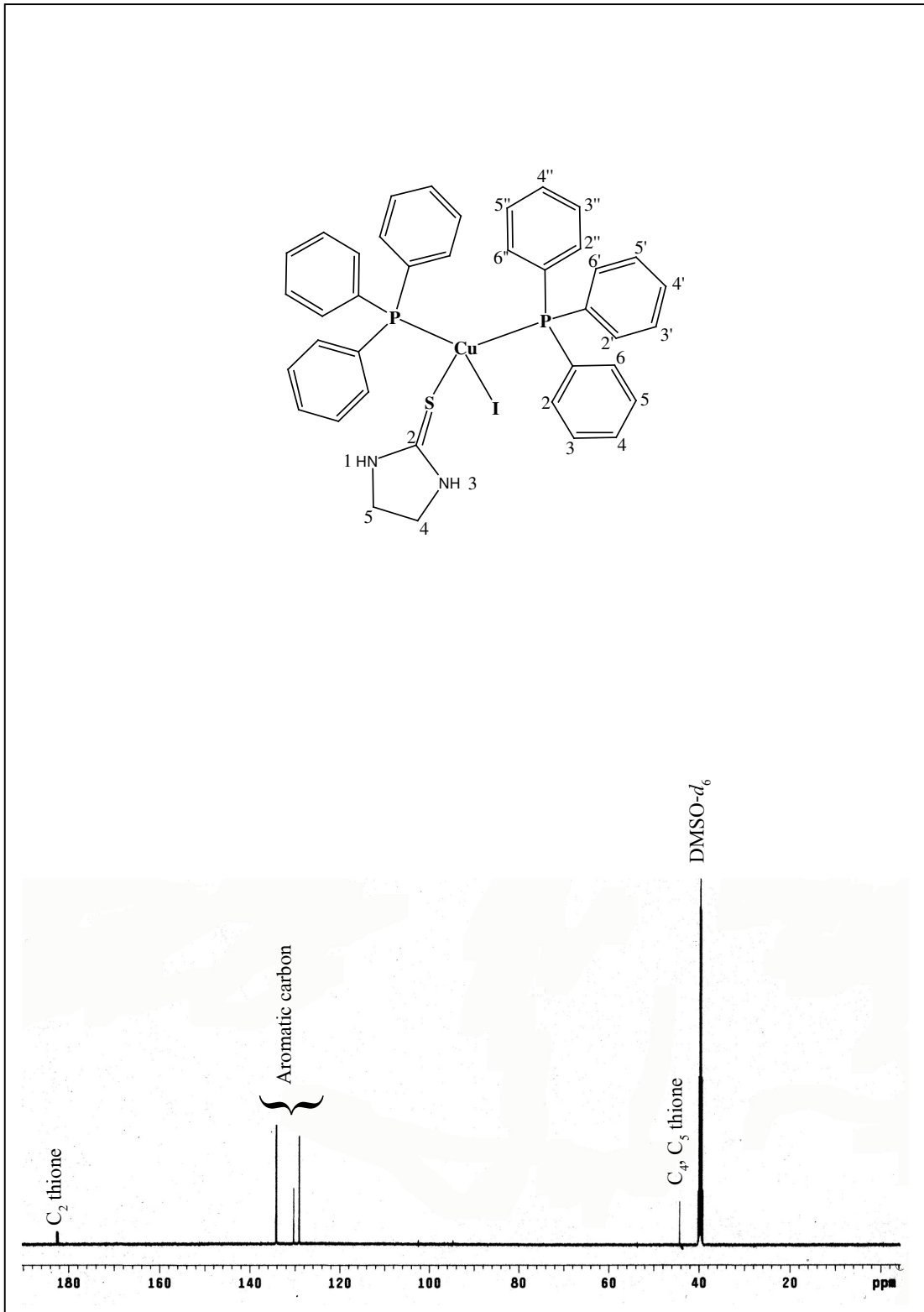
รูปที่ 3.21  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน ใน  $\text{DMSO-}d_6$



รูปที่ 3.22  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$  ใน  $\text{DMSO-}d_6$



รูปที่ 3.23  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  ใน  $\text{DMSO-}d_6$



รูปที่ 3.24  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  ใน

จาก  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน จะพบสัญญาณคาร์บอนของลิแกนด์จำนวน 2 กลุ่ม คือคาร์บอนของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนซึ่งเป็นคาร์บอนในวงแหวนอะโรมาติกเบนซีน และคาร์บอนของลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรีย ซึ่งประกอบไปด้วยคาร์บอน C=S และคาร์บอน  $-\text{CH}_2-$

ซึ่งจากการพิจารณาเปรียบเทียบ  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนในสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์อิสระไตรฟีนิลฟอสฟีน พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญโดยค่า chemical shift มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แต่จากการพิจารณา  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรียเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน พบการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ที่สำคัญของคาร์บอน C=S ซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 แสดงค่า chemical shift ของ C=S

สารประกอบ	$\delta$ C=S (ppm)
etu	184.50
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$	182.27
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$	182.11
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$	182.20

จากข้อมูลในตารางพบว่าค่า chemical shift ของ C=S ของสารประกอบเชิงซ้อนมีการเปลี่ยนแปลงแบบสนามสูง (upfield) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการก้ำกึ่งจากอิเล็คตรอนมีมากขึ้น โดยเมื่อ ลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรียสร้างพันธะกับอะตอมคอปเปอร์ อิเล็คตรอนก็จะถูกถ่ายเทไปใช้ในการสร้างพันธะผ่านอะตอมของคาร์บอน(C=S) ทำให้อะตอมของคาร์บอนที่ต่อกับอะตอมของซัลเฟอร์ถูกก้ำกึ่งจากอิเล็คตรอนเพิ่มมากขึ้นค่า chemical shift ลดต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Isab *et al.* (2003) ที่ได้ทำการศึกษา  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน (thiourea-KS) (tricyclohexylphosphine) gold(I)chloride และพบว่าคาร์บอน(C=S) ของไธโอยูเรียในสารประกอบเชิงซ้อนเปลี่ยนแปลงแบบสนามสูง (upfield) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับลิแกนด์อิสระ



### 3.6 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว และหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ โดยใช้โปรแกรม SHELXTL NT version 6.12 ซึ่งผลการคำนวณจะได้ข้อมูลผลึก, ค่าของความยาวพันธะ, มุมพันธะ และโครงสร้างของโมเลกุล

ตารางที่ 3.8 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$

สารประกอบเชิงซ้อน	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$
สูตรโมเลกุล	C39 H36 Cl Cu N2 P2 S
น้ำหนักโมเลกุล	725.69
อุณหภูมิ	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2(1)/n$
Unit cell dimensions	$a = 15.264(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 12.098(2)$ Å $\beta = 98.205(3)^\circ$ . $c = 19.502(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$3564.5(11)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	$1.352$ Mg/m <sup>3</sup>
F(000)	1504
Crystal size	$0.409 \times 0.215 \times 0.158$ mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	$1.59$ to $25.00^\circ$ .
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	25105
Independent reflections	6276 [R(int) = 0.0219]
Completeness to theta = $25.00^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.870 and 0.784
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057

---

ตารางที่ 3.8 (ต่อ)

---

Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$RI = 0.0386$ , $wR2 = 0.1099$
R indices (all data)	$RI = 0.0442$ , $wR2 = 0.1140$
Largest diff. peak and hole	1.662 and -0.167 e.Å <sup>-3</sup>

---

ตารางที่ 3.9 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Cl]

---

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu(1)-P(2)	2.2740(8)
Cu(1)-P(1)	2.2912(8)
Cu(1)-S(1)	2.3921(8)
Cu(1)-Cl(1)	2.4186(8)
S(1)-C(37)	1.690(3)
P(2)-C(19)	1.826(3)
P(2)-C(31)	1.829(3)
P(2)-C(25)	1.842(3)
P(1)-C(1)	1.831(3)
P(1)-C(13)	1.832(3)
P(1)-C(7)	1.835(3)
N(1)-C(37)	1.325(4)
N(2)-C(37)	1.320(4)

