บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่ได้มาจากการศึกษาปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) จากผลึกวิธีนี้ถูกนำมาใช้ครั้งแรกในปี 1913 โดย W.L. Bragg ซึ่งได้แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และอีก 15 ปีต่อมา Kathleen Lonsdale ได้ใช้วิธีการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อแสดงให้เห็นว่าวงเบนซีนมีลักษณะเป็นหกเหลี่ยมด้านเท่า ไม่ใช่วงของพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ (จินตนา, 2537) หลังจากนั้นการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลก็ได้รับความสนใจและพัฒนามาตลอด เนื่องจากผลที่ได้นี้จะเป็นข้อมูลที่สำคัญที่นำไปสู่ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติต่างๆ ของสาร ทั้งทางเคมีและทางกายภาพต่อไป

โดยในงานวิจัยชิ้นนี้จะเป็นการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ โดยคอปเปอร์ (Cu) หรือทองแดง เป็นธาตุหมู่ IB หรือหมู่ 11 จัดเป็นโลหะทรานซิชันและเป็นธาตุทรานซิชันแถวที่ 1 มีการจัดโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น [Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$ ถึงแม้ว่า การจัดอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ใน ns^{1} คล้ายกับโลหะอัลคาไลน์ แต่ก็มีสมบัติที่แตกต่างกันมากเช่น มีค่า effective nuclear charge และค่าพลังงานไอออไนซ์เซชันสูงกว่ามาก เลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ในสารประกอบที่เสถียรและพบมาก คือ +1 และ +2 ส่วน +3 และ +4 พบน้อยมาก (Cotton and Wilkinson, 1988)

การจัดตัวของคอปเปอร์(I) จะมีรูปทรงทางเรขาคณิตแตกต่างกันเนื่องมาจากการจัดอิเล็กตรอนเต็มใน d ออร์บิทัล (closed-shell configuration) ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) เป็นแบบไดอะแมกเนติก (diamagnetic) และไม่มีสี ในกรณีที่มีสีอาจเป็นเพราะการที่สารประกอบเชิงซ้อนได้รับพลังงานแสงแล้วทำให้อิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลของคอปเปอร์ (I) ถูกกระตุ้นเข้าไปอยู่ในออร์บิทัลว่างของลิแกนด์ หรือเป็นเพราะลิแกนด์นั้นมีสี จากการศึกษาเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จะมีตั้งแต่ 2, 3, 4, และ 5 แต่ที่พบมากที่สุดคือ 4 ส่วนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) พบว่าการจัดตัวของอะตอมคอปเปอร์(I) มีหลายแบบ แต่ที่พบมากมี 2 แบบ คือ ทรงสี่หน้า และ สามเหลี่ยมแบนราบ

คอปเปอร์เป็นแร่ธาตุที่มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตทั้งพืช สัตว์ และจุลินทรีย์ ในสัตว์ชั้นสูงพบมากในเนื้อเยื่อตับ สมอง ไต และกล้ามเนื้อหัวใจ คนที่โตเต็มวัยจะมีส่วนประกอบของคอปเปอร์โดยเฉลี่ยประมาณ 100 มิลลิกรัม (Nelson and Cox, 2004) คอปเปอร์(I) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโปรตีนหลายชนิดทั้งในพืชและสัตว์ เช่น ในบลูโปรตีน ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์กับกรดอะมิโน เป็นต้น (บุษยา, 2546)

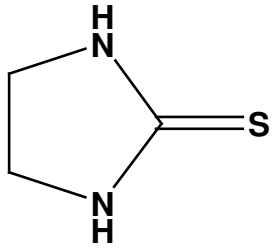
นอกจากนี้แล้วโลหะคอปเปอร์หรือทองแดงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย ได้แก่ ทำผลิตภัณฑ์ไฟฟ้า เช่น ทำลวดนำไฟฟ้า มอเตอร์ ไดนาโม หรือ ใช้ในอุตสาหกรรม เช่น ข้อต่อ ระบบปรับอากาศ ระบบให้ความร้อน และการชุบโลหะ

คอปเปอร์(I) จัดเป็น soft acceptor จึงเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับพวก soft donor ligand ได้ดีโดยเฉพาะลิแกนด์ไธโอยูเรียและซับสติติวเตดไธโอยูเรีย ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่น่าสนใจเนื่องจากมีอะตอมของไนโตรเจน(N) และซัลเฟอร์(S) ซึ่งทั้งไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ต่างก็เป็นอะตอมที่เป็นส่วนประกอบของโปรตีนหลายชนิดในสิ่งมีชีวิตที่สามารถเกิดพันธะกับโลหะคอปเปอร์ได้ (ลม้าย, 2543)

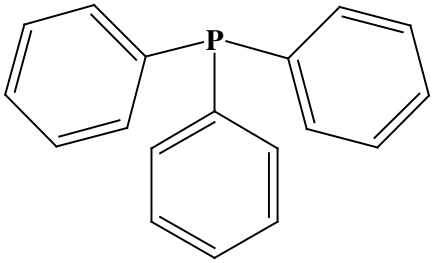
เคยมีการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) กับลิแกนด์ประเภทซับสติติวเตดไธโอยูเรียมาบ้างก่อนหน้านี้ดังตัวอย่าง เช่น $[Cu(tu)_3]Cl$ (Okaya, 1964) มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบพอลิเมอร์ สเตอริโอเคมีของโลหะคอปเปอร์เป็นแบบทรงสี่หน้า $[Cu(etu)_4]NO_3$ (Bowmaker, 1994) มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบมอโนเมอร์ สเตอริโอเคมีของโลหะคอปเปอร์เป็นแบบทรงสี่หน้า

