โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรียบางตัว

Crystal Structure of Some Silver(I) Ethylenethiourea Complexes

วรรณี รัตฉวี

Wannee Ratchawee

Order Key 28361
BIB Key 176198

เลขหมู่ QD921 ว44 2543 ฉ.2
เลขทะเบียน
- 7 มิ.ย. 2543

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Master of Science Thesis in Chemical Studies

Prince of Songkla University

2543

ชื่อวิทยานิพนธ์ โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรียบางตัว

ผู้เขียน นางสาววรรณี รัตฉวี

สาขาวิชา เคมีศึกษา

คณะกรรมการที่ปรึกษา	คณะกรรมการสอบ
..........................ประธานกรรมการ	..........................ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เชวง ภควัตชัย)	(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เชวง ภควัตชัย)
..........................กรรมการ	..........................กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ศิริโชติ)	(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ศิริโชติ)
	..........................กรรมการ
	(อาจารย์เจษฎา โมกขกุล)
	..........................กรรมการ
	(รองศาสตราจารย์ ดร. สัมพันธ์ วงศ์นาวา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา

....

(รองศาสตราจารย์ ดร. นพรัตน์ บำรุงรักษ์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
วิทยาเขตหาดใหญ่
ได้รับจาก
วันที่......เดือน.................พ.ศ.......

ชื่อวิทยานิพนธ์ โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย บางตัว

ผู้เขียน นางสาววรรณี รัตณวี

สาขาวิชา เคมีศึกษา

ปีการศึกษา 2542

บทคัดย่อ

ได้เตรียมและศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย 3 ชนิด คือ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ (1), $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ (2) และ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ (3) โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่าโครงสร้างของ ผลึก (1) อยู่ในระบบ monoclinic กลุ่มปริภูมิ $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 6.554(2)$, $b = 23.300(9)$, $c = 17.792(3)$ Å , $\beta = 100.69(2)$ ° โครงสร้างประกอบด้วยแคตไอออนที่เป็นไดเมอร์ คือ $Ag_2(etu)_6^{2+}$ และ ไนเตรตแอนไอออนที่แยกจากกัน จุดศูนย์กลางของไดเมอร์จะเป็นจุดศูนย์กลางของสมมาตรในผลึกนี้ โดยจะอยู่ตรงกลางระนาบ Ag_2S_2 ซึ่งเกิดจากอะตอมซิลเวอร์สองอะตอม และ อะตอมซัลเฟอร์สองอะตอม ผลึก (2) อยู่ในระบบ Hexagonal กลุ่มปริภูมิ $R\bar{3}c$, $Z = 6$, $a = 12.998(2)$, $c = 34.675(7)$ Å , โครงสร้างประกอบด้วยสองแคตไอออน , $Ag(etu)_3^+$ ซึ่งแต่ละไอออนมีสมมาตรแบบแกนหมุนสาม ส่วนซัลเฟตแอนไอออน (SO_4^{2-}) อยู่บนแกนหมุนสาม โดยที่พันธะ S – O พันธะหนึ่งอยู่ในแนวแกนหมุนเดียวกับแคตไอออนตัวหนึ่ง ผลึก (3) อยู่ในระบบ orthorhombic กลุ่มปริภูมิ $C222_1$, $Z = 8$, $a = 15.9435(2)$, $b = 16.2883(2)$ และ $c = 14.6276(2)$ Å โครงสร้างมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ตามแนวแกน c ซิลเวอร์(I) มีการจัดตัว 2 แบบ คือ สามเหลี่ยมแบนราบที่บิดเบี้ยว และ ทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่บิดเบี้ยว

Thesis Title Crystal Structure of Some Silver(I) Ethylenethiourea Complexes

Author Miss Wannee Ratchawee

Major Program Chemical Studies

Academic Year 1999

Abstract

The crystal structures of three silver(I) ethylenethiourea complexes, $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ (1), $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ (2) and $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ (3) have been studied by single crystal X-ray diffraction methods. Crystals of (1) are monoclinic, space group $P2_1/n$, $Z = 4$, with $a = 6.554(2)$, $b = 23.300(9)$, $c = 17.792(3)$ Å, $\beta = 100.69(2)$ °. The structure consists of isolated dimeric $Ag_2(etu)_6^{2+}$ cations and nitrate anions. The centre of dimer is the crystallographic centre of symmetry so that the silver and bridging sulpher atoms form a planar Ag_2S_2 unit. Crystals of (2) are hexagonal, space group $R3c$, $Z = 6$, $a = 12.998(2)$, $c = 34.675(7)$ Å. The structure consists of two independent cations, $Ag(etu)_3^+$, each lying on a threefold axis. The sulphate ion also lies on a threefold axis with one of the S – O bonds is on this axis common to one of cations. Crystals of (3) are orthorhombic, space group $C222_1$, $Z = 8$, cell parameter $a = 15.9435(2)$, $b = 16.2883(2)$, $c = 14.6276(2)$ Å. The structure is polymeric along c axis with two different geometries of distorted trigonal and distorted tetrahedral silver(I) atoms.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เชวง ภควัตชัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อาจารย์ที่ปรึกษา และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ศิริโชติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้ช่วยเหลือ ให้คำแนะนำในการค้นคว้าวิจัย ตลอดจนช่วยตรวจทานแก้ไขข้อบกพร่อง ให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณ Prof. Allan H. White มหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก และ ดร. ณรงศักดิ์ ชัยชิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ได้ช่วยเหลือ ตลอดจนให้คำแนะนำเกี่ยวกับการเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวด้วยเครื่องดิฟแฟรกโตมิเตอร์

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สัมพันธ์ วงศ์นาวา และ อาจารย์เขษฎา โมกขกุล ที่ได้ตรวจทานแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ตลอดจนคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ทุกท่าน ที่ได้ให้คำแนะนำ สั่งสอน และช่วยเหลือในการวิจัยครั้งนี้

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และ ญาติพี่น้องทุกท่าน ที่ให้กำลังใจ และสนับสนุนด้วยดีตลอดมา

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนันสนุนทุนการวิจัย

ขอขอบคุณโรงเรียนสทิงพระวิทยา กรมสามัญศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ ตลอดจนอาจารย์อารมณ์ จิตภักดี ผู้อำนวยการโรงเรียนสทิงพระวิทยา จังหวัดสงขลา ที่สนับสนุนและให้โอกาสในการศึกษาต่อครั้งนี้

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ตลอดจนเพื่อนนักศึกษาปริญญาโททุกท่านที่ช่วยให้การศึกษา วิจัย และ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์

วรรณี รัตฉวี

สารบาญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(4)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบาญ	(6)
รายการตาราง	(8)
รายการภาพประกอบ	(10)
ตัวย่อและสัญลักษณ์	(12)
บทที่	
1. บทนำ	1
บทนำต้นเรื่อง	1
การตรวจเอกสาร	4
วัตถุประสงค์	14
2. วิธีการวิจัย	15
วัสดุอุปกรณ์ และ เครื่องมือ	15
สารเคมี	16
วิธีดำเนินการ	17
การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	17
การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อน	20
การวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบ	21
การวิเคราะห์ผลึกโดยวิธีทางรังสีเอกซ์	23
การคำนวณหาโครงสร้างผลึก	27

สารบาญ(ต่อ)

	หน้า
3. ผลการวิจัย	30
ผลการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	30
ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อน	30
ผลการวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบ	31
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธีทางรังสีเอกซ์และโปรแกรมเอกซ์ทอล	37
4. บทวิจารณ์	76
5. บทสรุป	88
บรรณานุกรม	90
ภาคผนวก	95
ประวัติผู้เขียน	114

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
1.1	ออกซิเดชันสเตต และ การจัดตัวของซิลเวอร์ในสารประกอบต่างๆ	2
3.1	สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้	30
3.2	สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้	31
3.3	ร้อยละของซิลเวอร์และซัลเฟอร์ที่วัดได้ในสารประกอบเชิงซ้อนเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณ	31
3.4	ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้	40
3.5	พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	42
3.6	พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมไฮโดรเจน ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	43
3.7	เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	44
3.8	ความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่างๆ ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	45
3.9	มุมพันธะในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	47
3.10	พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	53
3.11	พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมไฮโดรเจน ในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	54
3.12	เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	55
3.13	ความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่างๆ ในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	56
3.14	มุมพันธะในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	58
3.15	พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	63

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
3.16	พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	64
3.17	เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	65
3.18	ความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่างๆ ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	66
3.19	มุมพันธะในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	68
4.1	เปรียบเทียบ Infrared Frequencies (cm^{-1}) ระหว่างลิแกนด์ etu อิสระ และสารประกอบเชิงซ้อนของ etu	81
4.2	ระยะทางระหว่างชั้นที่ศูนย์ถึงชั้นที่ n (d^*_n) และความยาวด้านใดด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ (r) ที่คำนวณจากภาพถ่ายเอกซเรย์	84
4.3	เปรียบความยาวพันธะ C = S และ C – N ในลิแกนด์ etu อิสระ และในสารประกอบเชิงซ้อนของ etu	87

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ		หน้า
1.1	โครงสร้างของไธโอยูเรียและซับสติติวเตดไธโอยูเรีย	3
1.2	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_2Cl$	5
1.3	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Ag(tu)_2Cl$	6
1.4	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(dmtu)_3Cl$	7
1.5	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Ag(tu)_2SCN$	8
1.6	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_2Cl]_2$	9
1.7	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน AgCl.2etu	10
1.8	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน AgBr.2etu	11
1.9	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_3]_2(SO_4)$	12
1.10	โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $(CuCN)_2etu$	13
1.11	โครงสร้างลักษณะ 2 มิติ ในระนาบ *bc* ของสารประกอบเชิงซ้อน $(CuCN)_2etu$	13
2.1	การเม้าท์ผลึก	23
2.2	หัวโกนิโอมิเตอร์และการปรับแนวผลึก	24
2.3	ลักษณะของกล้องไวส์เซนเบอร์ก	25
2.4	ส่วนของฟิล์มในกล้องไวส์เซนเบอร์กและการถ่ายภาพเอกซเรย์	26
2.5	การกระจายของรังสีเอกซ์บนแผ่นฟิล์ม	26
3.1	เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	32
3.2	เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกตรัมของ $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	33
3.3	เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	34
3.4	อินฟราเรดสเปกตรัมของ etu	35
3.5	อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	35
3.6	อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	36
3.7	อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	36
3.8	ภาพถ่ายเอกซเรย์ของผลึก $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	37
3.9	ภาพถ่ายเอกซเรย์ของผลึก $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	38

รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ		หน้า
3.10	ภาพถ่ายเอกซเรย์ของผลึก $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	39
3.11	โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	51
3.12	โมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ พล๊อตตามแกน *a*	52
3.13	โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	61
3.14	โครงสร้างโมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ พล๊อตตามแกน *a*	62
3.15	โครงสร้างของแคตไอออน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}{}^{1.5+}]_\infty$	72
3.16	โครงสร้างหลักของแคตไอออน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}{}^{1.5+}]_\infty$	73
3.17	โครงสร้างโมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ พล๊อตตามแกน *a*	74
3.18	โครงสร้างโมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ พล๊อตตามแกน *c*	75
4.1	อินฟราเรดสเปกตรัมของผลึก(2a)	78
4.2	การเกิดเรโซแนนซ์ของไธโอยูเรียและซับสติติวเตดไธโอยูเรีย	79
4.3	การเกิดพันธะระหว่างลิแกนด์ etu กับ โลหะซิลเวอร์	81