---

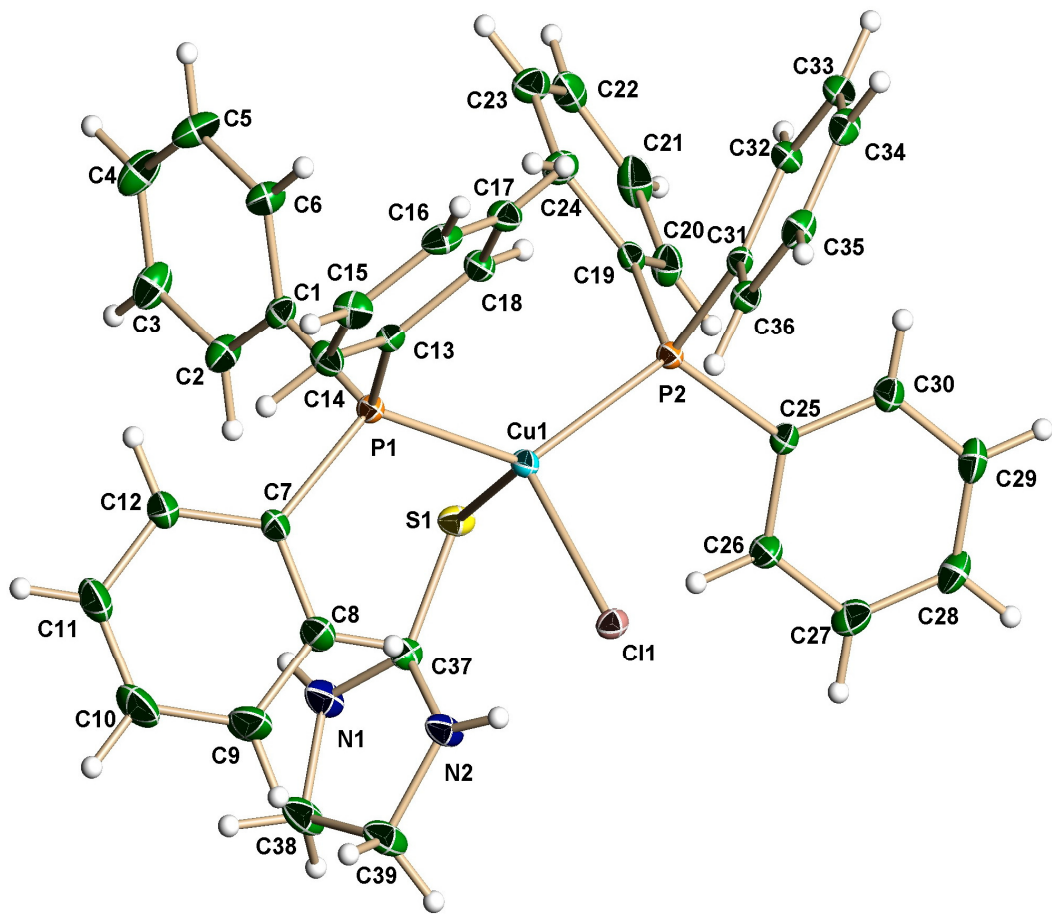
ตารางที่ 3.10 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Cl]

พันธะ	มุมพันธะ (°)
P(2)-Cu(1)-P(1)	129.31(3)
P(2)-Cu(1)-S(1)	99.33(3)
P(1)-Cu(1)-S(1)	103.51(3)
P(2)-Cu(1)-Cl(1)	102.70(3)
P(1)-Cu(1)-Cl(1)	110.60(3)
S(1)-Cu(1)-Cl(1)	110.16(3)
C(37)-S(1)-Cu(1)	105.16(10)

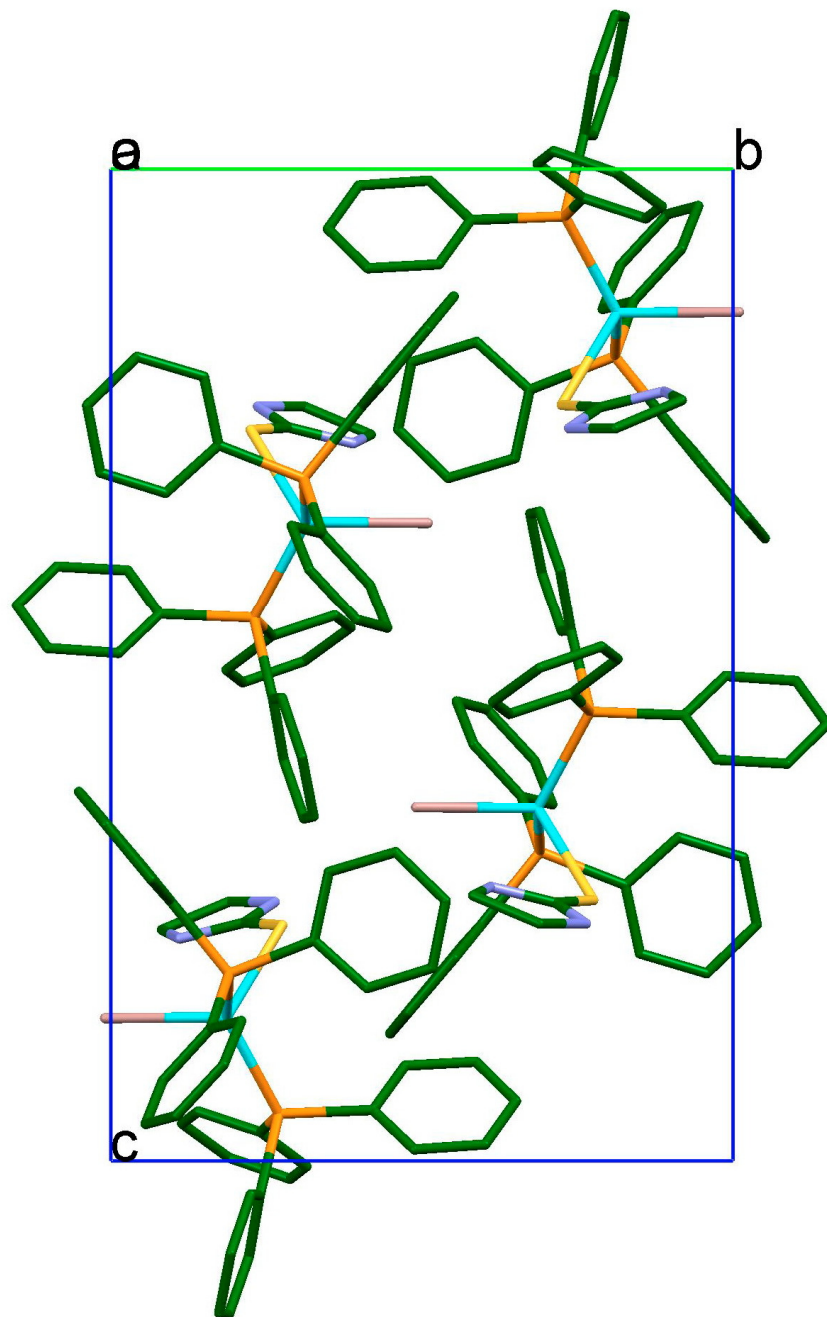
ตารางที่ 3.11 พันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Cl]

D-H---A	d(D-H)	d(H---A)	d(D---A)	<(DHA)
intermolecular-hydrogen bonding				
N1-H1---Cl1 [ -x+3/2, y-1/2, -z+1/2]	0.86	2.51	3.311(3)	156
intramolecular-hydrogen-bonding				
N2-H2---Cl1	0.86	2.41	3.231(3)	160
intramolecular-bonding				
C8-H8---Cl(1)	0.93	2.75	3.653(3)	164