นอกจากนั้นคอปเปอร์(I) ยังสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ที่มีอะตอมของฟอสฟอรัส(P) ได้เป็นอย่างดี โดยเฉพาะลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนดังตัวอย่างเช่น $[Cu(PPh_3)_3Cl_2]$ (VicenZo,1972) มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบไดเมอร์ สเตอริโอเคมีของโลหะคอปเปอร์อะตอมที่หนึ่งเป็นแบบสามเลี่ยมแบนราบ ในขณะที่คอปเปอร์อะตอมที่สองเป็นแบบทรงสี่หน้า

จึงมีความสนใจในการศึกษาโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเกลือของคอปเปอร์(I) ซึ่งมีแอนไอออนเป็นคลอไรด์ โบรไมด์ และไอโอไดด์ กับลิแกนด์ประเภทซับสติติวเตดไธโอยูเรีย คือ เอธิลีนไธโอยูเรีย เขียนย่อว่า etu โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 1.1 และลิแกนด์ฟอสฟีน คือ ไตรฟีนิลฟอสฟีน เขียนย่อว่า PPh_3 โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 1.2 ในลักษณะ mixed ligand โดย ลิแกนด์เหล่านี้มีทั้งอะตอมซัลเฟอร์(S) ไนโตรเจน(N) และฟอสฟอรัส(P) ที่สามารถเกิดพันธะกับโลหะคอปเปอร์ได้จึงมีความน่าสนใจในการสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ดังกล่าว

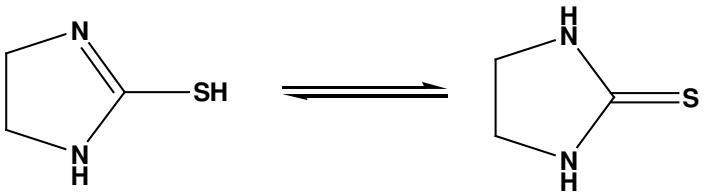


รูปที่ 1.1 โครงสร้างของ เอธิลีนไธโอยูเรีย(etu)



รูปที่ 1.2 โครงสร้างของ ไตรฟีนิลฟอสฟีน(PPh_3)

จากโครงสร้างของเอธิลีนไธโอยูเรียจะเห็นว่า มีหมู่ thioamide ซึ่งมีทั้งอะตอมไนโตรเจนและอะตอมซัลเฟอร์ที่สามารถเกิดพันธะกับโลหะได้ โดยก่อนที่จะทำปฏิกิริยากับโลหะคอปเปอร์ ลิแกนด์ etu อาจจะอยู่ในรูป thione หรือ thiol ซึ่งสามารถที่จะเกิด tautomerism เปลี่ยนไปมาระหว่าง thione และ thiol เมื่ออยู่ในรูปของสารละลาย (Rout and Sowrirajan, 1984) ดังรูปที่ 1.3



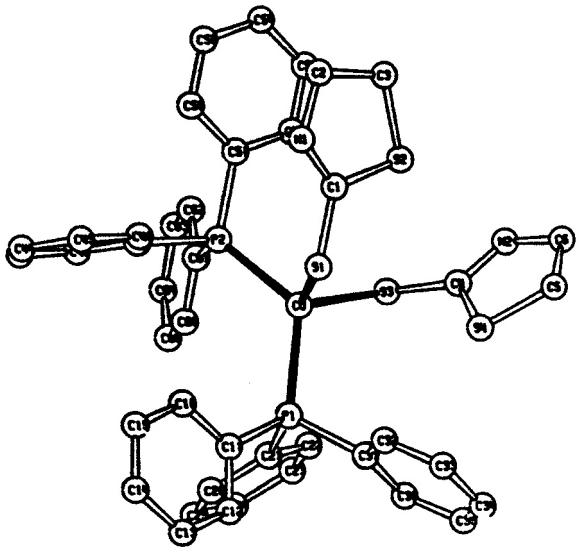
รูปที่ 1.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงของ thione และ thiol

ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนั้นลิแกนด์ที่มีหมู่ thioamide อาจใช้อะตอมซัลเฟอร์เพียงตำแหน่งเดียวในการโคออร์ดิเนต เช่น $[Ag(ettu)_3Cl]$ (Saithong, 2003) หรืออาจใช้ทั้งอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนในการโคออร์ดิเนต ส่วนลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนนั้นสามารถที่จะใช้อะตอมของฟอสฟอรัสเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้เพียงอะตอมเดียว

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ ศึกษาสมบัติทางกายภาพ ลักษณะทางเคมี และหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเกลือของโลหะคอปเปอร์(I)เฮไลด์ (CuX ; X = Cl, Br, I) กับลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรียและลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน ซึ่งจะได้ข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อน เพื่อนำไปเป็นฐานข้อมูลและพร้อมนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป

การตรวจเอกสาร

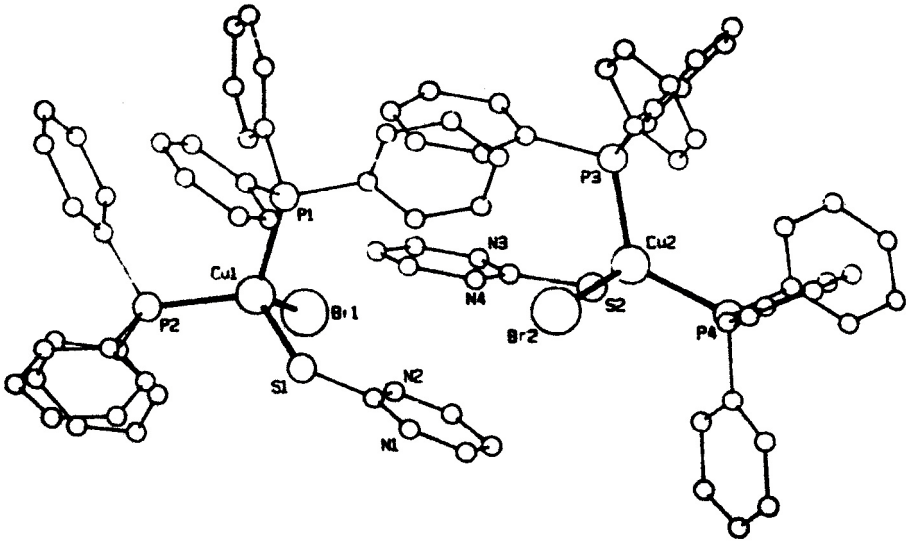
ในปี 1989 Karagiannidis และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) กับลิแกนด์ heterocyclic thiones และ triphenylphosphine พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นมอนอนิวเคลียร์มีสูตรทั่วไปคือ $[Cu(L)_2(PPh_3)_2]NO_3$ (L = 1,3-thiazolidine-2-thione (tzdtH)) จากนั้นได้ทำการศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้เทคนิค elemental analysis, infrared, UV-Vis , NMR spectroscopy และใช้วิธี single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ $[Cu(tzdtH)_2(PPh_3)_2]NO_3$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.4 (Karagiannidis *et al.*, 1989)



รูปที่ 1.4 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(tzdtH)_2(PPh_3)_2]NO_3$

ข้อมูลผลึก ลักษณะของผลึกไม่มีสี ระบบผลึกเป็น มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/c$, a = 16.314(2), b = 9.981(2), c = 25.799(3) Å, β = 89.39(1)°, V = 4200 Å^3 และ Z = 4

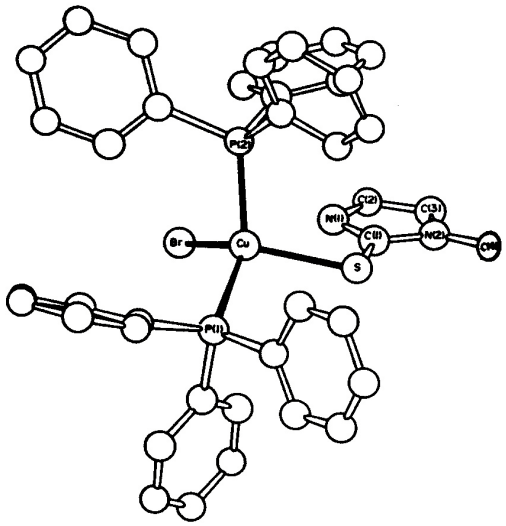
ในปี 1989 Lecomte และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I)โบรไมด์กับลิแกนด์ heterocyclic thiones และ triphenylphosphine ในอัตราส่วนโมล 1 : 1 : 2 ในตัวทำละลาย THF พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นมอนอนิวเคลียร์มีสูตรทั่วไปคือ $[Cu(L)(PPh_3)_2Br]$ (L = pyrimidine-2-thione (pymtH)) จากนั้นทำการศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ โดยใช้เทคนิค elemental analysis, UV-Vis และ NMR spectroscopy และใช้วิธี single-crystal X-ray diffraction ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของ $[Cu(PPH_3)_2(pymth)Br]$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.5 (Lecomte *et al.*, 1989)



รูปที่ 1.5 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPH_3)_2(pymtH)Br]$

ข้อมูลผลึก ลักษณะของผลึกมีสีเหลือง ระบบผลึกเป็น มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/n$, a = 13.035(2), b = 43.660(9), c = 13.446(2) Å , β = 90.68(2)° และ V = 7652 Å^3, R = 0.037, R_w = 0.069

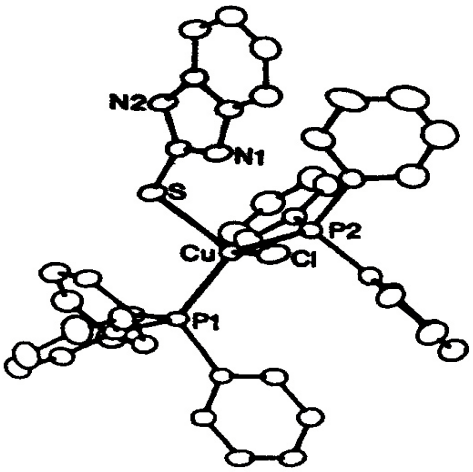
ในปี 1990 Karagiannidis และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I)เฮไลด์ กับลิแกนด์ heterocyclic thiones และ triphenylphosphine ในอัตราส่วนโมล 1 : 1 : 2 ในตัวทำละลาย THF พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนมีสูตรทั่วไปคือ $[Cu(PPh_3)_2(L)X]$ (L =heterocyclic thiones) (X = Cl, Br, I) โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถเตรียมได้เป็นผลึกเดี่ยวคือ $[Cu(PPh_3)_2(meimtH)Br]$ (meimtH=1-methyl-1,3-imidazoline-2-thione)จากนั้นใช้วิธีทางเคมี เพื่อหาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนและใช้เทคนิค single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(meimtH)Br]$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.6 (Karagiannidis *et al*., 1990)



รูปที่ 1.6 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(meimtH)Br]$

ข้อมูลผลึก ลักษณะของผลึกเป็น prisms หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 9.988(3), b = 10.212(2), c = 21.066(5) Å , α = 94.86(2), β = 91.70(2), γ= 119.16(2)° , Z = 2, R = 0.0330