ตัวย่อและสัญลักษณ์

Å	=	Angstrom unit (1 Å = 10^{-10} เมตร)
A.R.	=	Analytical Reagent
bdf	=	binary data file
cm^{-1}	=	wavenumber
dmtu	=	dimethylthiourea
ettu	=	ethylthiourea
etu	=	ethylenethiourea
Hmimt	=	1-methyl-2(3H)-imidazolinethione
kev	=	kilo electron volt
mmtu	=	monomethylthiourea
ppm	=	parts per million
tu	=	thiourea
$[18]aneS_6$	=	1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane

บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่ได้มาจากการศึกษาปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) จากผลึก วิธีนี้ถูกนำมาใช้ครั้งแรกในปี 1913 โดย W.L. Bragg ซึ่งได้แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ อีก 15 ปีต่อมา Kathleen Lonsdale ได้ใช้วิธีการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของวงเบนซีนมีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยมด้านเท่าโดยความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนเกือบจะเท่ากัน ไม่ใช่วงของพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ (จินตนา สิริพิทยานานนท์, 2537) หลังจากนั้นการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลก็ได้รับความสนใจและพัฒนามาตลอด เนื่องจากผลที่ได้นี้จะเป็นข้อมูลสำคัญที่นำไปสู่ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติต่างๆของสาร ทั้งทางเคมีและทางกายภาพต่อไป

สำหรับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะโดยเฉพาะโลหะหมู่ 1B หรือหมู่ 11 กับลิแกนด์กลุ่มไธโอยูเรียและซับสติติวเตดไธโอยูเรียนั้น ในทศวรรษต้นๆการศึกษาเน้นไปทางการเตรียม ได้แก่ การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย และสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับเอทิลีนไธโอยูเรียอีกหลายชนิด (Morgan and Brustall, 1928) ต่อมามีรายงานเกี่ยวกับการเตรียม และ ศึกษาสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับเมทิลไธโอยูเรีย (Lane. et. al., 1959) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) อะซิติลไธโอยูเรีย (Banerjee and Sukthankar, 1963) หลังจากปี 1960 ได้เริ่มมีการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ และได้รับความสนใจมากขึ้นในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา ซึ่งส่วนใหญ่ได้ศึกษาโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (I) พบว่าการจัดตัวของอะตอมคอปเปอร์(I) มีได้หลายแบบ แต่ที่พบมากมี 2 แบบ คือ tetrahedral เช่น โครงสร้างในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu_4(tu)_9(NO_3)_4$ (Vranka, 1966) , $[Cu(tu)_4]_2SiF_6$ (Hunt, 1979), $Cu_4(ettu)_6I_4.H2O$ (Pakawatchai, 1998) และมีการจัดตัวแบบ trigonal ได้แก่ในโมเลกุลของ $Cu(tu)_2Cl$ (Spofford, 1970) ส่วนโครงสร้างของซิลเวอร์(I) กับลิแกนด์กลุ่มนี้ยังมีการศึกษากันน้อยกว่าของคอปเปอร์(I)

เงิน หรือ ซิลเวอร์ (Silver) มีสัญลักษณ์ Ag เป็นธาตุแทรนซิชันแถวที่สอง (second row transition) จัดอยู่ในหมู่ 1B เลขอะตอม (atomic number) เท่ากับ 47 มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิก (electronic structure) เป็น $[Kr]5s^1 4d^{10}$ (Greenwood and Earnshow, 1984 : 1364-1394) เลขออกซิเดชัน (oxidation number) ของซิลเวอร์จะเป็น +1, +2 และ +3 แต่ที่พบมากที่สุด คือ เลขออกซิเดชัน +1 (Cotton and Wilkinson, 1988 : 937-945) ซึ่งในธรรมชาติส่วนใหญ่จะพบซิลเวอร์อยู่ในรูปสารประกอบ เช่น argentite (Ag_2S) และ horn silver (AgCl) (Hempel, 1968 : 647-652) นอกจากนี้ ยังมีสารประกอบซิลเวอร์อีกหลายชนิด ซึ่งมีสภาวะออกซิเดชัน (oxidation state), เลขโคออร์ดิเนชัน (co-ordination number) และ รูปทรงเรขาคณิต (geometry) แตกต่างกันไป ดังแสดงในตาราง 1.1

ตาราง 1.1 แสดงออกซิเดชันสเตตและการจัดตัวของซิลเวอร์ในสารประกอบต่างๆ

Oxidation State	Coordination Number	Geometry	Examples
Ag^I, d^{10}	2^a	Linear	$[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$
	3	Trigonal	$(Me_2NC_6H_4PEt_2)_2AgI$
	4^a	Tetrahedral	$[Ag(SCN)_4]^{3-}$, $[Ag(py)_4]ClO_4$, $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$
	5	Distorted pentagonal plane	$[Ag(L)]^{2+\,b}$
	5	Pentagonal pyramidal	$[Ag(L)]_2^{2+\,b}$
	6	Octahedral	AgF, AgCl, AgBr (NaCl structure)
Ag^{II}, d^9	4	Planar	$[Ag(py)_4]^{2+}$
	6	Distorted octahedral	Ag(2, 6-pyridinedicarboxylate)$_2$.H_2O
Ag^{III}, d^8	4	Planar	AgF_4^-, $[Ag(ebg)_2]^{3+\,c}$
	6	Octahedral	$[Ag(IO_6)_2]^{7-}$, Cs_2KAgF_6

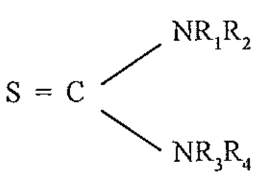
[a]most common states [b]L is N_5 macrocycle [c]ebg = ethylenedibiguanide

ที่มา : Cotton and Wilkinson, 1988 : 940

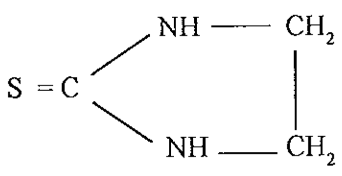
สารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I) ส่วนใหญ่สามารถสังเคราะห์ได้โดยการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างลิแกนด์ (ligand) กับซิลเวอร์(I) เฮไลด์ (AgX ; X = Cl, Br, I) หรือ ซิลเวอร์(I) ออกซิแอนไอออน (AgX : X = NO_3^-, ClO_4^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-) ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีทั้งโมเลกุลที่เป็น มอนอเมอร์ (monomer) ไดเมอร์ (dimer) และ พอลิเมอร์ (polymer) (Cotton and Wilkinson, 1988 : 937-945) จากการศึกษาพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) กับพวก Soft donor ligand จัดเป็นสารประกอบที่น่าสนใจทั้งทางด้านรูปร่าง รูปทรงเรขาคณิต การเกิดพอลิเมอร์ โดยเฉพาะการจัดตัวของซิลเวอร์(I) ที่มีได้หลายแบบ เช่น การจัดตัวแบบ trigonal ในโมเลกุลสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(Hmimt)_3](NO_3)$ (Cassas, et. al., 1996), $[(Ph_3P)_2AgNCCH_3]BF_4$ (Bachman, et. al.,1998) มีการจัดตัวแบบ tetrahedral ในโมเลกุลของ $[Ag(S_5)^-](Me_4N^+)$ (Herath, et. al., 1989) และมีหลายโมเลกุลที่ซิลเวอร์(I) จัดตัวแบบ distorted tetrahedral ซึ่งมีผลมาจากความเกะกะ (steric) ของกลุ่มลิแกนด์ ได้แก่ในโมเลกุลของ $AgNO_3.P(Ph)_3$ (Stein and Knobler, 1977) $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ (Engelhardt, et. al., 1985) , $[\{Me_2C(Pz)_2\}_2Ag]ClO_4$ (Lorenzotti, et. al., 1989) ส่วนในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag[18]aneS_6]PF_6$ ซิลเวอร์(I) มีการจัดตัวแบบ octahedral (Blake, et. al., 1989) นอกจากนี้พบว่าในโมเลกุล $\{[Ag_{13}(\mu\text{-}SC_5H_9NHMe)_{16}]^{13+}\}_n$ ซึ่งมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ ซิลเวอร์(I) มีการจัดตัวได้ทั้งแบบ trigonal และ tetrahedral (Casals, et. al., 1990)

ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) กับลิแกนด์พวกไธโอยูเรีย และซับสติติวเตดไธโอยูเรียนั้น ได้รับความสนใจมากขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากลิแกนด์กลุ่มนี้สามารถเกิดพันธะกับโลหะได้ทั้งตำแหน่งอะตอมของไนโตรเจน (N) และอะตอมของซัลเฟอร์ (S)

ไธโอยูเรีย (thiourea) และซับสติติวเตดไธโอยูเรีย (substituted thiourea) จัดเป็น soft donor ligand ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพประกอบ 1.1



(a)



(b)

ภาพประกอบ 1.1 โครงสร้างของไธโอยูเรีย และ ซับสติติวเตดไธโอยูเรีย

จากภาพประกอบ 1.1 (a) เป็นโครงสร้างของไธโอยูเรีย และ ซับสติติวเตดไธโอยูเรีย โดยที่

(1) ไธโอยูเรีย (thiourea, tu : R_1, R_2, R_3, R_4 = H)

(2) อะซิติลไธโอยูเรีย (acethylthiourea, atu : R_1, R_3, R_4= H : R_2=$COCH_3$)

(3) เมทิลไธโอยูเรีย (methylthiourea, mtu : R_1, R_2, R_3= H : R_4=CH_3)

(4) ไดเมทิลไธโอยูเรีย (N,N′-dimethylthiourea, dmtu : R_1, R_3= H : R_2, R_4=CH_3)

(5) เตตระเมทิลไธโอยูเรีย (tetramethylthiourea, tmtu : R_1, R_2, R_3, R_4= CH_3)

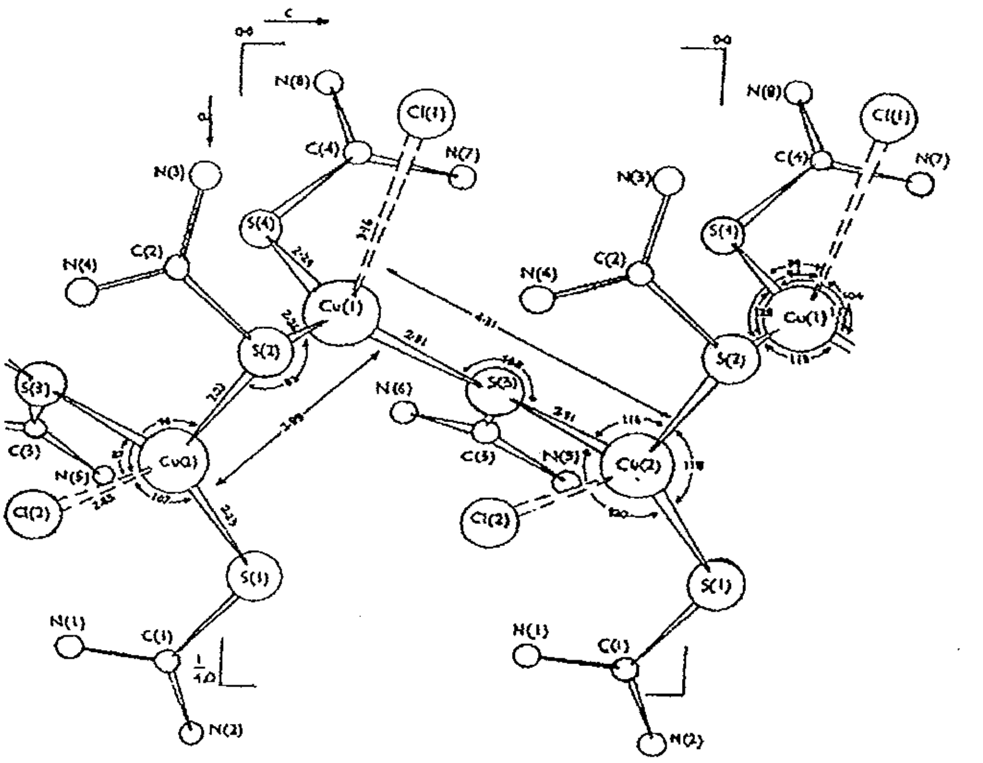
(6) ซิม-ไดฟีนิลไธโอยูเรีย (sym-diphenylthiourea, s-dptu : R_1,R_3=H : R_2, R_4= C_6H_6)