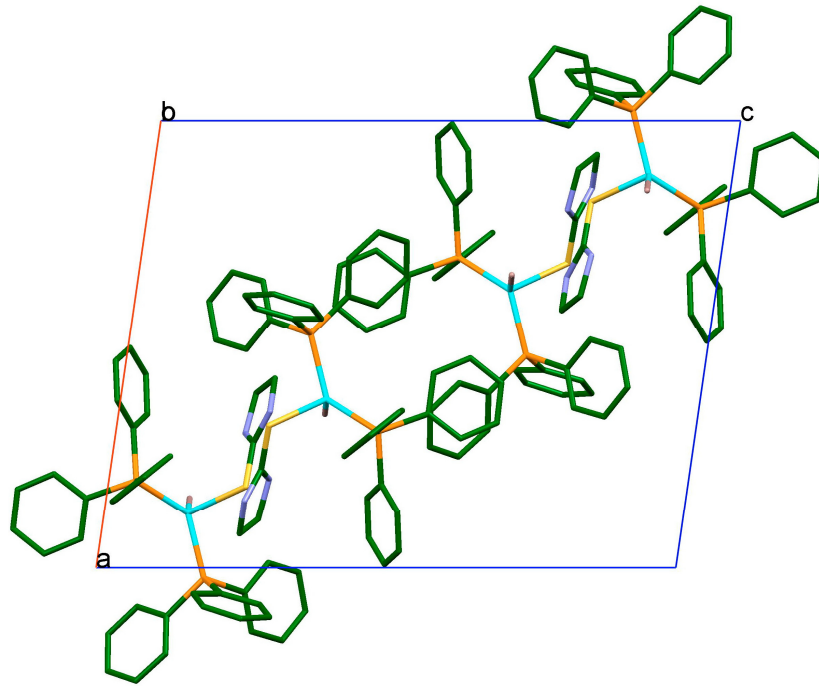
หมายเหตุ : D = Donor atom  
A = Acceptor atom



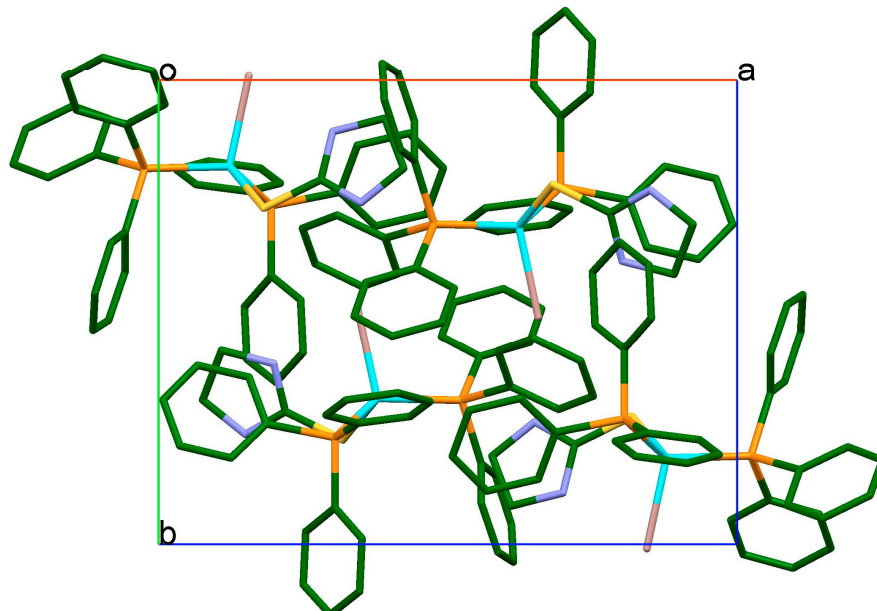
รูปที่ 3.25 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$



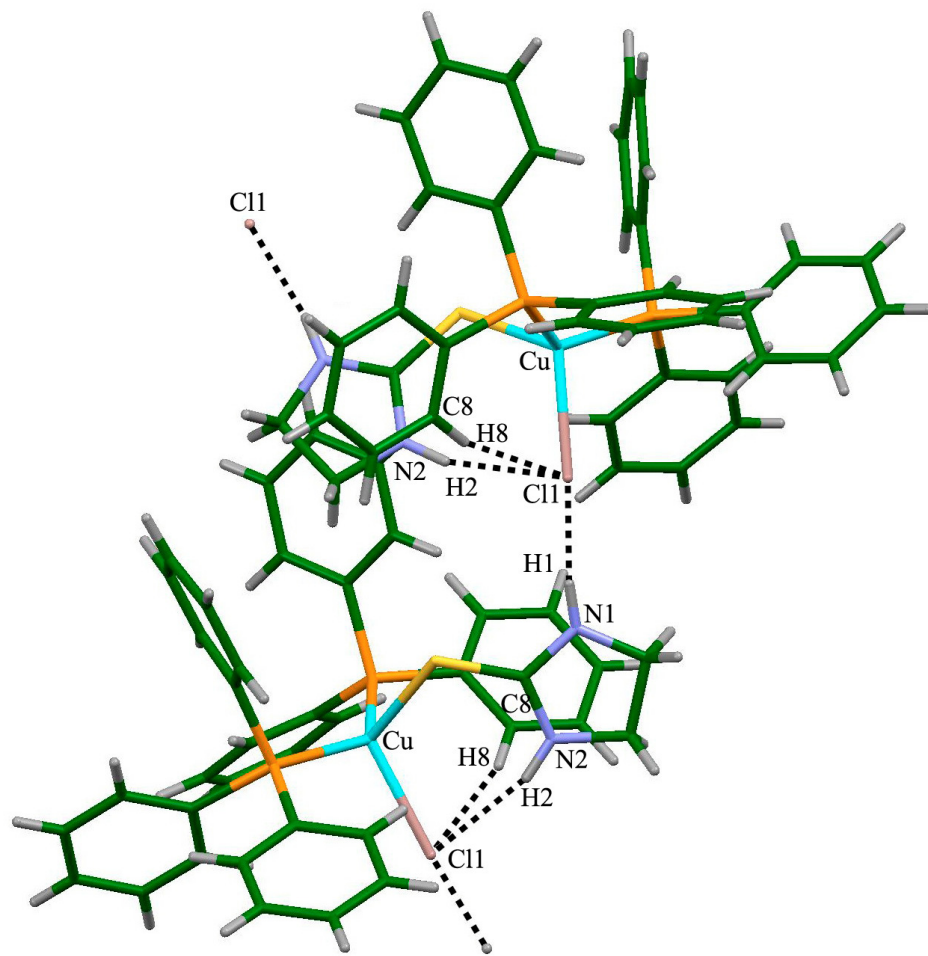
รูปที่ 3.26 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\eta)_2\text{Cl}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน a



รูปที่ 3.27 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน b



รูปที่ 3.28 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน c



รูปที่ 3.29 แสดงอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Cl]

ตารางที่ 3.12 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br]

สารประกอบเชิงซ้อน	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Br]
สูตรโมเลกุล	C <sub>39</sub> H <sub>36</sub> Br Cu N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S
น้ำหนักโมเลกุล	770.15
อุณหภูมิ	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i> (No.14)
Unit cell dimensions	$a = 15.2434(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 12.2046(9) \text{ \AA}$ $\beta = 99.1260(10)^\circ$ . $c = 19.7525(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3628.2(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.410 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.879 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1576
Crystal size	0.228 x 0.184 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.57 to 27.10°.
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections collected	30129
Independent reflections	7979 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.0410]
Completeness to theta = 27.10°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.880 and 0.776
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7979 / 0 / 416
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.016
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0432, <i>wR</i> 2 = 0.0993
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0650, <i>wR</i> 2 = 0.1089