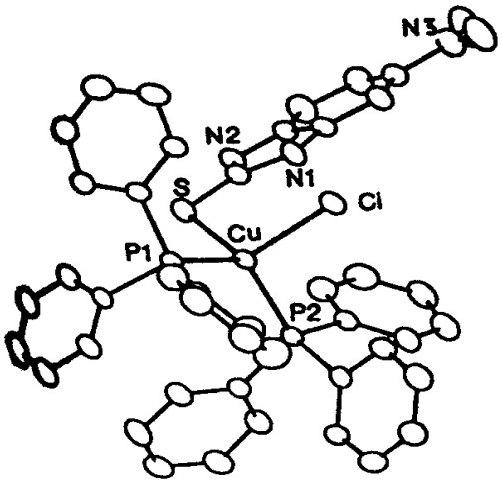
ในปี 1991 Skoulika และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (I) คลอไรด์ กับ ลิแกนด์ heterocyclic thiones และ triphenylphosphine โดยใช้อัตราส่วนโมล 1 : 1 :2 ในตัวทำละลายอะซีโตน และหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(PPh_3)_2(bzimtH_2)Cl]$ ($bzimtH_2$ = benz-1,3-imidazoline-2-thione) (A) และ$[Cu(PPh_3)_2(nbzimtH_2)Cl]$ ($nbzimtH_2$ = 5-nitro-2-benz-1,3-imidazoline-2-thione) (B) โดยผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน A มีสีเหลือง ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน A แสดงดังรูปที่ 1.7 (Skoulika *et al*., 1991)



รูปที่ 1.7 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(bzimtH_2)Cl]$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(bzimth_2)Cl]$ ระบบผลึกคือ มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/c$, $a = 13.147(2)$, $b = 18.592(3)$, $c = 17.259(3)$ Å , $\beta = 97.45(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.036$, $R_w = 0.036$

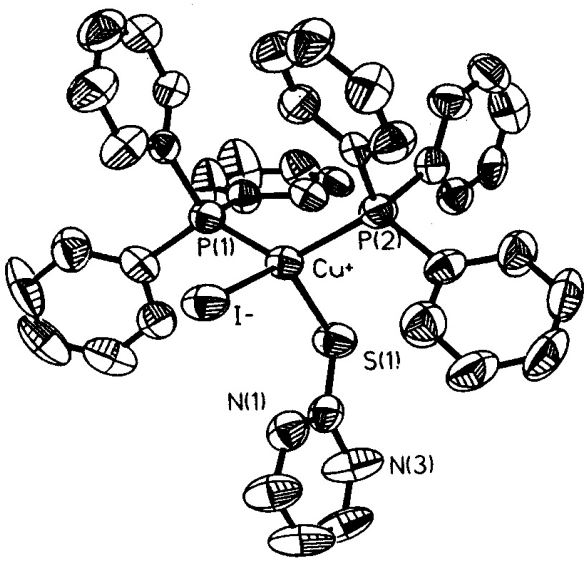
ส่วนผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน B มีสีเหลือง ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน B แสดงดังรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(nbzimtH_2)Cl]$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(nbzimtH_2)Cl]$ ระบบผลึกคือ ไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, $a = 10.815(6)$, $b = 13.109(2)$, $c = 18.211(3)$ Å , $\alpha = 110.87(1)$, $\beta = 100.55(4)$, $\gamma = 91.97(4)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.060$, $R_w = 0.062$

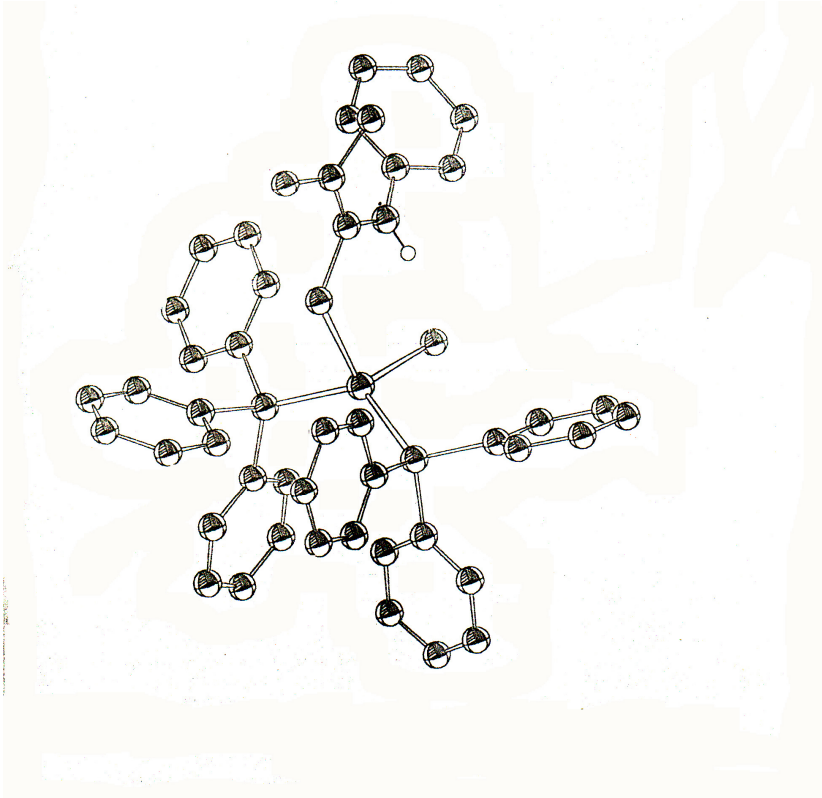
ในปี 1993 Aslanidis และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $[Cu(PPh_3)I]_4$ กับ heterocyclic thiones ในอัตราส่วนโมล 1 : 4 ในตัวทำละลาย CH_3CN พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นมอนอนิวเคลียร์มีสูตรทั่วไปคือ $[Cu(PPh_3)_2(L)I]$ (L = heterocyclic thiones) และสามารถเตรียมได้เป็นผลึกเดี่ยวก็คือ $[Cu(PPh_3)_2(pymtH)I]$ (pymtH = pyrimidine-2-thione) ผลึกที่ได้มีสีเหลือง จากนั้นใช้วิธีทางเคมี เพื่อหาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนและใช้เทคนิค single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(pymtH)I]$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.9 โดยรูปทรงทางเรขาคณิตของอะตอมคอปเปอร์เป็นแบบทรงสี่หน้าที่บิดเบี้ยวและนอกจากนี้ยังมีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นภายในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน (Aslanidis *et al.*, 1993)