(b) เป็นโครงสร้างของเอทิลีนไธโอยูเรีย (ethylenethiourea,etu)

ในการศึกษาครั้งนี้ได้เลือกสังเคราะห์และหาโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) กับลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรีย (etu) ซึ่งเป็นซับสติติวเตดไธโอยูเรียตัวหนึ่ง และเป็นสารประกอบที่น่าสนใจ เพราะซิลเวอร์ (I) มีรูปทรงเรขาคณิตได้หลายแบบ โดยมีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 2, 3 หรือ 4 อีกทั้งลิแกนด์เอธิลีนไธโอยูเรียซึ่งเป็นสารที่ใช้ในการกำจัดวัชพืช (weedkiller) มีทั้งอะตอมไนโตรเจน (N) และ อะตอมซัลเฟอร์(S) ที่สามารถเกิดพันธะกับโลหะซิลเวอร์ นอกจากนี้อะตอมซัลเฟอร์(S) ยังสามารถเกิดพันธะกับโลหะโดยเป็นอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนแบบคู่เดี่ยว (terminal ligand) หรืออาจจะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม (bridging ligand) ก็ได้ (สมพร แซ่เตีย, 2530 อ้างจาก Siddhanta and Banerjee, 1961)

การตรวจเอกสาร

โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_2Cl$ มีลักษณะเป็นสายพอลิเมอร์ (polymer chain) โดยมีอะตอมซัลเฟอร์ในไธโอยูเรีย ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม Cu-Cu และอะตอมของคอปเปอร์(I) มีเลขโคออร์ดิเนชัน 3 มีการจัดตัวแบบ trigonal planar ดังภาพประกอบ 1.2 (Spofford and Amma, 1968)

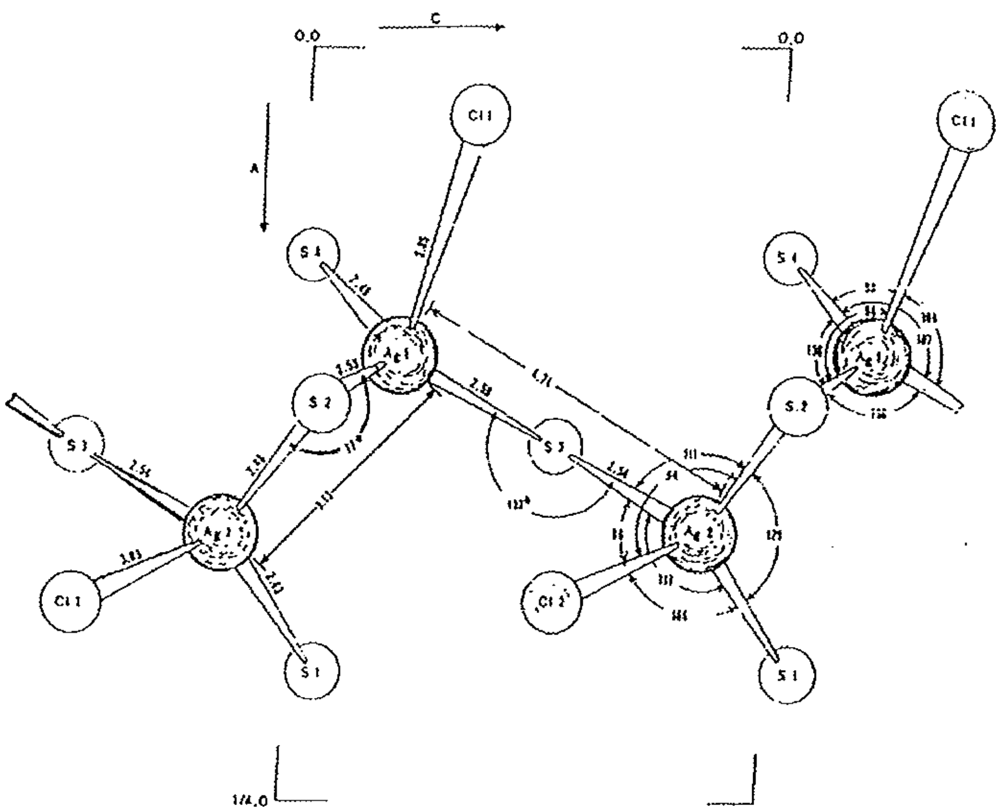


ภาพประกอบ 1.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_2Cl$

ข้อมูลผลึกของ $Cu\,(tu)_2Cl$ คือ monoclinic, $P2_1/a$, $a = 35.81 \pm 0.04$, $b = 8.24 \pm 0.01, c = 5.81 \pm 0.01$ Å , $\beta = 92.5 \pm 0.2°$, $Z = 8, D_m = 1.94 \pm 0.02$ g. cm^{-3}, $D_c = 1.98$ g. cm^{-3}, $N = 1558$, $R = 0.106$

จากภาพประกอบ 1.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_2Cl$ น่าสนใจมากเพราะพันธะ Cu-S-Cu ในสายโซ่มี 2 ชนิด สลับกัน กล่าวคือ Cu(2) – S(2) – Cu(1) เป็นพันธะชนิด electron deficient bridge bond (three centre two electron bond) โดยมีมุมพันธะ = 83 องศา ความยาวพันธะระหว่าง Cu(2) – Cu(1) = 2.98 Å ส่วน Cu(1) – S(3) – Cu(2) เป็นพันธะที่ไม่ขาดอิเล็กตรอน มุมพันธะเท่ากับ 138° ระยะระหว่าง Cu(1) – Cu(2) เท่ากับ 4.31 Å

สารประกอบเชิงซ้อน $Ag(tu)_2Cl$ มีโครงสร้างโมเลกุลคล้ายกับ $Cu(tu)_2Cl$ กล่าวคือ โมเลกุลมีลักษณะเป็นแบบโซ่ โดยมีอะตอมซัลเฟอร์(S) ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่าง Ag-Ag และอะตอมของ Ag(I) มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4 จัดตัวแบบ distorted tetrahedral ดังภาพประกอบ 1.3 (Vizzini, et al., 1968)

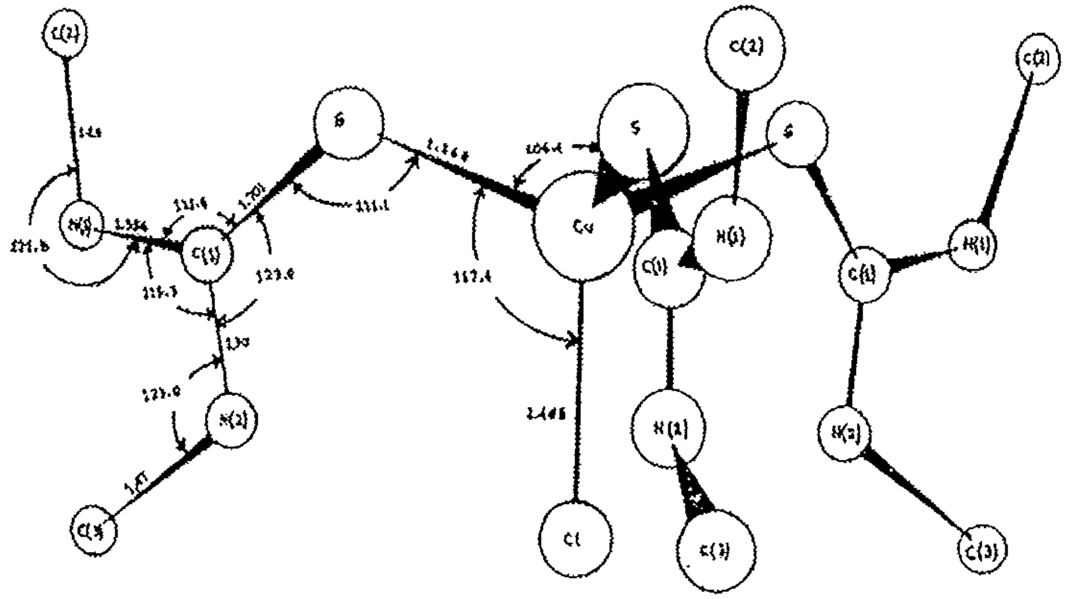


ภาพประกอบ 1.3 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Ag(tu)_2Cl$

ข้อมูลผลึกของ $Ag(tu)_2Cl$ คือ monoclinic, $P2_1/a$, $a = 36.7 \pm 0.04$, $b = 8.24 \pm 0.1$, $c = 5.87 \pm 0.01$ Å, $\beta = 92\ 50' \pm 15'$, $D_m = 2.18$ g.cm^{-3}, $D_c = 2.22$ g. cm^{-3}, $N = 1679$, $R = 0.067$

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(dmtu)_3Cl$ (dmtu = dimethyl thiourea) พบว่า โมเลกุลมีลักษณะเป็นมอนอเมอร์ (monomer) ดังภาพประกอบ 1.4 โดยแต่ละโมเลกุลยึดต่อกันด้วยแรงแวนเดอวาลส์ คอปเปอร์(I) มีเลขโคออร์ดิเนชัน เท่ากับ 4 จัดตัวแบบ tetrahedral ความยาวพันธะระหว่าง Cu-S และ Cu-Cl มีค่าเท่ากับ 2.360 $\pm$ 0.001 และ

2.406 ± 0.005 Å ตามลำดับ มุมพันธะระหว่าง S-Cu-S, S-Cu-Cl และ Cu-S-C เท่ากับ 106.4 ± 0.1, 112.4 ± 0.1 และ 111.1 ± 0.3 องศา ตามลำดับ (Girling and Amma, 1971)

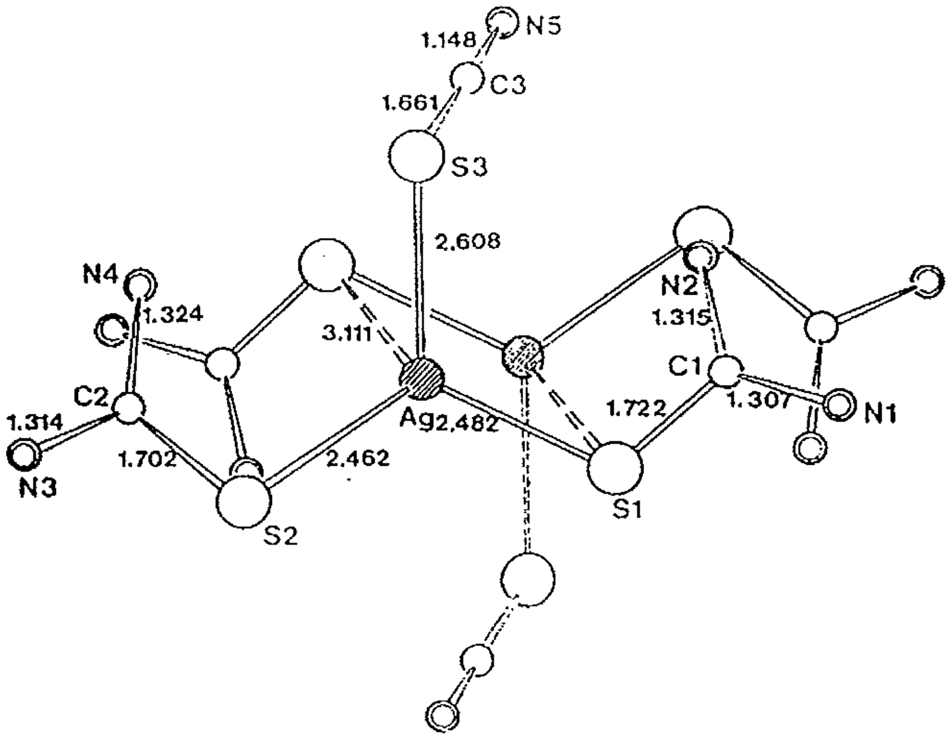


ภาพประกอบ 1.4 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(dmtu)_3Cl$

ข้อมูลผลึกของ $Cu(dmtu)_3Cl$ คือ Rhombohedral, $R\,3m$, $a = b = c = 8.867 \pm 0.002$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 112.43 \pm 0.08°$, D_m = 1.44(3) g. cm^{-3}, D_c = 1.46 g. cm.$^{-3}$, R = 0.0300

โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Ag(mmtu)_3Cl$ (mmtu = monomethylthiourea) มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(dmtu)_3Cl$ กล่าวคือมีโครงสร้างเป็น monomer อะตอมของซิลเวอร์(I) มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4 จัดตัวแบบ tetrahedral แต่ละโมเลกุลยึดต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนอย่างอ่อน หรืออาจเป็นแรงแวนเดอวาลส์เช่นเดียวกัน (Lee and Amma, 1972)

สารประกอบเชิงซ้อน $Ag[SC(NH_2)_2]_2SCN$ หรือ $Ag(tu)_2SCN$ มีลักษณะโมเลกุลเป็นไดเมอร์ (dimer) โดยมีอะตอมซัลเฟอร์ของลิแกนด์ไธโอยูเรียทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่าง Ag - Ag ซิลเวอร์(I) มีเลขโคออร์ดิเนชัน 3 จัดตัวแบบ trigonal planar ซึ่งกลุ่ม SCN^- เกิดโคออร์ดิเนชันกับอะตอมซิลเวอร์ด้วย ดังภาพประกอบ 1.5 (Udupa, et al., 1975)

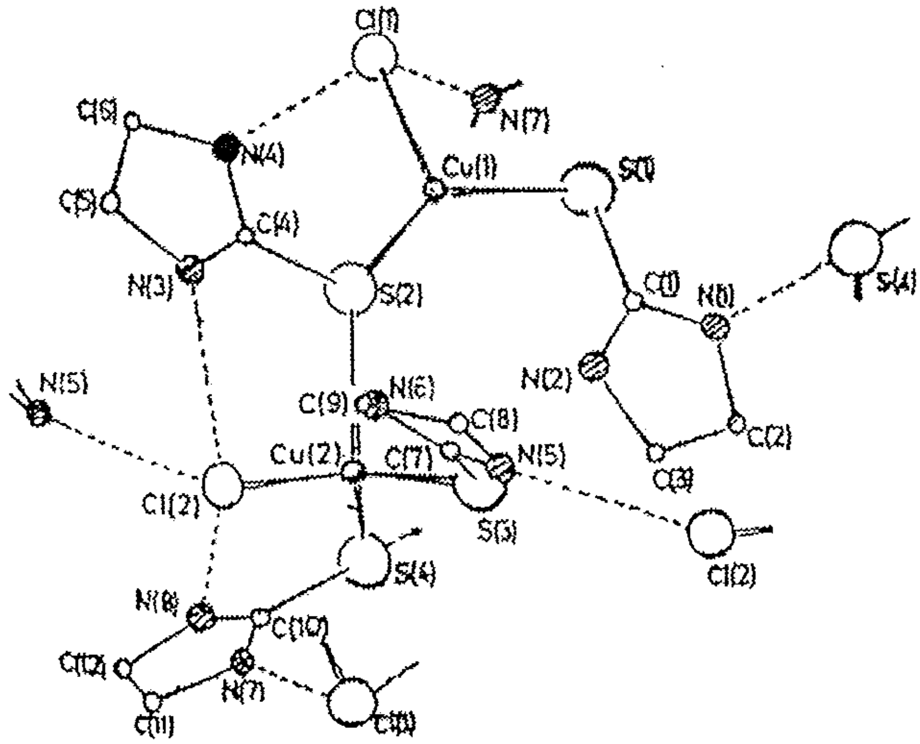


ภาพประกอบ 1.5 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Ag(tu)_2SCN$

ข้อมูลผลึกของ $Ag\,[SC(NH_2)_2]_2\,SCN$ คือ monoclinic, *C2/c*, $a = 11.072\,(3)$, $b = 13.838\,(4)$, $c = 13.983\,(4)$ Å, $\beta = 111.65\,(3)^\circ$, $Z = 8$, $D_c = 2.123$ g. cm^{-3} $D_m = 2.11$ g cm^{-3}, $N = 1642$, $R = 0.044$

โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_4]NO_3$ และ $[Cu(etu)_2Cl]_2$ ที่ทำการศึกษาโดย Battaglia และ คณะ พบว่าโมเลกุลของ $[Cu(etu)_4]NO_3$ เป็นมอนอเมอร์ โดยที่อะตอมของ

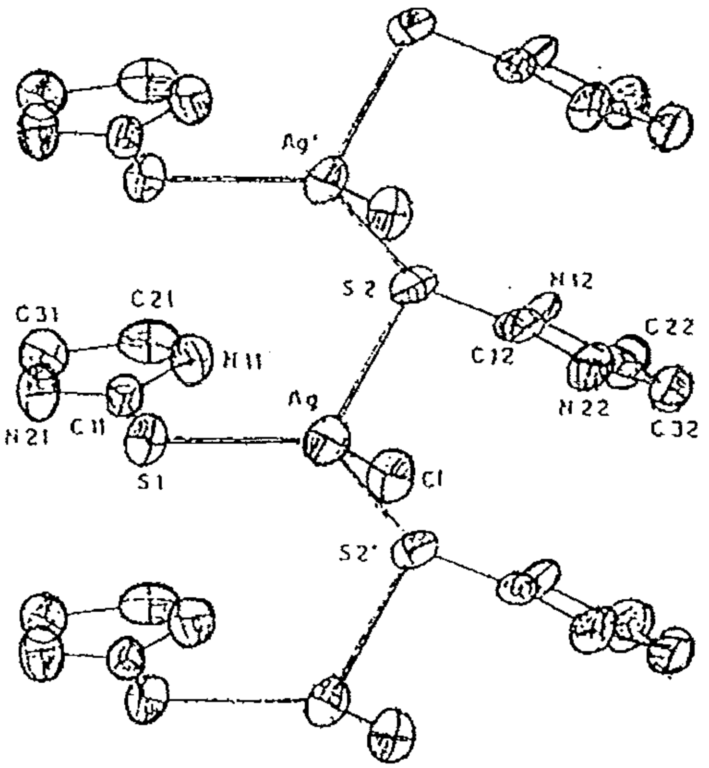
คอปเปอร์(I) มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4 จัดตัวแบบ tetrahedral ส่วนโมเลกุลของ $[Cu(etu)_2Cl]_2$ เป็นไบนิวเคลียร์ (binuclear) ประกอบด้วยคอปเปอร์(I) 2 อะตอม ที่จัดตัวต่างกัน คือ Cu(1) จัดตัวแบบ trigonal planar และ Cu(2) จัดตัวแบบ tetrahedral ดังภาพประกอบ 1.6
(นิธิมา เคารพาพงศ์, 2535 : 15 อ้างจาก Battaglia, et al., 1980)



ภาพประกอบ 1.6 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_2Cl]_2$

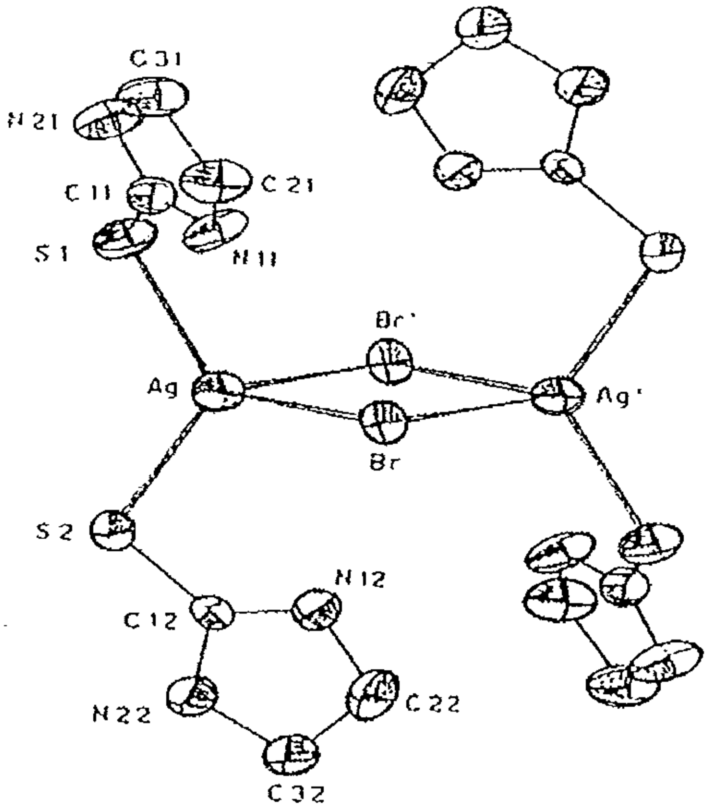
ข้อมูลผลึกของ $[Cu(etu)_2Cl]_2$ คือ monoclinic, $P2_1/c$, a = 7.43 (1), b = 18.71 (1), c = 16.37 (1) Å, β = 94.4 (1)°, U = 2.268 Å^3, Z = 4, D_m = 1.78 g. cm^{-3}, D_c = 1.77 g. cm^{-3}, F(000) = 1232, μ = 79 .5 cm^{-1}, R = 0.094

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน AgCl.2etu และ AgBr.2etu พบว่า การจัดตัวของ Ag(I) ในสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็น distorted tetrahedral แต่โครงสร้างของ AgCl.2etu เป็นพอลิเมอร์ โดยมีอะตอมซัลเฟอร์เป็นสะพานเชื่อม ดังภาพประกอบ 1.7 ส่วนโครงสร้างของ AgBr.2etu เป็นไดเมอร์ โดยมีอะตอมโบรมีน(Br) ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างอะตอมซิลเวอร์ทั้งสอง ตามภาพประกอบ 1.8 (Battaglia, et. al., 1984)



ภาพประกอบ 1.7 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน AgCl.2etu

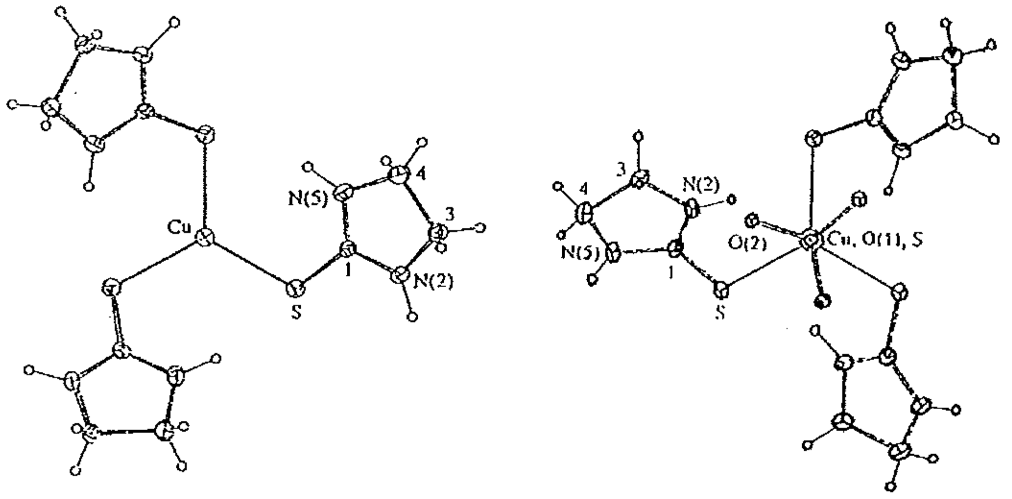
ข้อมูลผลึกของ AgCl.2etu คือ monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.078(4)$, $b = 14.046(6)$, $c = 7.749(2)$ Å, $\beta = 103.71(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.0558$