ตารางที่ 3.12 (ต่อ)

---

Extinction coefficient	0.00000(14)
Largest diff. peak and hole	0.754 and -0.227 e.Å <sup>-3</sup>

---

ตารางที่ 3.13 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมใน โมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br]

---

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu(1)-P(2)	2.2730(8)
Cu(1)-P(1)	2.2881(8)
Cu(1)-S(1)	2.3789(9)
Cu(1)-Br(1)	2.5494(5)
S(1)-C(37)	1.683(3)
P(2)-C(31)	1.824(3)
P(2)-C(19)	1.825(3)
P(2)-C(25)	1.838(3)
P(1)-C(13)	1.829(3)
P(1)-C(7)	1.830(3)
P(1)-C(1)	1.830(3)
N(1)-C(37)	1.325(4)
N(2)-C(37)	1.317(4)

---

ตารางที่ 3.14 มุมพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br]

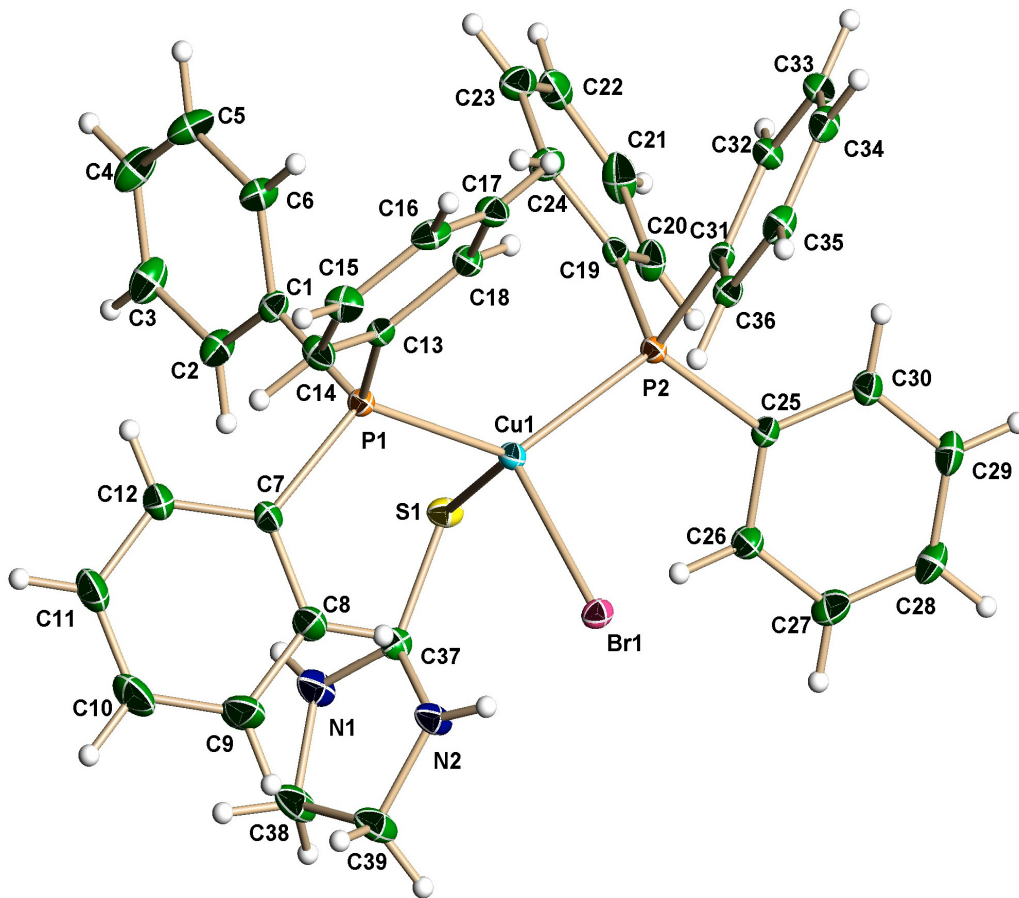
พันธะ	มุมพันธะ (°)
P(2)-Cu(1)-P(1)	129.09(3)
P(2)-Cu(1)-S(1)	100.26(3)
P(1)-Cu(1)-S(1)	104.10(3)
P(2)-Cu(1)-Br(1)	101.46(2)
P(1)-Cu(1)-Br(1)	109.90(2)
S(1)-Cu(1)-Br(1)	111.37(2)
C(37)-S(1)-Cu(1)	106.09(11)

ตารางที่ 3.15 พันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br]

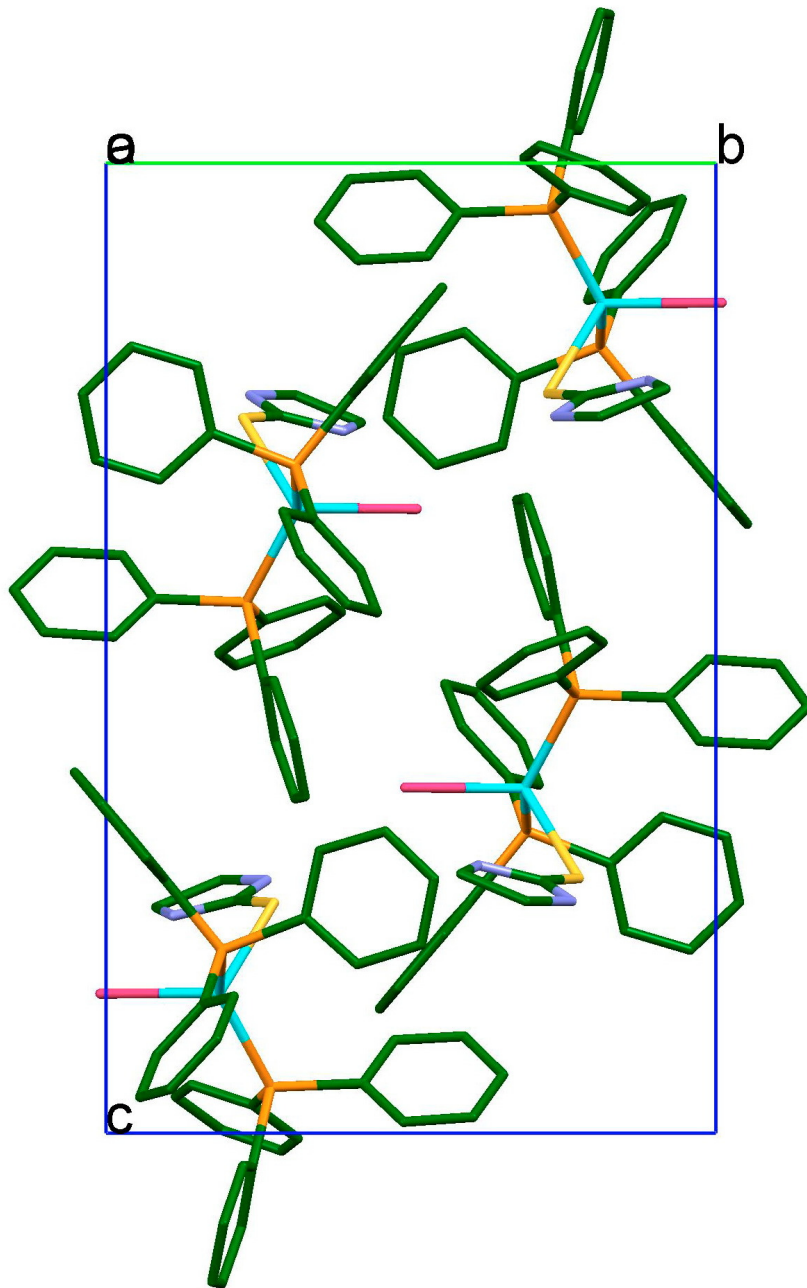
D-H---A	d(D-H)	d(H---A)	d(D---A)	<(DHA)
intermolecular-hydrogen bonding				
N1-H1---Br1	0.86	2.64	3.407(4)	150
[ 3/2-x,-1/2+y,1/2-z]				
intramolecular-hydrogen-bonding				
N2-H2---Br1	0.86	2.55	3.367(3)	159
intramolecular-bonding				
C8-H8---Br(1)	0.93	2.82	3.730(5)	166