รูปที่ 1.9 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(pymtH)I]$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(pymtH)I]$ ระบบผลึกคือ มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/n$, $a = 9.708(2)$, $b = 19.838(4)$, $c = 19.893(4)$ Å , $\beta = 92.53(3)^\circ$, $Z = 4$

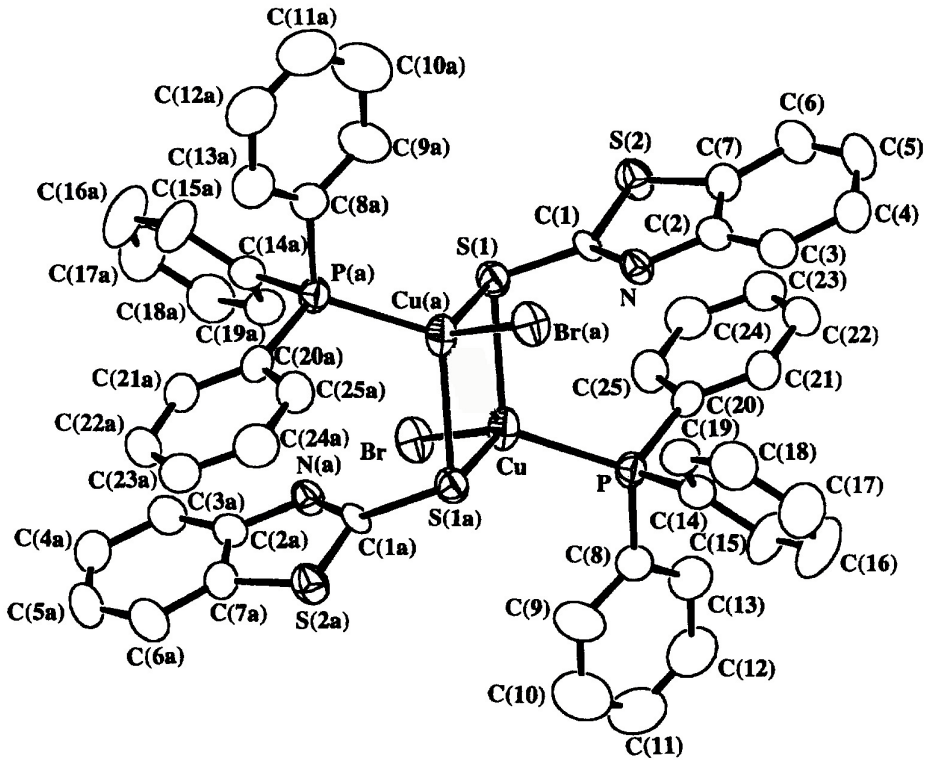
ในปี 1995 Ramsharan และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I) คลอไรด์กับลิแกนด์ *N*,*N*-dimethyl-*N*-phenylthiourea (dmptH) และ triphenylphosphine พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นมอนอนิวเคลียร์คือ $[Cu(PPH_3)_2(dmptH)Cl]$ จากนั้นทำการศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ โดยใช้เทคนิค elemental analysis, UV-Vis และ NMR spectroscopy และใช้วิธี single-crystal X-ray diffraction ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของ $[Cu(PPH_3)_2(dmptH)Cl]$ ดังแสดงดังรูปที่ 1.10 (Ramsharan *et al*., 1995)



รูปที่ 1.10 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPH_3)_2(dmptH)Cl]$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(PPH_3)_2(dmptH)Cl]$ ระบบผลึกคือ ไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, $a = 10.182(4)$, $b = 13.480(3)$, $c = 14.864(8)$ Å, $\alpha = 79.73(3)$, $\beta = 78.49(3)$, $\gamma = 84.82(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.040$, $R_w = 0.034$

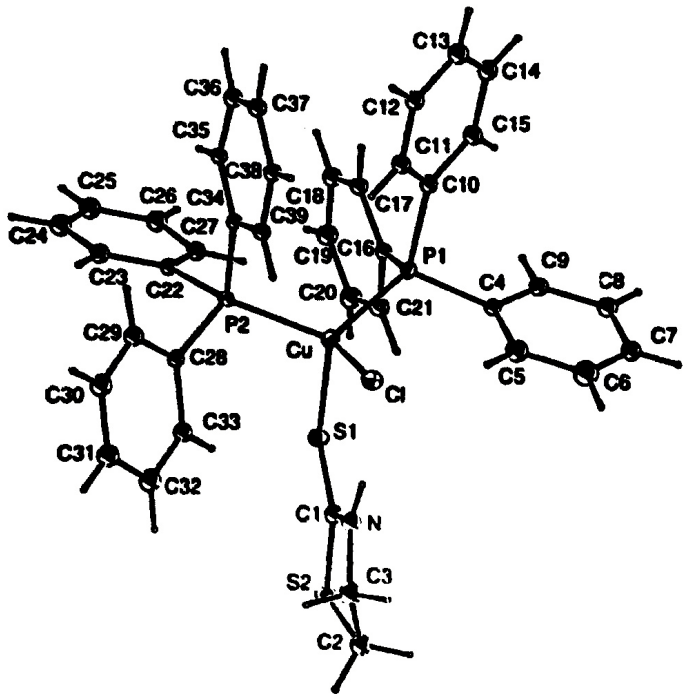
ในปี 1996 Lang และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ คอปเปอร์(I) โดยใช้ CuBr ทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ benz-1,3-thiazolidine-2-thione (bztzdtH) และ triphenylphosphine พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้คือ $[Cu(bztzdtH)(PPh_3)Br]_2$ จากนั้น ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ โดยใช้วิธี single-crystal X-ray diffraction พบว่ามีลักษณะเป็นไดเมอร์ โดยมีอะตอมของซัลเฟอร์จากลิแกนด์ bztzdtH ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมอะตอมคอปเปอร์ทั้ง 2 และเมื่อพิจารณาสเตอริโอเคมีของโลหะคอปเปอร์พบว่าเป็นแบบ pseudo-tetrahedral โดยโครงสร้างของ $[Cu(bztzdtH)(PPh_3)Br]_2$ แสดงดังรูปที่ 1.11 (Lang *et al.*, 1996)