ภาพประกอบ 1.8 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน AgBr.2etu

ข้อมูลผลึกของ AgBr.2etu คือ monoclinic, $P2_1/n$, a = 9.050(1), b = 10.557(3), c = 13.191(4) Å, β = 103.38(1)°, Z = 4, R = 0.0379

สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_3]_2(SO_4)$ มีโครงสร้างประกอบด้วยสองแคตไอออน $Cu(etu)_3^+$ ที่แยกกัน ดังภาพประกอบ 1.9 นอกจากนี้พบว่าภายในโมเลกุลมีพันธะไฮโดรเจน (N-H--O) เกิดขึ้นระหว่างอะตอมออกซิเจนของกลุ่มซัลเฟต กับอะตอมไนโตรเจนของเอทิลีนไธโอยูเรีย (Bowmaker, et. al., 1994)

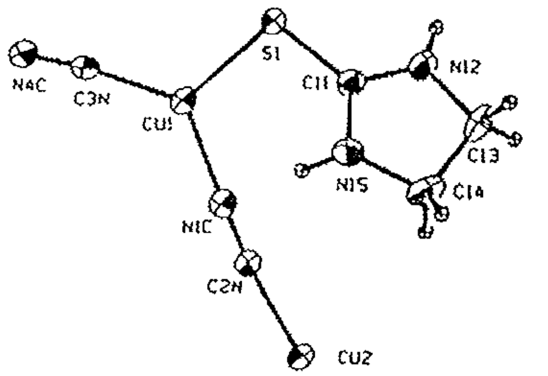


ภาพประกอบ 1.9 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_3]_2(SO_4)$

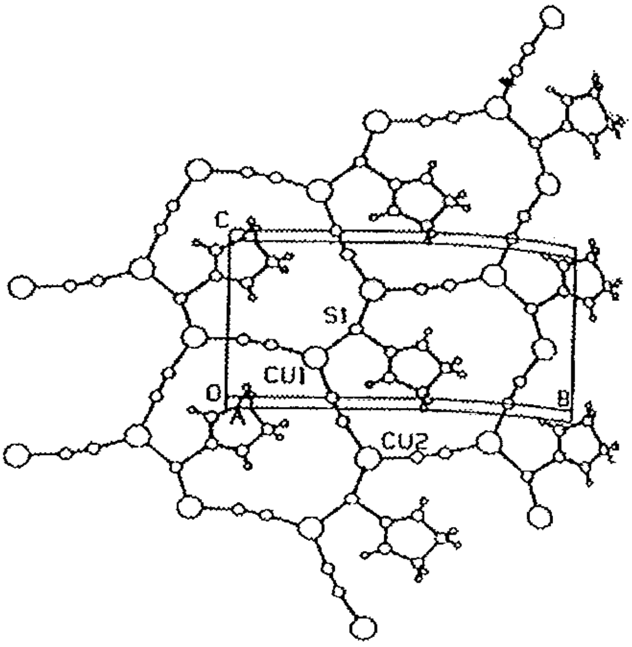
ข้อมูลผลึกของ $[Cu(etu)_3]_2(SO_4)$ คือ hexagonal , $R\,3c$, $a = 12.741(7)$, $c = 35.59(1)$ Å , $Z = 6$, $D_C = 1.66$ g.cm^{-3} , $F(000) = 2580$, $R = 0.029$

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_2Cl]_2$ และ $[Cu(etu)_2I]_3$ พบว่าโครงสร้างของ $[Cu(etu)_2Cl]_2$ เป็นไดเมอร์ โดยที่ Cu(I) ตัวแรก จัดตัวแบบ trigonal ส่วน Cu(I) ตัวที่สองจัดตัวแบบ tetrahedral และ $[Cu(etu)_2I]_3$ มีโครงสร้างเป็นไตรเมอร์ (trimer) โครงสร้างตรงกลางโมเลกุล (core geometry) ของสารประกอบเชิงซ้อนนี้มีลักษณะเป็นวงแหวนหกเหลี่ยม ซึ่งประกอบด้วย อะตอมคอปเปอร์ และซัลเฟอร์สลับกัน และ แต่ละอะตอมของคอปเปอร์(I) มีเลขโคออดิเนชันเป็น 4 จัดตัวแบบ tetrahedral (นิธิมา เการพาพงศ์, 2535)

โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $(CuCN)_2$etu มีลักษณะเป็นสายโซ่ (chains) ต่อกันตลอด โดยมีอะตอม S จากเอธิลีนไธโอยูเรีย และ กลุ่ม CN ทำหน้าที่เป็นสะพาน นอกจากนี้พบว่าคอปเปอร์แต่ละอะตอมมีเลขโคออดิเนชันเป็น 3 โดยเกิดพันธะกับ CN สองตำแหน่ง และ S หนึ่งตำแหน่ง ดังภาพประกอบ 1.10 และ 1.11 (Stocker et. al., 1996)



ภาพประกอบ 1.10 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $(CuCN)_2$etu



ภาพประกอบ 1.11 โครงสร้างลักษณะ 2 มิติ ในระนาบ *bc* ของสารประกอบเชิงซ้อน $(CuCN)_2$etu

ข้อมูลผลึกของ $(CuCN)_2$etu คือ monoclinic , $P2_1$, a = 3.994(2) , b = 13.886(3) , c = 7.556(1) Å , β = 97.07 (2)°, Z = 2, R = 0.003

วัตถุประสงค์

1. เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย

2. ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่เตรียมได้ โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X - ray diffraction) บนผลึกเดี่ยว

3. หาโครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบเอกซ์ทอล (Xtal System Version 3.5 – 3.6) เพื่อให้ทราบรูปทรงทางเรขาคณิตของซิลเวอร์ในสารเชิงซ้อนต่างๆ การเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์ ตลอดจนความยาวพันธะ มุมพันธะ ของโมเลกุลอย่างละเอียด

4. นำโครงสร้างที่หาได้มาเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I) ที่ใกล้เคียง เพื่ออธิบายผลต่างๆที่มีต่อโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน

5. เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่ในการประชุมทางวิชาการตลอดจนตีพิมพ์ลงวารสาร

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

2.1 วัสดุอุปกรณ์ และ เครื่องมือ

1. กาวติดผลึก (UHU Epoxy Adhesive)
2. ดินน้ำมัน
3. หลอดแก้วขนาดเล็ก (Cupillary tube) เส้นผ่าศูนย์กลาง 0.4-0.5 มิลลิเมตร หรือ ไฟเบอร์กลาส (Fiber Glass)
4. กล้องจุลทรรศน์ Olympus Bin Sterion VT II
5. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง , Mettler Toledo, PB 3002
6. ฟิล์มเอกซเรย์ AGFA-GEVAERT CURIXRP1 100 AFW.
7. โปรแกรมสำเร็จรูป Xtal version 3.5 และ 3.6
8. แผ่นเก็บข้อมูลแม่เหล็ก (diskettes) ชนิดความหนาแน่นสูง ขนาด 3.5 นิ้ว
9. Hotplate stirrer พร้อม magnetic bar
10. Thermometer, Gallenkamp, England, 0-100° C
11. Capillary Melting Point Apparatus, Thomas Hoover, Uinmelt, 0-360° C
12. Infrared Spectrophotometer, Perkin – Elmer 783
13. Inductive Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS)
14. UV – Vis Spectrophotometer , UNICAM UV-300
15. X-Ray Fluorescence , Phillips PW 2400 Spectrometer
16. X-Ray Generator (phillips PW 1720) Weissenberg Camera (Enraf Nonius FR 550)

2.2 สารเคมี

2.2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

1. Acetone, A.R., CH_3COCH_3, 99.5 % ; Labscan Co., Ltd., Ireland
2. Acetonitrile, A.R., CH_3CN, 99.7 % ; Labscan Co., Ltd., Ireland
3. Ethanol, C_2H_5OH , 99.7-100 % ; BDH. Chemical Ltd., England
4. N', N-Ethylene thiourea, $C_3H_6N_2S$; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
5. Silver chloride, AgCl ; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
6. Silver cyanide, AgCN ; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
7. Silver nitrate, $AgNO_3$; BDH. Chemical Ltd., England
8. Silver sulphate, Ag_2SO_4 ; BDH. Chemical Ltd., England
9. Deionized Water

2.2.2 ขั้นตอนการศึกษาสมบัติของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้

1. Acetic acid , CH_3COOH ; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
2. Barium chloride, $BaCl_2$; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
3. Hydrochloric acid, HCl ; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
4. Nitric acid , HNO_3 ; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
5. Perchloric acid , $HClO_4$; E. Merck, Darmstadt, Germany
6. Phosphoric acid, HPO_4 ; Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland
7. Potassium bromide , KBr ; E. Merck, Darmstadt, Germany
8. Sodium sulfate, anhydrous ,Na_2SO_4 ; Fluka AG,CH-9470 Buchs, Switzerland
9. น้ำยาสร้างภาพ (G 150) :Developer for medical x-ray film processing ; Agfa- Gevaert N.V. , B-2640, Belgium
10. น้ำยาหยุดภาพ : Automatic x-ray fixer replenisher A และ Automatic x-ray fixer replenisher B ; Fuji Hunt Photographic Chemicals Pte. Ltd., Singapore

2.3 วิธีดำเนินการ

2.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

2.3.1.1 สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_n]NO_3$

ก. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 2.5 ในเอทานอล

เทผง $AgNO_3$ 0.50 กรัม (2.94 x 10^{-3} โมล) ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย (etu) 0.75 กรัม (7.34 x 10^{-3} โมล) ในเอทานอล 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส คนตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ตะกอนขาวเบา คนต่อไปอีกประมาณ 2-3 ชั่วโมง กรองตะกอนสีขาวออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรต เป็นสารละลายใส ไม่มีสี วางไว้ที่อุณหภูมิห้องนานประมาณ 7 วัน ได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมบางใส มีจุดหลอมเหลว 197-199 องศาเซลเซียส (ตรงกับจุดหลอมเหลวของเอทิลีนไธโอยูเรีย)

ข. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 3 ในเอทานอล

เตรียมเหมือนข้อ ก. แต่ใช้เอทิลีนไธโอยูเรีย 0.90 กรัม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาวขุ่น ไม่เป็นผลึก มีจุดหลอมเหลว 119 - 123 องศาเซลเซียส

ค. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 4 ในเอทานอล

เตรียมเหมือนข้อ ก. แต่ใช้เอทิลีนไธโอยูเรีย 1.20 กรัม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเหมือนข้อ ก.

ง. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 2.5 ในอะซิโตไนไตรล์(CH_3CN)

เทผง $AgNO_3$ 0.50 กรัม (2.94 x 10^{-3} โมล) ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย 0.75 กรัม (7.34 x 10^{-3} โมล) ใน CH_3CN 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส คนตลอดเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง มีตะกอนขาวเบาเกิดขึ้น คนต่อไปอีก 2 ชั่วโมง กรองตะกอนสีขาวออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใส ไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 3 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ลักษณะไม่เป็นผลึก

จ. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 3 ใน CH_3CN

เตรียมเหมือนข้อ ง. แต่ใช้ เอทิลีนไธโอยูเรีย 0.90 กรัม ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึกรูปเข็มสีขาวขุ่น ขนาดเล็กมาก เกาะติดกันแน่น มีจุดหลอมเหลว 121-126 องศาเซลเซียส ลักษณะผลึกไม่ได้ตามต้องการ

ฉ. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 4 ใน CH_3CN

เตรียมเหมือนข้อ ง. แต่ใช้ เอทิลีนไธโอยูเรีย 1.20 กรัม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเหมือนข้อ ง.