หมายเหตุ : D = Donor atom

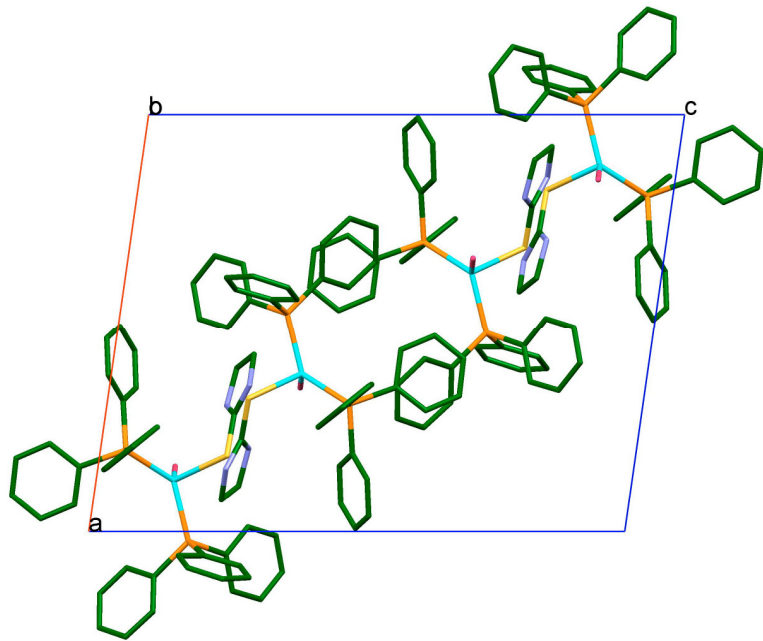
A = Acceptor atom



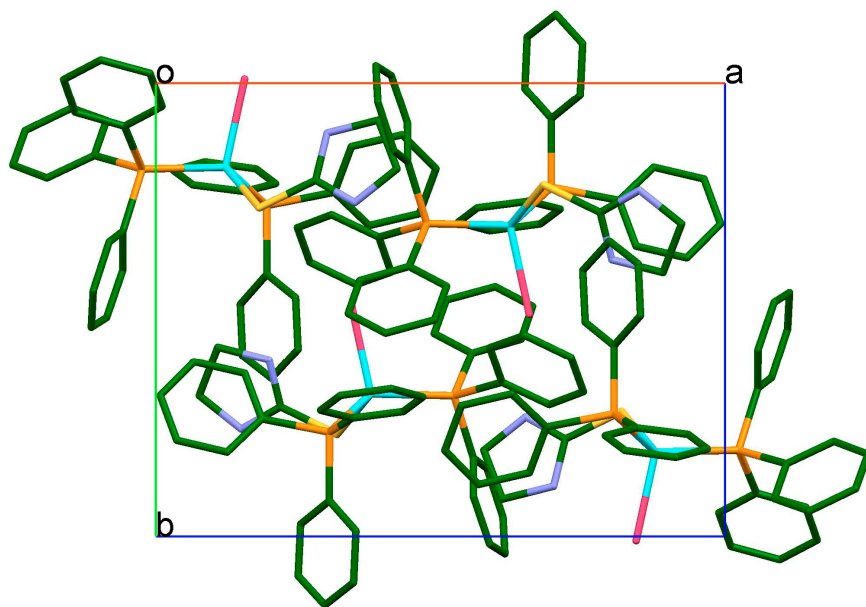
รูปที่ 3.30 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$



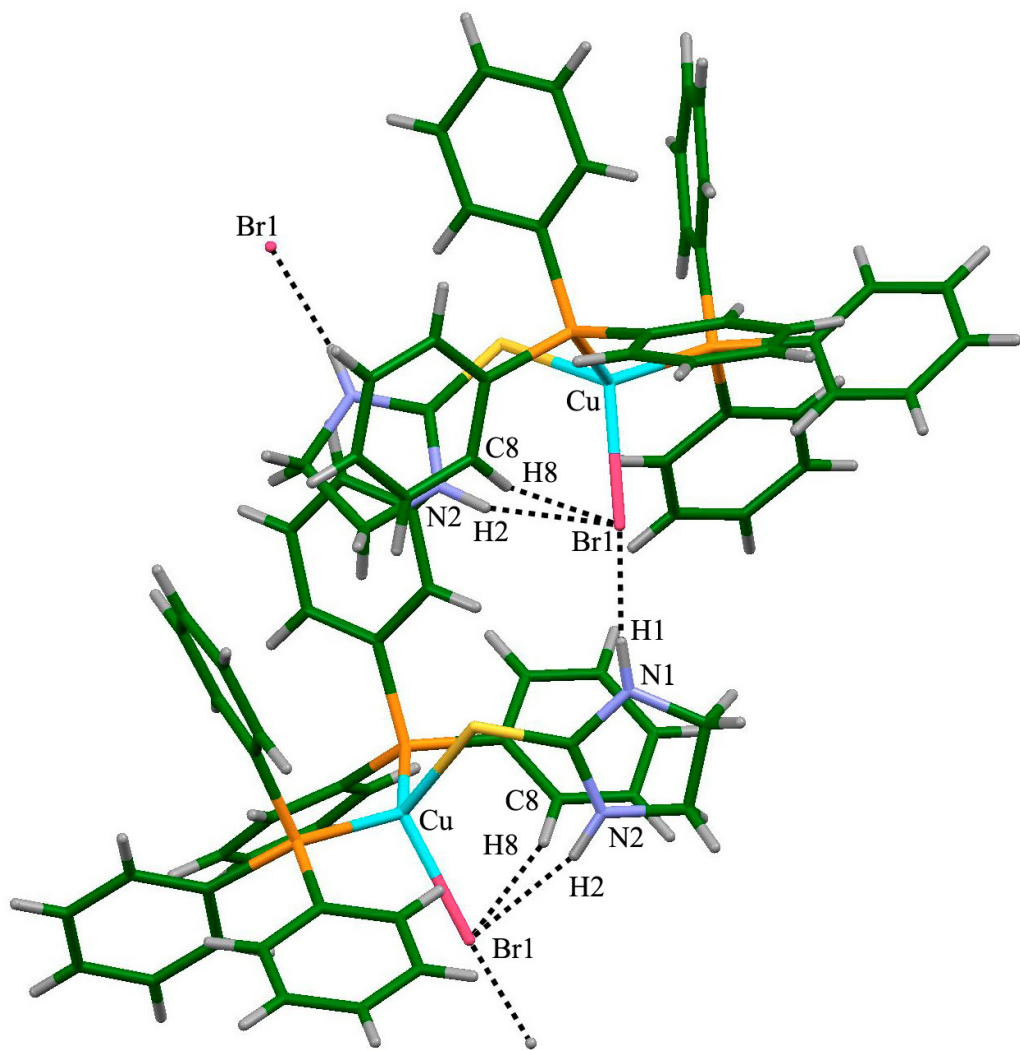
รูปที่ 3.31 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน a



รูปที่ 3.32 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน b



รูปที่ 3.33 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน c



รูปที่ 3.34 แสดงอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br]

ตารางที่ 3.16 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I]

สารประกอบเชิงซ้อน	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)I]	
สูตรโมเลกุล	C <sub>39</sub> H <sub>36</sub> I Cu N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S	
น้ำหนักโมเลกุล	817.14	
อุณหภูมิ	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No.14)	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.4825(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 19.4870(11) Å	$\beta = 92.0870(10)^\circ$
	<i>c</i> = 19.8493(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3665.4(4) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.481 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.612 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1648	
Crystal size	0.26 x 0.153 x 0.037 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.05 to 25.00°	
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Reflections collected	26121	
Independent reflections	6453 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.940 and 0.747	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6453 / 0 / 416	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.102	
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0459, <i>wR</i> 2 = 0.0909	
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0623, <i>wR</i> 2 = 0.0973	