รูปที่ 1.11 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(bztzdtH)(PPh_3)Br]_2$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(bztzdtH)(PPh_3)Br]_2$ ระบบผลึกคือ มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $C2/c$, $a = 25.991(14)$, $b = 9.206(1)$, $c = 19.943(3)$ Å , $\beta = 100.02(1)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.033$

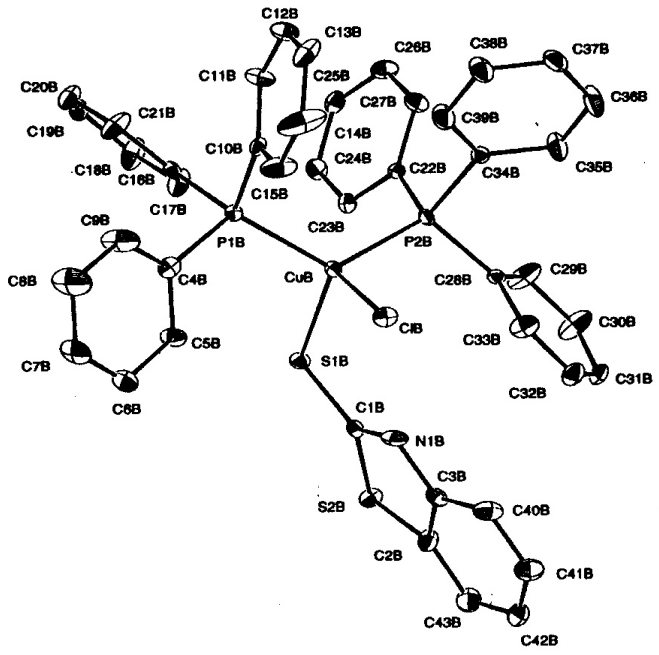
ในปี 1998 Aslanidis และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง [Cu(PPh_3)$_3$Cl] กับ heterocyclic thiones โดยเริ่มต้นจากการนำ [Cu(PPh_3)$_3$Cl] มาละลายในตัวทำละลาย CH_3CN จากนั้นเติมสารละลายของ thione ใน C_2H_5OH ลงไปทำปฏิกิริยากัน พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นมอนอนิวเคลียร์มีสูตรทั่วไปคือ [Cu(PPh_3)$_2$(L)Cl] (L = heterocyclic thiones เช่น 1,3-thiazolidine-2-thione(tzdtH)) และสามารถเตรียมสารได้เป็นผลึกเดี่ยวก็คือ [Cu(PPh_3)$_2$(tzdtH)Cl] จากนั้นใช้วิธีทางเคมี เพื่อหาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อน และใช้เทคนิค single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ [Cu(PPh_3)$_2$(tzdtH)Cl] ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.12 (Aslanidis *et al*., 1998)



รูปที่ 1.12 โครงสร้างผลึกของ [Cu(PPh_3)$_2$(tzdtH)Cl]

ข้อมูลผลึกของ [Cu(PPh_3)$_2$(tzdtH)Cl] ระบบผลึกคือ มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/c$, $a = 14.31(2)$, $b = 10.009(10)$, $c = 24.52(2)$ Å , $\beta = 93.53(7)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.0562$

ในปี 1999 Cox และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ กับ benz-1,3-thiazolidine-2-thione (bztzdtH) ในอัตราส่วนโมล 1 : 2 ในตัวทำละลาย CH_3CN/CH_3OH ได้สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(PPh_3)_2(bztzdtH)Cl]$ เป็นผลึกสีส้ม จากนั้น ทำการศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค IR, UV-vis, ^{1}H-NMR spectroscopy และใช้วิธี single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(bztzdtH)Cl]$ ดังแสดงในรูปที่ 1.13 (Cox *et al.*, 1999)

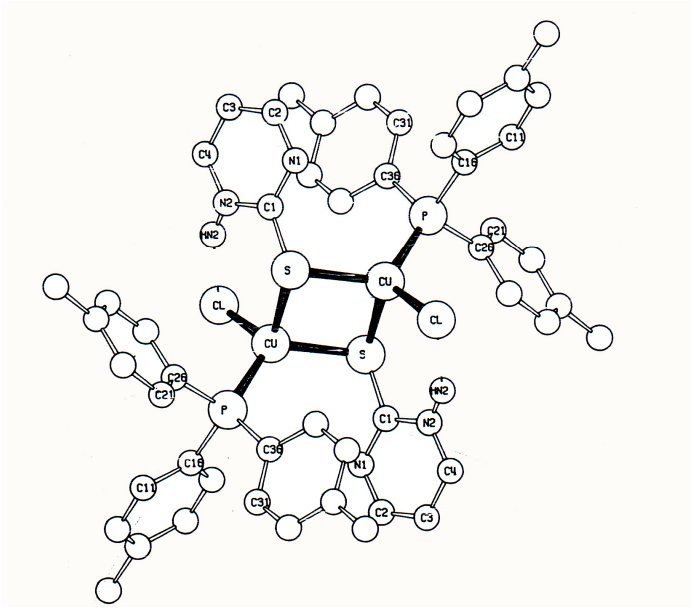


รูปที่ 1.13 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(bztzdtH)Cl]$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(PPh_3)_2(bztzdtH)Cl]$ ระบบผลึกคือ ไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, $a = 9.998(5)$, $b = 20.313(10)$, $c = 20.874(7)$ Å , $\alpha = 82.93(6)$, $\beta = 77.99(8)$, $\gamma = 83.60(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.060$, $R_w = 0.0399$