ช. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 2.5 ในน้ำกลั่น

เทผง $AgNO_3$ 0.50 กรัม (2.94×10^{-3} โมล) ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย 0.75 กรัม (7.34×10^{-3} โมล) ในน้ำกลั่น 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เริ่มต้นได้ตะกอนสีขาวเบา คนตลอดเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตะกอนเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อน กรองตะกอนออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใสไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 10 วัน ได้ผลึกรูปเข็ม สีขาวขุ่น ขนาดเล็กมาก เกาะติดกันแน่น มีจุดหลอมเหลว 96 - 99 องศาเซลเซียส ลักษณะผลึกไม่ได้ตามต้องการ

ซ. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 3 ในน้ำกลั่น

เทผง $AgNO_3$ 0.50 กรัม (2.94×10^{-3} โมล) ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย 0.90 กรัม (8.81×10^{-3} โมล) ในน้ำกลั่น 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เริ่มต้นได้ตะกอนสีขาวเบา คนตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตะกอนค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล คนต่อไปอีกประมาณ 2-3 ชั่วโมง กรองตะกอนออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใส สีน้ำตาลอ่อน วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 15 วัน ได้ผลึกเป็นรูปเข็มใส ไม่มีสีของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ มีจุดหลอมเหลว 219-220 (d) องศาเซลเซียส

ฌ. สัดส่วนโมลของ $AgNO_3$: etu เท่ากับ 1 : 4 ในน้ำกลั่น

เตรียมเหมือนข้อ ซ. แต่ใช้ เอทิลีนไธโอยูเรีย 1.20 กรัม ได้ผลิตภัณฑ์ลักษณะเหมือนข้อ ช. มีจุดหลอมเหลว 97 – 99 องศาเซลเซียส

2.3.1.2 สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_n]SO_4$

ก. สัดส่วนโมลของ Ag_2SO_4 : etu เท่ากับ 1 : 3 ในเอทานอล

เทผง Ag_2SO_4 0.50 กรัม (1.60×10^{-3} โมล) ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย 0.49 กรัม (4.80×10^{-3} โมล) ในเอทานอล 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส คนตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ตะกอนสีขาวเกิดขึ้นเล็กน้อย คนต่อไปอีก 2 ชั่วโมง กรองตะกอนสีขาวออก ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใส ไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 15 วัน ได้ผลึกมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมบางใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 196-199 องศาเซลเซียส (ตรงกับจุดหลอมเหลวของเอทิลีนไธโอยูเรีย)

ข. สัดส่วนโมลของ Ag_2SO_4 : etu เท่ากับ 1 : 3 ในอะซิโตไนไตรล์

เตรียมเหมือนข้อ ก. แต่ใช้อะซิโตไนไตรล์ (CH_3CN) เป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเหมือนข้อ ก.

ค. สัดส่วนโมลของ Ag_2SO_4 : etu เท่ากับ 1 : 3 ในน้ำกลั่น

เตรียมเหมือนข้อ ก. แต่ใช้น้ำกลั่น เป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมสีขาวขุ่นเกาะติดกันแน่น จุดหลอมเหลว 210 – 215 องศาเซลเซียส ไม่ได้ผลึกที่ต้องการ

2.3.1.3 สารประกอบเชิงซ้อน [Ag(etu)$_n$]CN

ก. สัดส่วนโมลของ AgCN : etu เท่ากับ 1 : 3 ในเอทานอล

เทผง AgCN 0.50 กรัม (3.73 x 10^{-3} โมล) ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย 1.15 กรัม ในเอทานอลที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เริ่มต้นได้สารละลายใส มีตะกอนสีขาวเบา คนตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตะกอนค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินอมดำ คนต่ออีก 2-3 ชั่วโมง กรองตะกอนออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใสไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืด สีน้ำเงินอมดำ ไม่เป็นผลึก

ข. สัดส่วนโมลของ AgCN : etu เท่ากับ 1 : 3 ในอะซิโตไนไตรล์

เตรียมเหมือนข้อ ก. แต่ใช้อะซิโตไนไตรล์เป็นตัวกลางเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเหมือนข้อ ก.

ค. สัดส่วนโมลของ AgCN : etu เท่ากับ 1 : 3 ในน้ำกลั่น

เตรียมเหมือนข้อ ก. แต่ใช้น้ำกลั่นเป็นตัวกลางเกิดปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนใส ไม่มีสี แต่มีของเหลวสีดำหนืดปนเปื้อน เกาะติดแน่นกับผลึก และเมื่อวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง ผลึกจะค่อยๆหลอมเป็นสีดำ จึงนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไปตกผลึกใหม่ โดยเติมน้ำกลั่นลงไปอีก 70 มิลลิลิตร คนตลอดที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กรองตะกอนสีดำออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใส ไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องนานประมาณ 25 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกรูปหกเหลี่ยมใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 220(d) องศาเซลเซียส และจากการศึกษาพบว่าเป็นผลึกของ [Ag(etu)$_3$]$_2$(SO_4)

2.3.1.4 สารประกอบเชิงซ้อน [Ag(etu)$_n$]Cl

ก. สัดส่วนโมลของ AgCl : etu เท่ากับ 1 : 3 ในเอทานอล

เท AgCl 0.50 กรัม (3.49 x 10^{-3}โมล) ที่บดละเอียด ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย 1.06 กรัม (1.04 x 10^{-2} โมล) ในเอทานอล 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เริ่มต้น

CENTRAL ... RY
PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY

ได้ตะกอนสีเหลืองอ่อนเล็กน้อย คนตลอดเป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรองตะกอนออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใสไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 5 วัน ได้ผลึกเป็นสี่เหลี่ยมบางใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 198-200 องศาเซลเซียส (ตรงกับจุดหลอมเหลวของเอทิลีนไธโอยูเรีย)

ข. สัดส่วนโมลของ AgCl : etu เท่ากับ 1 : 3 ในอะซิโตไนไตรล์

เตรียมเหมือนข้อ ก. แต่ใช้อะซิโตไนไตรล์ (CH_3CN) เป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นสีขาวเล็กๆ ติดกันแน่น มีจุดหลอมเหลว 165-167 องศาเซลเซียส (ลักษณะผลึกไม่ได้ตามที่ต้องการ)

ค. สัดส่วนโมลของ AgCl : etu เท่ากับ 1 : 3 ในน้ำกลั่น

เท AgCl 0.50 กรัม (3.49×10^{-3} โมล) ที่บดละเอียด ลงในสารละลายเอทิลีนไธโอยูเรีย 1.06 กรัม (1.04×10^{-2} โมล) ในน้ำกลั่น 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เริ่มต้นได้ตะกอนสีเหลืองอ่อน คนตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้สารละลายใสและตะกอนค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล คนต่อไปอีก 2-3 ชั่วโมง กรองตะกอนสีน้ำตาลออกด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 3 ได้ฟิลเตรตเป็นสารละลายใสไม่มีสี วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 7 วัน ได้ผลึกเป็นรูปเข็มใส ไม่มีสีของ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ มีจุดหลอมเหลว 169-170 องศาเซลเซียส

2.3.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อน

2.3.2.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ

สมบัติทางกายภาพที่ได้ทำการศึกษา ได้แก่ สี, ลักษณะผลึก, จุดหลอมเหลว, สมบัติการละลาย (ตัวทำละลายที่ใช้ทดสอบ คือ น้ำ, เอทานอล, อะซิโตไนไตรล์ และ อะซีโตน)

2.3.2.2 การศึกษาสมบัติทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์

การศึกษาครั้งนี้ได้ใช้เครื่อง X-Ray Fluorescence , Phillips PW 2400 Spectrometer ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.3.2.3 การศึกษาสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ศึกษาโดยใช้เทคนิค KBr discs ซึ่งใช้เครื่อง Infrared Spectrophotometer, Perkin – Elmer 783 ของภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.3.3 การวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบ

เนื่องจากการวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบ จะทำให้ทราบสูตรเอมพิริคัล (empirical formula) ของสารประกอบอย่างคร่าวๆ ในการศึกษาครั้งนี้จึงได้วิเคราะห์หาปริมาณซิลเวอร์ และ ซัลเฟอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือของศูนย์เครื่องมือกลาง คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ซึ่งมีวิธีการดังนี้

2.3.3.1 การย่อยสลายสารตัวอย่าง (สมพร แซ่เตีย, 2530)

การย่อยสลายสารตัวอย่างมีขั้นตอนดังนี้

(1) เตรียมกรดย่อย HNO_3 : $HClO_4$ อัตราส่วน 5 : 1 โดยผสม HNO_3 (conc.) 1250 มิลลิลิตร กับ $HClO_4$ (conc.) 250 มิลลิลิตร

(2) ชั่งสารตัวอย่างประมาณ 0.02 – 0.05 กรัม โดยอ่านน้ำหนักละเอียดถึงตำแหน่งที่สี่ ใส่ขวดรูปชมพู่ (erlenmeyer flask) ขนาด 50 มิลลิลิตร

(3) เติมกรดย่อยที่เตรียมจากข้อ (1) ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีสารตัวอย่าง แล้วนำไปวางบน hot plate ทำการย่อยโดยให้ความร้อนระยะแรกประมาณ 80 องศาเซลเซียส จะเห็นควันสีน้ำตาล ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาจนหมดควัน ปรับอุณหภูมิถึงประมาณ 190 องศาเซลเซียส เกิดควันสีขาวของ $HClO_4$ และได้สารละลายใส ไม่มีสีประมาณ 10 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

(4) เจือจางสารละลายด้วยน้ำปราศจากอิออน (deionized water) โดยล้างสารที่ติดอยู่บริเวณข้างขวดรูปชมพู่ลงไปให้หมดแล้วเทใส่ในขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาดที่เหมาะสม ปรับปริมาตร เขย่าสารให้เข้ากัน นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณซิลเวอร์ และ ซัลเฟอร์

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

2.3.3.2 การหาร้อยละของซิลเวอร์

นำสารที่ย่อยได้ในขั้นตอนที่ 2.3.3.1 ข้อ (4) มาวิเคราะห์หาปริมาณซิลเวอร์ โดยใช้เครื่อง Inductive Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS) ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.3.3.3 การหาร้อยละของซัลเฟอร์

นำสารที่ย่อยได้ในขั้นตอนที่ 2.3.3.1 ข้อ (4) และ สารละลายมาตรฐาน มาวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ โดยวิธีวัดความขุ่น (turbidimetric method) ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง spectrophotometer ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

ก. การเตรียมสารเคมี

(1) เตรียมสารละลายมาตรฐานซัลเฟอร์ 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยละลาย Na_2SO_4 ซึ่งผ่านการอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปริมาณ 4.4300 กรัมด้วยน้ำปราศจากอิออนในขวดวัดปริมาตรขนาด 1,000 มิลลิลิตร

(2) Working standard S ความเข้มข้น 0, 5, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมโดยปิเปตสารละลายมาตรฐานซัลเฟอร์ในข้อ (1) มา 0, 5, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับเมตริก (matrix) ของสารละลายด้วย $HClO_4$ ให้ความเข้มข้นของ $HClO_4$ ในสารละลายเท่ากับในสารตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแล้วในขั้นตอน 2.3.3.1 ข้อ (4)

(3) Acid mixture เตรียมโดยผสม CH_3COOH 5 มิลลิลิตร, HCl 2 มิลลิลิตร และ H_3PO_4 2 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

(4) Barium chloride/Tween 80 เตรียมโดยละลาย $BaCl_2.2H_2O$ 20 กรัม ในน้ำปราศจากอิออน เติม Tween 80 25 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน ปรับปริมาตรเป็น 500 มิลลิลิตร