---

ตารางที่ 3.16 (ต่อ )

---

Extinction coefficient	0.00000(10)
Largest diff. peak and hole	0.524 and -0.594 e. Å <sup>-3</sup>

---

ตารางที่ 3.17 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมใน โมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I]

---

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cu(1)-P(1)	2.2910(11)
Cu(1)-P(2)	2.3064(11)
Cu(1)-S(2)	2.3468(12)
Cu(1)-I(1)	2.6669(5)
P(1)-C(1)	1.821(4)
P(1)-C(13)	1.830(4)
P(1)-C(7)	1.835(4)
P(2)-C(31)	1.820(4)
P(2)-C(19)	1.840(4)
P(2)-C(25)	1.843(4)
S(2)-C(37)	1.659(5)
N(1)-C(37)	1.338(5)
N(2)-C(37)	1.318(5)

---



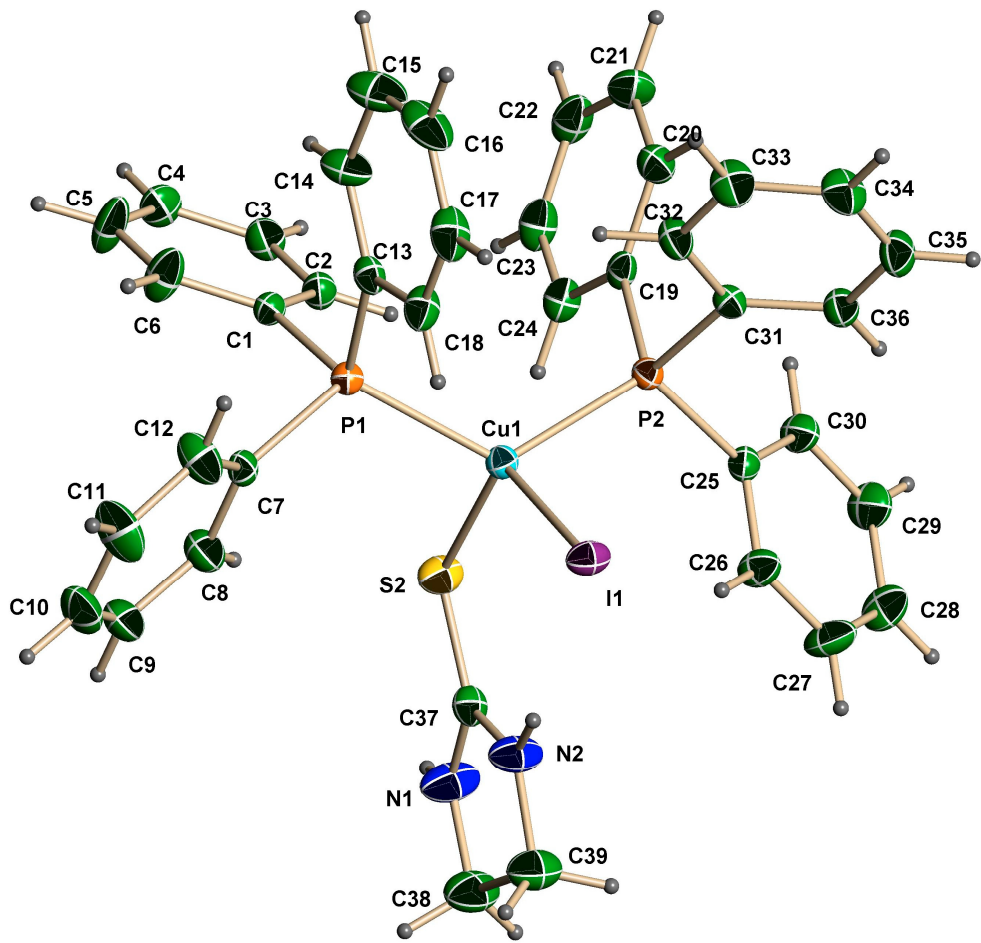
ตารางที่ 3.18 มุมพันธะระหว่างอะตอมใน โมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I]

พันธะ	มุมพันธะ (°)
P(1)-Cu(1)-P(2)	124.64(4)
P(1)-Cu(1)-S(2)	103.82(4)
P(2)-Cu(1)-S(2)	102.73(4)
P(1)-Cu(1)-I(1)	105.45(3)
P(2)-Cu(1)-I(1)	103.43(3)
S(2)-Cu(1)-I(1)	117.88(4)

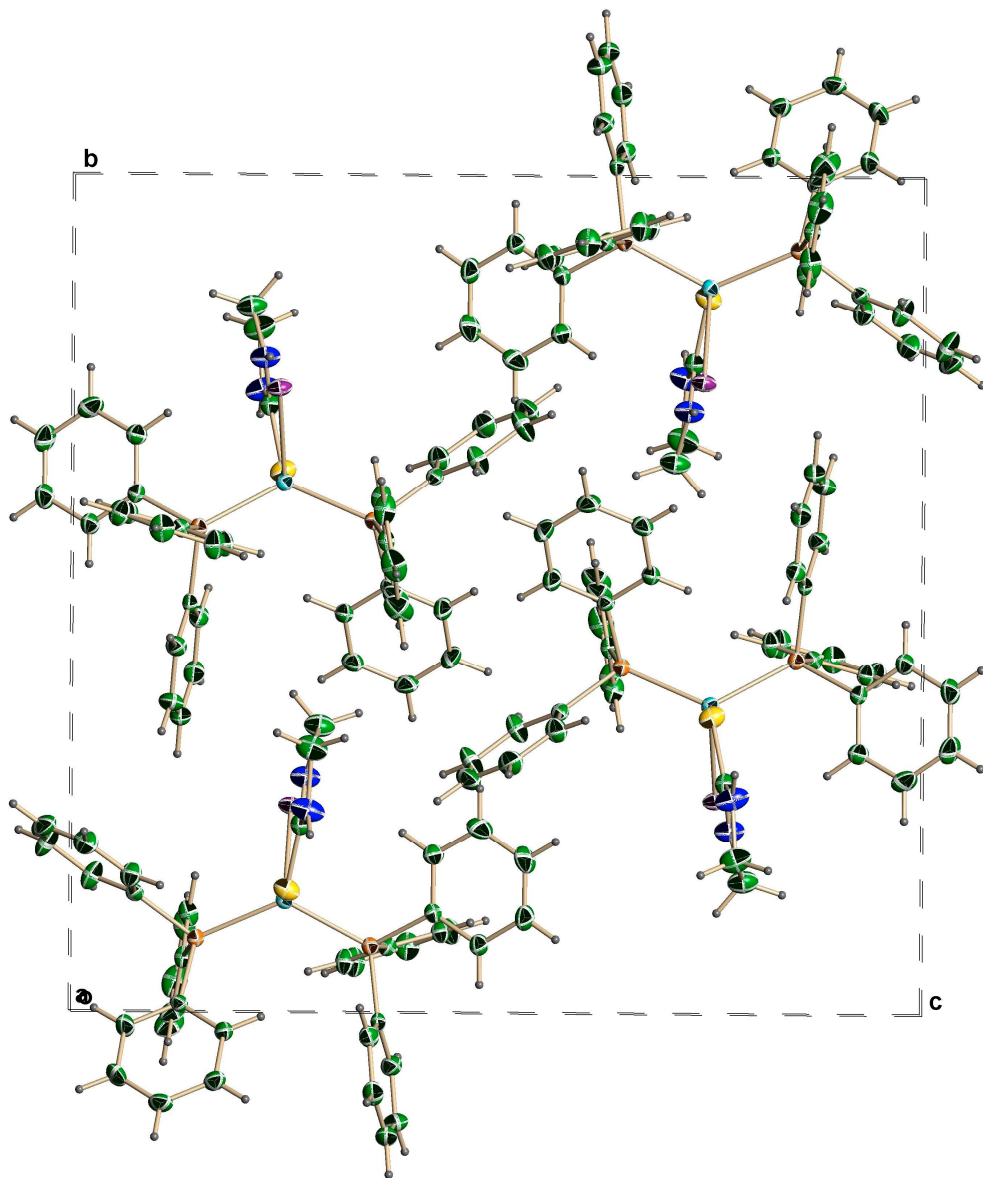
ตารางที่ 3.19 พันธะไฮโดรเจนใน โมเลกุล [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I]