และนอกจากนี้แล้วยังเคยมีการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงของคอปเปอร์(I) กับ heterocyclic thiones และลิแกนด์ในกลุ่ม phosphine ดังนี้

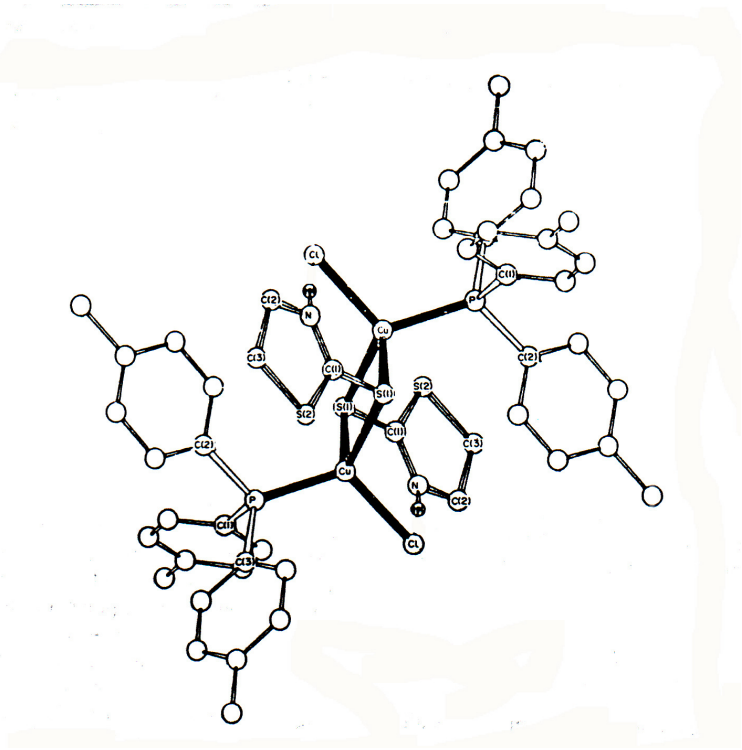
ในปี 1990 Karagiannidis และคณะได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $[Cu(tptp)X]_4$ (tptp = tri-*p*-tolyl-phosphine) กับ heterocyclic thiones ในอัตราส่วนโมล 1 : 4 ในตัวทำละลาย CH_3CN พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นไบนิวเคลียร์มีสูตรทั่วไปคือ $[Cu(tptp)(L)X]_2$ (L = heterocyclic thiones คือ pyrimidine-2-thione(pymtH)) และสามารถเตรียมสารได้เป็นผลึกเดี่ยวก็คือ $[Cu(tptp)(pymtH)Cl]_2$ จากนั้นทำการศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR spectroscopy และใช้วิธี single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ $[Cu(tptp)(pymtH)Cl]_2$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.14 (Karagiannidis *et al.*, 1990)



รูปที่ 1.14 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(tptp)(pymtH)Cl]_2$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(tptp)(pymtH)Cl]_2$ ระบบผลึกคือ ไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, $a = 9.512(2)$, $b = 10.388(3)$, $c = 14.474(2)$ Å , $\alpha = 99.0(2)$, $\beta = 73.28(1)$, $\gamma = 116.22(2)^\circ$, $Z = 1$, $R = 0.0315$, $R_w = 0.0402$

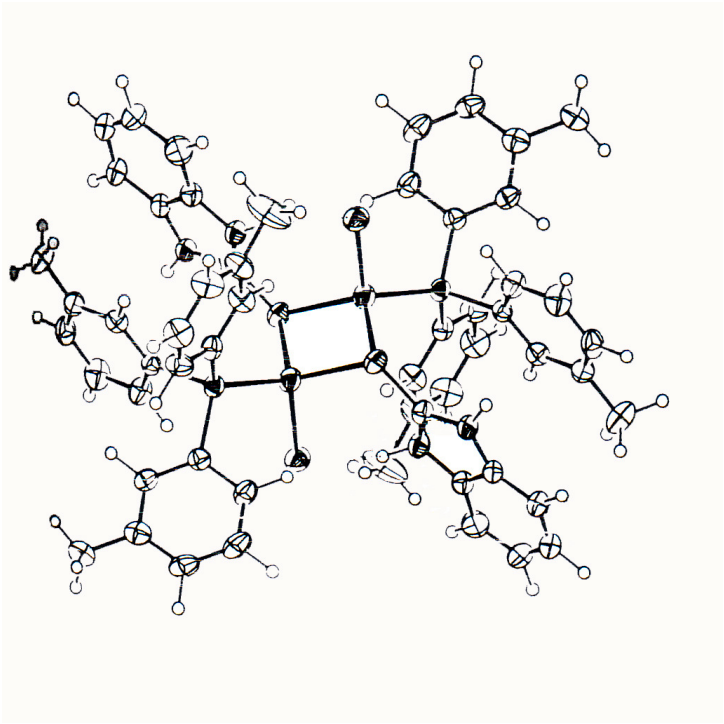
ในปี 1991 Hadjikakou และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(tptp)(tzdtH)Cl]_2$ โดยเริ่มต้นจากการใช้ $[Cu(tptp)Cl]_4$ (tptp = tri-*p*-tolyl-phosphine) ละลายในตัวทำละลาย CH_3CN จากนั้นเติมสารละลายของ 1,3-thiazolidine-2-thione (tzdtH) ใน CH_3OH ลงไป ให้ความร้อน พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นไบนิวเคลียร์มีสูตรทั่วไปคือ $[Cu(tptp)(L)X]_2$ (L = heterocyclic thiones) จากนั้นทำการศึกษาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR spectroscopy และใช้วิธี single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ $[Cu(tptp)(tzdtH)Cl]_2$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.15 (Hadjikakou *et al*., 1991)