(5) Supplementary standard solution (100 มิลลิกรัมต่อลิตร) เตรียมโดยปิเปตสารละลายมาตรฐานซัลเฟอร์ในข้อ (1) มา 10 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากอิออน

ข. การวิเคราะห์ตัวอย่าง

(1) ปิเปต Supplementary standard solution 1 มิลลิลิตร ใส่หลอดทดลอง เติมสารละลาย Barium chloride/Tween 80 1 มิลลิลิตร , Acid mixture 0.5 มิลลิลิตร เขย่าด้วย vertex mixture เป็นเวลา 1 นาที

(2) เติม Working standard หรือสารละลายตัวอย่างในขั้นตอนที่ 2.3.3.1 ข้อ (4) ปริมาตร 2 มิลลิลิตร เขย่า 2 นาที

(3) วัดความขุ่นด้วยเครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร

(4) ทำ blank ตามข้อ (1)-(3)

(5) คำนวณหาปริมาณซัลเฟอร์จากความเข้มข้นที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน (ภาคผนวก ข)

2.3.4 การวิเคราะห์ผลึกด้วยวิธีทางรังสีเอกซ์

2.3.4.1 การเลือกผลึก

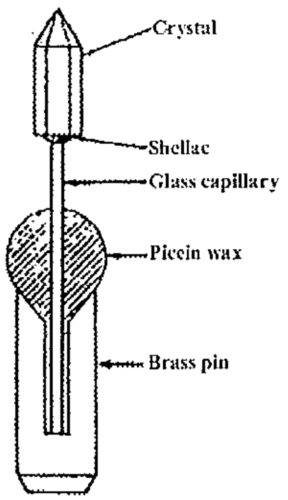
ผลึกที่เหมาะสมในการถ่ายภาพเอกซเรย์ ควรมีลักษณะดังนี้

ก. มีโครงสร้างภายใน (internal structure) ที่เหมือนกัน กล่าวคือ จะต้องเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) ที่บริสุทธิ์ ไม่มีรอยแตกและมีลักษณะผิวหน้าที่เรียบ

ข. มีขนาดและรูปร่างที่พอเหมาะ คือ ยาวประมาณ 0.2 - 0.5 มิลลิเมตร วัดขนาดผลึกและด้านตามแนวแกนต่างๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์

2.3.4.2 การเม้าท์ผลึก

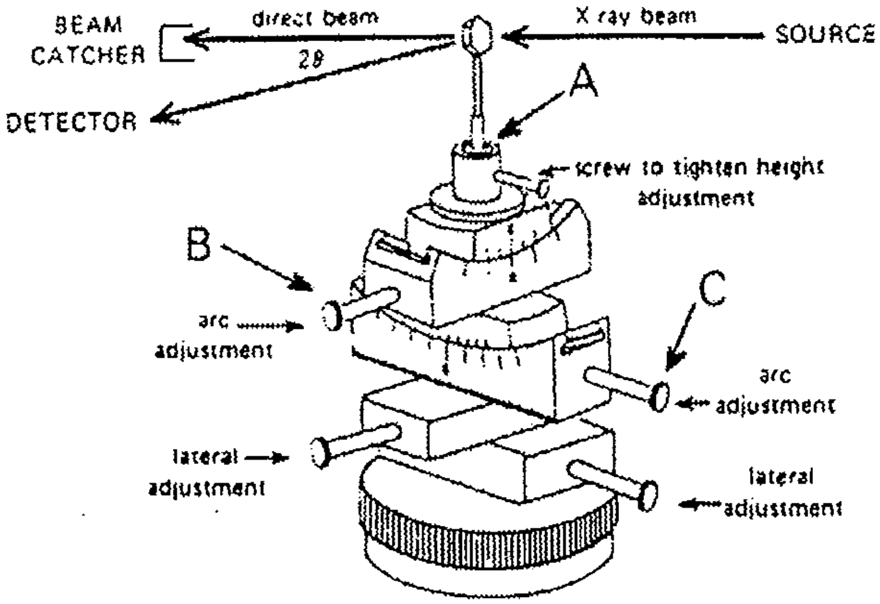
การเม้าท์ผลึก คือ การทำให้ผลึกอยู่กับที่เพื่อให้สามารถปรับผลึกให้อยู่ในแนวเส้นตรงและอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลางของกล้อง ถ่ายภาพเอกซเรย์ได้ง่ายขึ้น วิธีการคือใช้กาวยึดผลึกติดกับปลายข้างหนึ่งของใยแก้ว (fiber glass) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กกว่าผลึกเล็กน้อย ดังภาพประกอบ 2.1



ภาพประกอบ 2.1 การเมาท์ผลึก (Crystal mounting)

2.3.4.3 การปรับแนวผลึก

นำผลึกที่เมาท์เสร็จแล้วไปติดกับหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) ที่ปลาย A ดังภาพประกอบ 2.2 โดยใช้ดินน้ำมันยึดติดเอาไว้ ปรับแนวผลึกให้เหมาะสมโดยการปรับที่สกรู B และ C จากนั้นนำไปถ่ายภาพเอกซเรย์ต่อไป



ภาพประกอบ 2.2 หัวโกนิโอมิเตอร์และการปรับแนวผลึก

2.3.4.4 การถ่ายภาพเอกซเรย์ (X-Ray Photographs)

การวิเคราะห์โดยการถ่ายภาพเอกซเรย์นั้น ทำเพื่อพิจารณาว่าเป็นผลึกเดี่ยวหรือไม่ อีกทั้งข้อมูลการเลี้ยวเบนที่ได้ยังสามารถนำไปคำนวณหาพารามิเตอร์ต่างๆ ของหน่วยเซลล์ได้อย่างคร่าวๆ เช่น มุมระหว่างแกนทั้งสาม (α, β, γ) ความยาวแกนทั้งสามของหน่วยเซลล์ (a, b, c) ระบบผลึก (crystal system) และ กลุ่มปริภูมิ (space group) ซึ่งวิธีการถ่ายภาพรังสีเอกซ์มีดังนี้

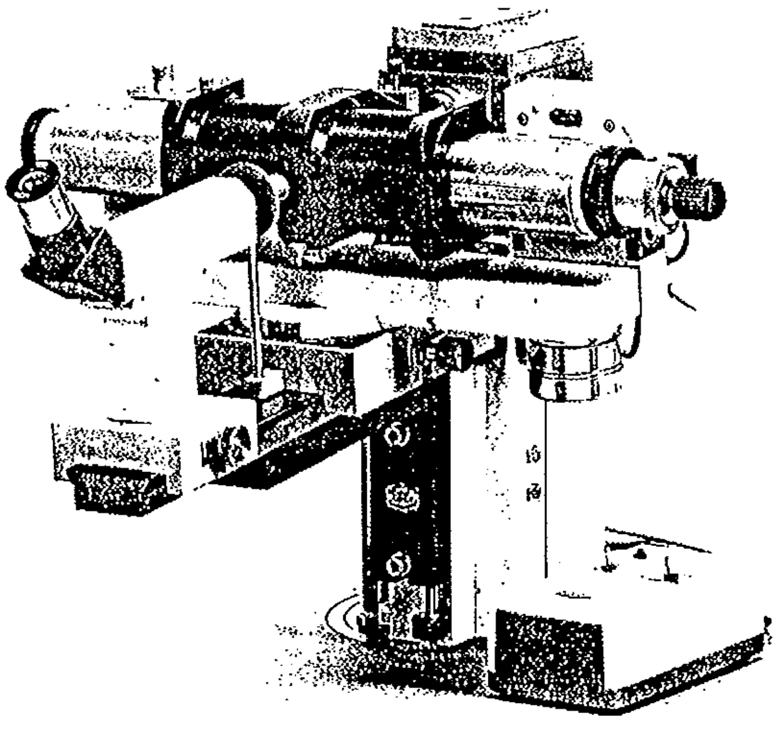
ก. วิธีหมุนแบบแกว่งกวัด (Oscillation Method)

การวิเคราะห์แบบนี้ทำได้โดยการให้ผลึกหมุนรอบแกนหนึ่งๆกลับไปกลับมา เป็นมุม 10-20 องศา ใช้เวลาในการถ่าย 1-2 ชั่วโมง จึงนำฟิล์มไปล้างด้วยน้ำยาสร้างภาพ (developer) และน้ำยาหยุดภาพ (fixer) ตามลำดับ

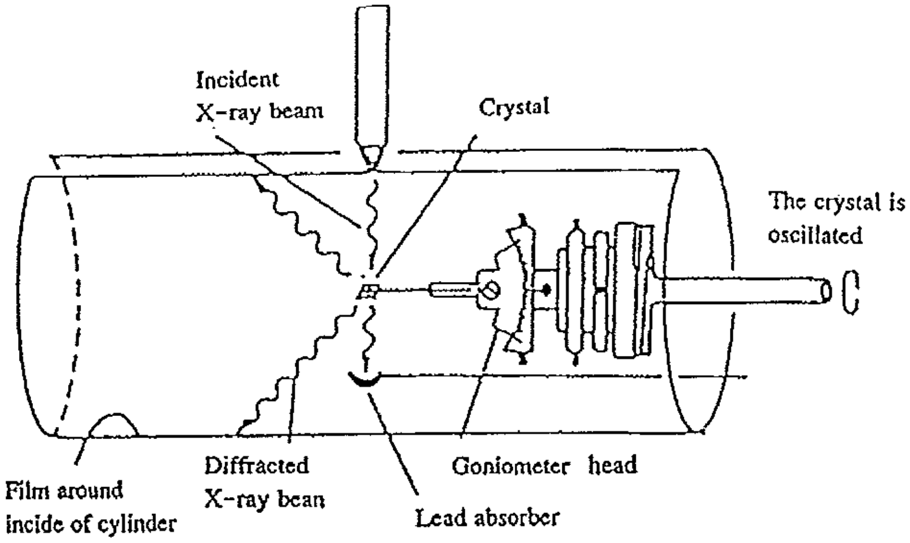
ข. วิธีของไวส์เซนเบอร์ก (Weissenberg Method)

วิธีนี้จะต่างจากการหมุนแบบแกว่งกวัด คือ ฟิล์มจะมีการเคลื่อนที่ไปมาตามแนวแกนหมุน ขณะเดียวกันผลึกก็จะหมุนไปด้วยมุมแต่ละข้างที่ทำให้รังสีไปกระทบปลายฟิล์มพอดี ปกติจะหมุนด้วยมุมข้างละ 110 องศา โดยเริ่มให้รังสีฉายตรงกลางฟิล์ม หรือหมุนผลึกรอบแกนให้กลับไปกลับมาทั้งหมด 220 องศา โดยมีฉากโลหะกั้นเป็นช่องพอเหมาะระหว่างผลึกกับฟิล์ม เพื่อให้รังสีผ่านไปโดนฟิล์มพอดี และเป็นการหลีกเลี่ยงลำแสงที่เกิดการเลี้ยวเบนจากส่วนอื่นที่ไม่ต้องการ ซึ่งวิธีนี้ใช้เวลาถ่าย ประมาณ 24-28 ชั่วโมง จึงนำฟิล์มไปล้าง