D-H---A	d(D-H)	d(H---A)	d(D---A)	<(DHA)
intermolecular-hydrogen bonding				
N1-H1--- I1 [ x+1, y, z ]	0.860	3.266	3.835	126.05
intramolecular-hydrogen-bonding				
N2-H2A--- I1	0.860	2.898	3.737	165.37

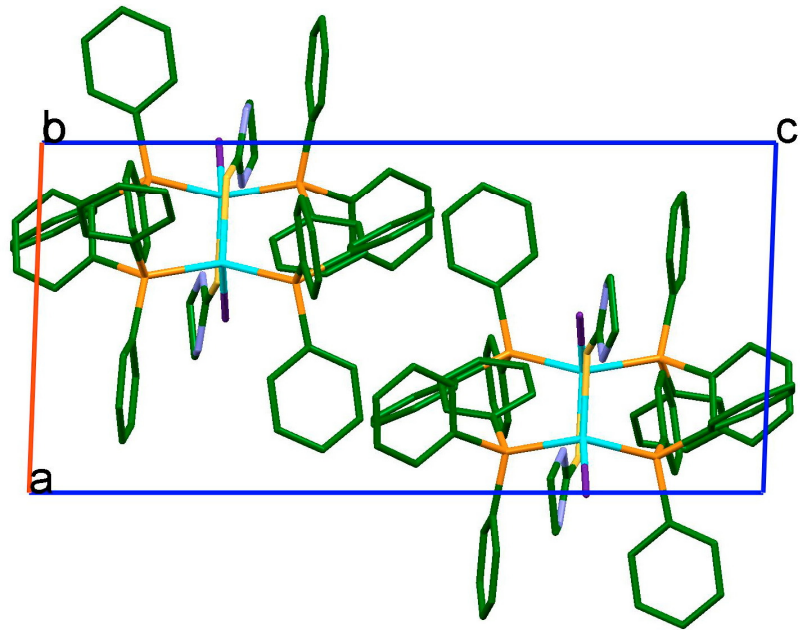
หมายเหตุ : D = Donor atom  
A = Acceptor atom



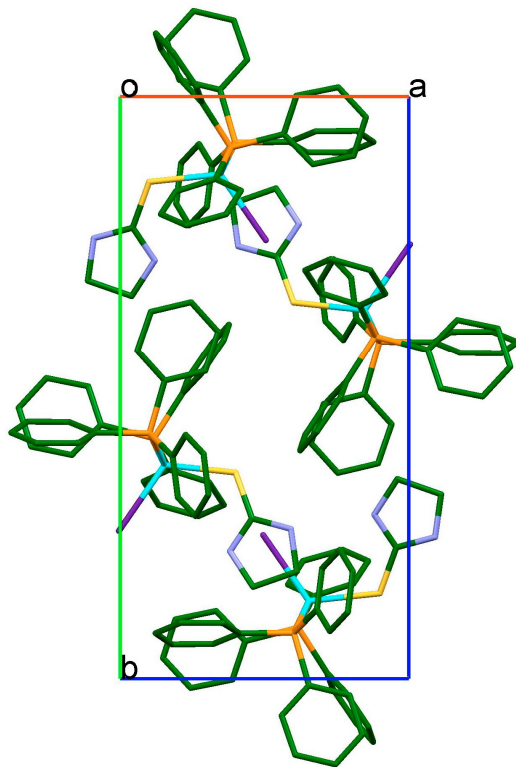
รูปที่ 3.35 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$



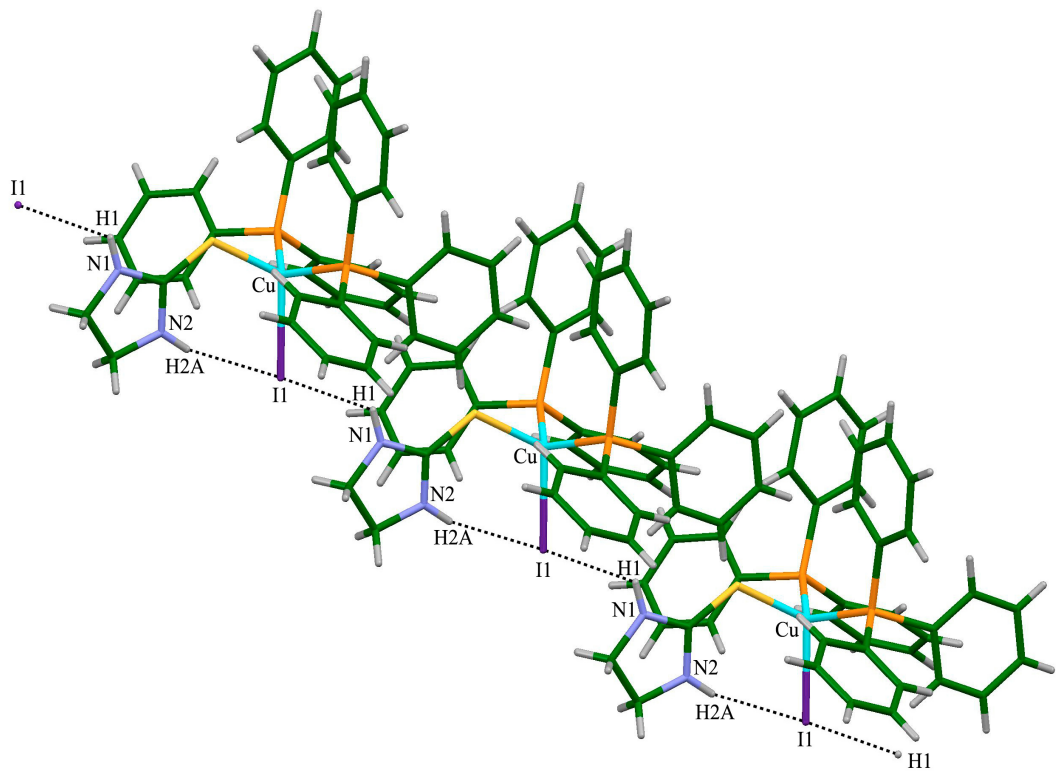
รูปที่ 3.36 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน a



รูปที่ 3.37 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน b



รูปที่ 3.38 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  ในหน่วยเซลล์  
พล็อตตามแกน c



รูปที่ 3.39 แสดงอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(I)เฮไลด์ กับลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรียและไตรฟีนิลฟอสฟีน 3 ชนิดคือ  $[Cu(PPh_3)_2(etu)Cl]$ ,  $[Cu(PPh_3)_2(etu)Br]$  และ  $[Cu(PPh_3)_2(etu)I]$  ได้ข้อมูลต่างๆ เช่น ความยาวพันธะ มุมพันธะ และโครงสร้างดังที่ได้แสดงไปแล้วก่อนหน้านี้ โดยเมื่อพิจารณาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้  $[Cu(PPh_3)_2(etu)X]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) ทั้งหมดเป็นมอนอเมอร์ ตกผลึกอยู่ในระบบ มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ (space group) เป็นแบบ  $P2_1/n$  (No.14) มีจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 4 ไม่มีศูนย์กลางสมมาตรภายในโมเลกุล โดยสารประกอบเชิงซ้อน  $[Cu(PPh_3)_2(etu)Cl]$  และ  $[Cu(PPh_3)_2(etu)Br]$  เป็น isomorphous กันมีโครงสร้างที่เหมือนกัน

โดยในสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิดนั้นจะประกอบไปด้วย ไตรฟีนิลฟอสฟีนจำนวน 2 โมเลกุล เอธิลีนไธโอยูเรียจำนวน 1 โมเลกุล และไอออนของเฮไลด์ จำนวน 1 โมเลกุล โดยรูปทรงทางเรขาคณิตรอบอะตอมของคอปเปอร์เป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่ยึดเบี้ยว โดยรอบอะตอมคอปเปอร์จะประกอบไปด้วย หนึ่งพันธะที่สร้างกับเฮไลด์ หนึ่งพันธะที่สร้างกับซัลเฟอร์จากลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรีย และสองพันธะที่สร้างกับฟอสฟอรัสจากลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนจำนวนสองโมเลกุล

เมื่อพิจารณาความยาวพันธะของอะตอมต่างๆ ที่สร้างพันธะกับอะตอมของคอปเปอร์ซึ่งประกอบไปด้วย Cu-S, Cu-P(1), Cu-P(2), และ Cu-X ( $X=Cl, Br, I$ ) แสดงดังตารางที่ 3.20

ตารางที่ 3.20 แสดงการเปรียบเทียบความยาวพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน

ความยาวพันธะ (Å)	สารประกอบเชิงซ้อน		
	$[Cu(PPh_3)_2(etu)Cl]$	$[Cu(PPh_3)_2(etu)Br]$	$[Cu(PPh_3)_2(etu)I]$
Cu-S	2.3921(8)	2.3789(9)	2.3468(12)
Cu-P(1)	2.2912(8)	2.2881(8)	2.2910(11)
Cu-P(2)	2.2740(8)	2.2730(8)	2.3064(11)
Cu-X	2.4186(8)	2.5494(5)	2.6669(5)

เมื่อพิจารณาความยาวพันธะรอบอะตอมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนของ  $[Cu(PPh_3)_2(etu)Cl]$  ซึ่งแสดงในตารางที่ 3.20 มีความใกล้เคียงกับความยาวพันธะรอบอะตอมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[Cu(PPh_3)_2(tzdtH)Cl]$  ( $Cu-S = 2.418(5)$ ,  $Cu-P(1) = 2.278(3)$ ,  $Cu-P(2) = 2.298(2)$ ,  $Cu-Cl = 2.400(2)$  Å) (Aslanidis *et al.*, 1998)

จากนั้นพิจารณาความยาวพันธะรอบอะตอมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนของ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  พบว่ามีความสอดคล้องกันกับความยาวพันธะในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{meimtH})\text{Br}]$  ( $\text{Cu-S} = 2.375(1)$ ,  $\text{Cu-P}(1) = 2.281(1)$ ,  $\text{Cu-P}(2) = 2.268(1)$ ,  $\text{Cu-Br} = 2.509(0)$  Å) (Karagiannidis *et al.*, 1999)

และทำการพิจารณาเปรียบเทียบความยาวพันธะรอบอะตอมของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนของ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  กับ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{pymtH})\text{I}]$  ซึ่งมีความยาวพันธะรอบอะตอมของคอปเปอร์  $\text{Cu-S} = 2.338(4)$ ,  $\text{Cu-P}(1) = 2.296(4)$ ,  $\text{Cu-P}(2) = 2.303(4)$ ,  $\text{Cu-I} = 2.674(2)$  Å (Aslanidis *et al.*, 1993) พบว่ามีความสอดคล้องกัน

เมื่อพิจารณาค่ามุมต่างๆ รอบอะตอมคอปเปอร์พบว่าอยู่ในช่วง  $99.33(3)$ - $129.31(3)^\circ$ ,  $100.26(3)$ - $129.09(3)^\circ$  และ  $100.26(3)$ - $129.09(3)^\circ$  ในสารประกอบเชิงซ้อนของ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$  และ  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$  ตามลำดับซึ่งแสดงดังตารางที่ 3.21

ตารางที่ 3.21 แสดงการเปรียบเทียบมุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน

มุมพันธะ( $^\circ$ )	สารประกอบเชิงซ้อน		
	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Cl}]$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{Br}]$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{etu})\text{I}]$
P(1)-Cu(1)-P(2)	129.31(3)	129.09(3)	124.64(4)
P(1)-Cu(1)-S(2)	99.33(3)	100.26(3)	103.82(4)
P(2)-Cu(1)-S(2)	103.51(3)	104.10(3)	102.73(4)
P(1)-Cu(1)-X(1)	102.70(3)	101.46(2)	105.45(3)
P(2)-Cu(1)-X(1)	110.60(3)	109.90(2)	103.43(3)
S(2)-Cu(1)-X(1)	110.16(3)	111.37(2)	117.88(4)

หมายเหตุ X = Cl, Br, I

ซึ่งจากตารางการเปรียบเทียบมุมพันธะรอบอะตอมของคอปเปอร์ พบว่ามุมพันธะของ P(1)-Cu(1)-P(2) มีขนาดเพิ่มขึ้นจากมุมทรงเหลี่ยมสี่หน้าปกติ ( $109.4^\circ$ ) โดยเป็นผลมาจากความเกะกะของลิแกนด์ไทรฟีนิลฟอสฟินที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ใน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{meimtH})\text{Br}]$  [ $\text{P-Cu-P} = 130.9^\circ$ ] และใน  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{pymtH})\text{Br}]$  [ $\text{P-Cu-P} = 125.0^\circ$ ]

ส่วนมุมพันธะของ S-Cu-P(1) และ S-Cu-P(2) มีขนาดมุมพันธะที่ลดลงจากมุมทรงเหลี่ยมที่หน้าปกติ (Aslanidis *et al.*, 1993)

นอกจากนี้ในสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ทั้ง 3 ชนิดมีการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง N-H---X (X=Cl, Br, I) และ C-H---X โดยแรงกระทำดังกล่าวนี้จะทำให้สารประกอบเชิงซ้อนมีความเสถียรในสภาวะของแข็ง ดังแสดงในตารางที่ 3.22

ตารางที่ 3.22 แสดงอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ เชิงซ้อน	D-H---A	ความยาวพันธะ (Å)			มุมพันธะ (°)
		D-H	H---A	D---A	D-H---A
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Cl]	N(1)-H(1)---Cl(1)	0.86	2.51	3.311(3)	156
	N(2)-H(2)---Cl(1)	0.86	2.41	3.231(3)	160
	C(8)-H(8)---Cl(1)	0.93	2.75	3.653(3)	164
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)Br]	N(1)-H(1)---Br(1)	0.86	2.64	3.407(4)	150
	N(2)-H(2)---Br(1)	0.86	2.55	3.367(3)	159
	C(8)-H(8)---Br(1)	0.93	2.82	3.730(5)	166
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (etu)I]	N(1)-H(1)---I(1)	0.86	3.266	3.835	126
	N(2)-H(2)---I(1)	0.86	2.898	3.737	165

หมายเหตุ: D = Donor atom

A = Acceptor atom

จากข้อมูลพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิด พบว่าพันธะไฮโดรเจนที่เกิดในสารประกอบเชิงซ้อนของ [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Cl] มีความแข็งแรงมากที่สุดรองลงมาคือ [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)Br] และที่อ่อนที่สุดคือ [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(etu)I] ซึ่งสามารถดูได้จากค่าความยาวพันธะของ H---A ในตาราง ถ้าความยาวพันธะของ H---A มีค่าน้อยแสดงว่าพันธะมีความแข็งแรงมาก