รูปที่ 1.15 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(tptp)(tzdtH)Cl]_2$

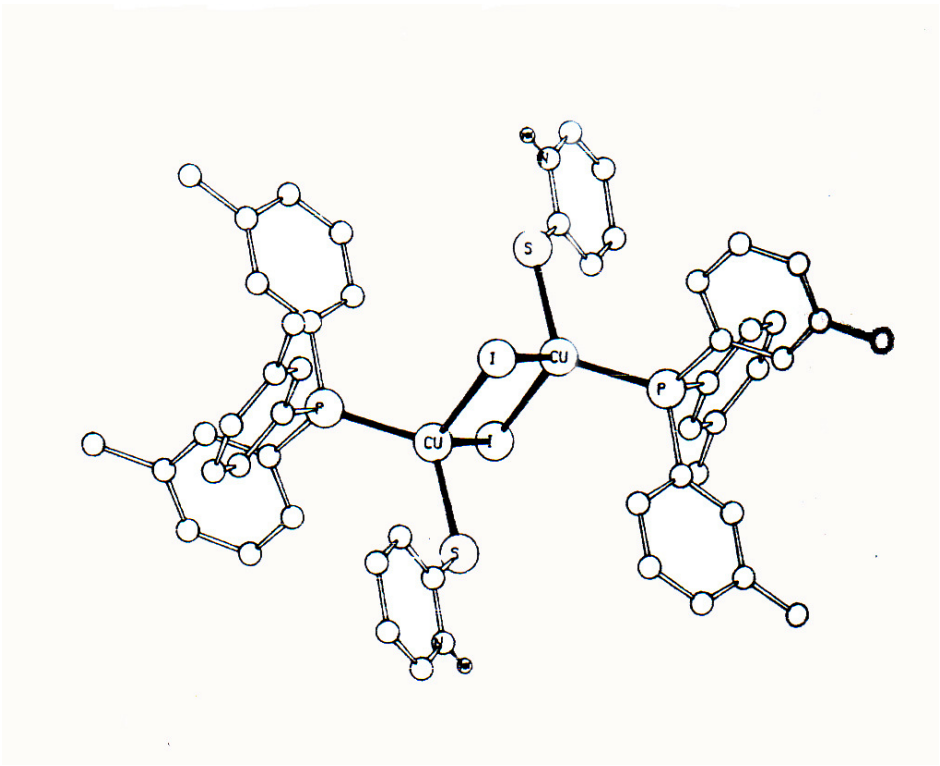
ข้อมูลผลึกของ $[Cu(tptp)(tzdtH)Cl]_2$ ระบบผลึกคือ ไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, $a = 9.5184(4)$, $b = 10.2654(5)$, $c = 14.5138(6)$ Å , $\alpha = 83.549(1)$, $\beta = 74.527(1)$, $\gamma = 63.088(1)^\circ$, $Z = 1$, $R = 0.0355$, $R_w = 0.0571$

ในปี 1991 Hadjikakou และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง [Cu(tmtp)X]$_4$ (tmtp = tri-*m*-tolylphosphine) (X = Cl, Br, I) กับ heterocyclic thiones ในอัตราส่วนโมล 1 : 4 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้เป็นมอนอนิวเคลียร์มีสูตรทั่วไปคือ [Cu(tmtp) (L)X]$_2$ (L = heterocyclic thiones) และสามารถเตรียมได้เป็นผลึกเดี่ยวก็คือ [Cu(tmtp)(bzimtH)Cl]$_2$ (bzimtH = benz-1,3-thiazoline-2-thione) และ [Cu(tmtp)(py2SH)I]$_2$ (py2SH = pyridine-2-thione) จากนั้นใช้วิธีทางเคมี เพื่อหาลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนและใช้เทคนิค single-crystal X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของ [Cu(tmtp)(bzimtH)Cl]$_2$ และ [Cu(tmtp)(py2SH)I]$_2$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.16 และ 1.17 ตามลำดับ (Hadjikakou *et al*., 1991)



รูปที่ 1.16 โครงสร้างผลึกของ [Cu(tmtp)(bzimtH)Cl]$_2$

ข้อมูลผลึกของ [Cu(tmtp)(bzimtH)Cl]$_2$ ระบบผลึกคือ มอโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/a$, $a = 12.636(8)$, $b = 15.325(6)$, $c = 24.52(8)$ Å , $\beta = 102.76(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.039$



รูปที่ 1.17 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(tmtp)(py2SH)I]_2$

ข้อมูลผลึกของ $[Cu(tmtp)(py2SH)I]_2$ ระบบผลึกคือ ไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\overline{1}$, a = 9.9881(6), b = 10.8255(5), c = 13.5355(8) Å , α = 77.268(1), β = 94.409(2), γ = 68.102(2)° , Z = 1, R = 0.0485, R_w = 0.0647

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I)เฮไลด์ กับ ลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรีย และ ไตรฟีนิลฟอสฟีน โดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดผลึกเดี่ยวสำหรับศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึก

2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะทางเคมีโดยใช้โดยเทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ (elemental analysis) เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF) เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy, FT-NMR)

3. หาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) บนผลึกเดี่ยวและคำนวณหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบ โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ เชลเลกซ์ (Shelxtl NT version 6.12)