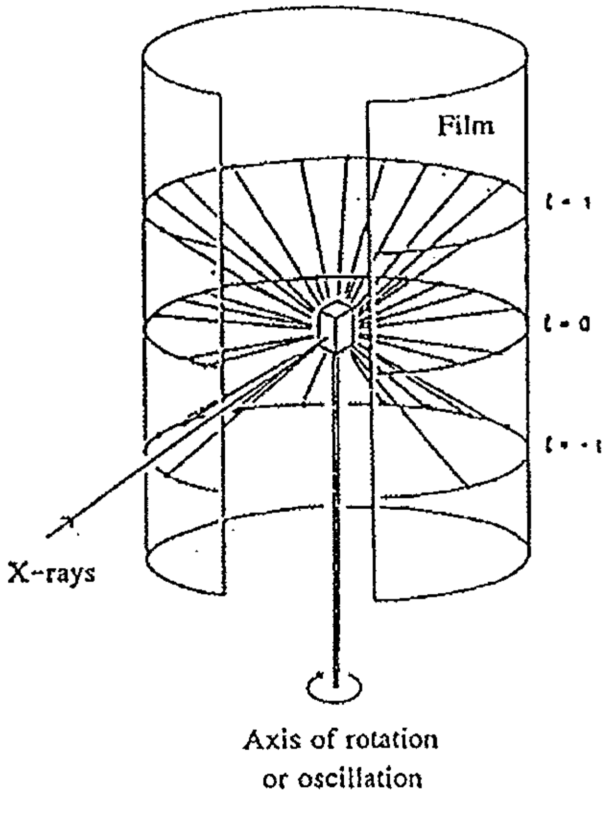
ลักษณะของกล้องไวส์เซนเบอร์กและการถ่ายภาพแอกซเรย์ แสดงดังภาพประกอบ 2.3 - 2.5



ภาพประกอบ 2.3 ลักษณะของกล้องไวส์เซนเบอร์ก



ภาพประกอบ 2.4 ส่วนของฟิล์มในกล้องไวส์เซนเบอร์และการถ่ายภาพเอกซเรย์



ภาพประกอบ 2.5 การกระจายของรังสีเอกซ์บนแผ่นฟิล์ม

2.3.4.5 การเตรียมน้ำยาล้างฟิล์มและการล้างฟิล์ม

<u>ก. การเตรียมน้ำยาล้างฟิล์ม</u>

(1) น้ำยาสร้างภาพ เตรียมโดย เทน้ำยา developer for medical x-ray film processing (G 150) ลงในบีกเกอร์ ที่มีน้ำกลั่นอยู่ 1600 มิลลิลิตร จนกระทั่งได้ปริมาตร 2000 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน

(2) น้ำยาหยุดภาพ เตรียมโดย เทน้ำยา Automatic x-ray fixer replenisher A 50 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นอยู่ 1600 มิลลิลิตร แล้วเติม Automatic x-ray fixer replenisher B จนได้ปริมาตร 2000 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน

<u>ข. การล้างฟิล์ม</u>

นำฟิล์มที่ได้จากการถ่ายภาพเอกซเรย์ แช่ในน้ำยาสร้างภาพเป็นเวลาประมาณ 2 นาที แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นแช่ลงในน้ำยาหยุดภาพอีกเป็นเวลาประมาณ 2 นาที ล้างด้วยน้ำสะอาดอีกครั้ง แล้วเป่าให้แห้งด้วยเครื่องเป่าผม (dryer)

2.3.4.6 การเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

(X-Ray diffraction data collection)

เมื่อได้ข้อมูลเบื้องต้น (primary parameter) จากภาพถ่ายเอกซเรย์แล้ว จึงเก็บรวบรวมข้อมูล (collect data) การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ ได้เก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนของผลึกด้วยเครื่อง 4-circle single crystal diffractometer แบบ CAD4 และเครื่อง SMART CCD detector system ที่มหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย สำหรับผลึก (1) และ (2) ส่วนผลึก (3) เก็บข้อมูลโดยเครื่อง CCD ที่มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

2.3.5 การคำนวณหาโครงสร้างของผลึก (Crystal Structure Determination)

การหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ ทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก มาคำนวณโดยโปรแกรมสำเร็จรูป Xtal version 3.5 - 3.6 (Hall, et. al., 1995 , 1999) ซึ่งมีขั้นตอนใหญ่ๆ 5 ขั้นตอน คือ

<u>(1) Getting started</u>

ขั้นตอนนี้เป็นการสร้าง binary data file เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการหาโครงสร้างในขั้นตอนต่อไป โดยใช้โปรแกรมย่อย STARTX, DIFDAT, SORTRF และ ADDREF

(2) Solving the structure

ในการศึกษาโครงสร้างครั้งนี้ได้เลือกใช้วิธีอะตอมหนัก (heavy atom methods) เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่มีอะตอมหนัก คือ ซิลเวอร์ เป็นองค์ประกอบ ซึ่งอะตอมหนักมีอิเล็กตรอนมากจึงมีอิทธิพลต่อเฟสของ F(hkl) มาก ถ้าตำแหน่งอะตอมหนักคำนวณได้ถูกต้อง อะตอมที่เหลือก็จะคำนวณหาได้ง่ายขึ้น

(3) Refining atom parameters

ขั้นตอนนี้ใช้ full matrix least square ในการคำนวณโดยการขัดเกลา (refinement) พิกัดของอะตอม (atomic coordinates) และเทอร์มอลพารามิเตอร์ (thermal parameters) ต่างๆ พร้อมทั้งบอกค่าแฟกเตอร์ความเชื่อถือ (R-factors) ในการขัดเกลาแต่ละรอบ โดยใช้โปรแกรมย่อย ADDATM, CRYLSQ และ RSCAN

(4) Checking geometry

ขั้นตอนนี้เป็นการตรวจผลที่ได้ว่ามีความถูกต้องหรือไม่ โดยดูจากค่าแฟกเตอร์ความเชื่อถือ (R-factors) ซึ่งควรมีค่าอยู่ในช่วง 0.02-0.06 (2-6 %) และพิจารณาการเกิดพันธะของอะตอมต่างๆ ตลอดจนตรวจดูความถูกต้องของค่ามุมพันธะ และความยาวพันธะ โดยใช้โปรแกรมย่อย CRYLSQ, BONDLA, FOURR, PEKPIK

(5) Finishing the analysis

ขั้นตอนนี้เป็นการนำข้อมูลที่ได้มาวาดโครงสร้างและจัดเตรียมข้อมูลต่างๆสำหรับการตีพิมพ์ โดยใช้โปรแกรมย่อย LSQPL, ORTEP, PLOTX, ATABLE

การหาโครงสร้างผลึกในงานวิจัยครั้งนี้ พารามิเตอร์อะตอมต่างๆ (ไม่รวมอะตอมไฮโดรเจน) หาได้จากการขัดเกลาด้วยวิธีแบบผลต่างกำลังสองน้อยที่สุด (least-squares procedure) โดยใช้เมตริกซ์แบบเต็ม (full matrix refinement) สำหรับ anisotropic temperature factor (Uij) และ เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอม (atomic thermal parameters) จะอยู่ในรูป 1000 Uij $\mathring{A}^2$ ฟังก์ชันที่ใช้หาค่าต่ำสุด (minimized)ในการขัดเกลาแบบผลต่างกำลังสองน้อยที่สุดมีค่าดังนี้

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

เมื่อ F_o = observed structure factors

F_c = calculated structure factors ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

$$F_c(hkl) = \sum f_j \exp[2\pi i\,(hx_j + ky_j + lz_j)]\,.$$
$$\exp[-2\pi^2\,(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hk\,a^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

ความเชื่อของแต่ละข้อมูล (reflection weight ,w) เขียนได้ดังนี้

$$w = [\sigma^2|F_o|^2 + 0.005|F_o|^2]^{-1}$$

ข้อมูลที่นำมาพิจารณา มีความเข้ม $I > 3\sigma$ (I) กรณีที่ข้อมูลการเลี้ยวเบนได้จากเครื่อง CAD4 และ $F > 4\sigma$ (F) กรณีที่ได้ข้อมูลจากเครื่อง SMART CCD

ค่าดัชนีความเชื่อถือหรือค่าเรซิดิว (residuals) หลังการขัดเกลา คือ ค่า R และ R_w ถูกอ้างด้วยค่าแฟกเตอร์โครงสร้าง (structure factor, F) ดังนี้

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

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

การศึกษาครั้งนี้ได้คำนวณหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้โปรแกรม Xtal 3.5 – 3.6 (Hall, S. R., et. al., 1995 , 1999) บนเครื่องคอมพิวเตอร์ระบบ Unix ของภาควิชาเคมี และ หน่วยคอมพิวเตอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

บทที่ 3

ผลการวิจัย

3.1 ผลการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

จากการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย ในการศึกษาครั้งนี้ได้สารประกอบเชิงซ้อน 3 ชนิด ดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้

สารตั้งต้น	สัดส่วนโมล	ตัวทำละลาย	อุณหภูมิ ($^\circ$ C)	สารประกอบที่ได้
$AgNO_3$: etu	1 : 3	น้ำกลั่น	70	$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$
AgCN : etu	1 : 3	น้ำกลั่น	70	$[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$
AgCl : etu	1 : 3	น้ำกลั่น	70	$[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

3.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะ

3.2.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพ

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยู-เรีย ที่สังเคราะห์ได้ พบว่ามีลักษณะผลึกหรือตะกอน, สี, จุดหลอมเหลวและสมบัติการละลาย แสดงดังตารางที่ 3.2

3.2.2 ผลการศึกษาเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์

ผลการศึกษาทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ แสดงได้ดังภาพประกอบ 3.1-3.3

3.2.3 ผลการศึกษาสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัม ของลิแกนด์เอทิลีนไธโอยูเรียอิสระและสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรียที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิค KBr Discs ได้ผลดังภาพประกอบ 3.4 – 3.7

ตาราง 3.2 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้

สารประกอบ (สูตรเอมพิริคัล)	สมบัติทางกายภาพ			
	ลักษณะผลึก	สี	จุดหลอมเหลว(^{o}C)	การละลาย
$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	รูปเข็ม	ไม่มีสี	219 - 220 (d)	ไม่ละลาย
$[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	แท่งหกเหลี่ยม	ไม่มีสี	220 (d)	ไม่ละลาย
$[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	รูปเข็ม	ไม่มีสี	169 - 170	ไม่ละลาย

<u>หมายเหตุ</u> ไม่ละลาย หมายถึง ไม่ละลายใน น้ำ, เอทานอล, อะซิโตไนไตรล์, อะซิโตน

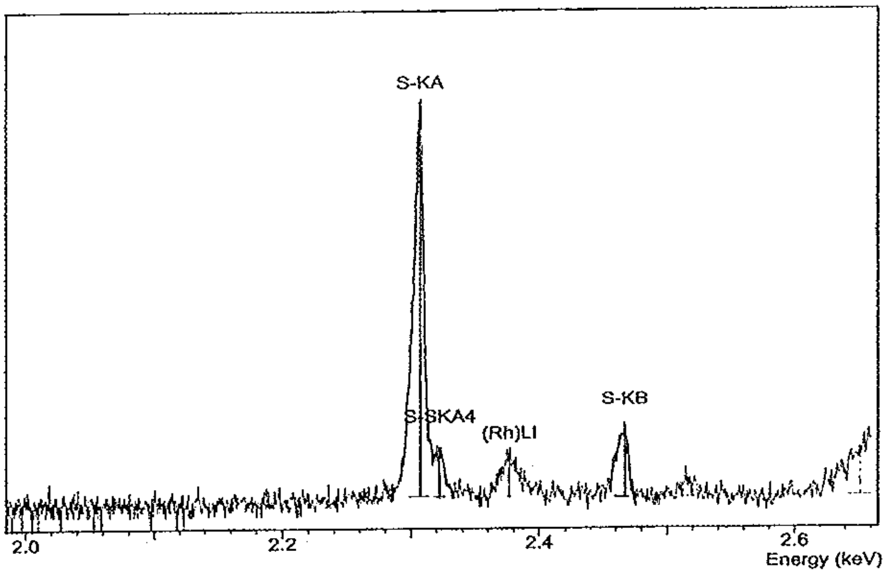
d หมายถึง decomposed

3.3 ผลการวิเคราะห์เปอร์เซนต์ธาตุองค์ประกอบ

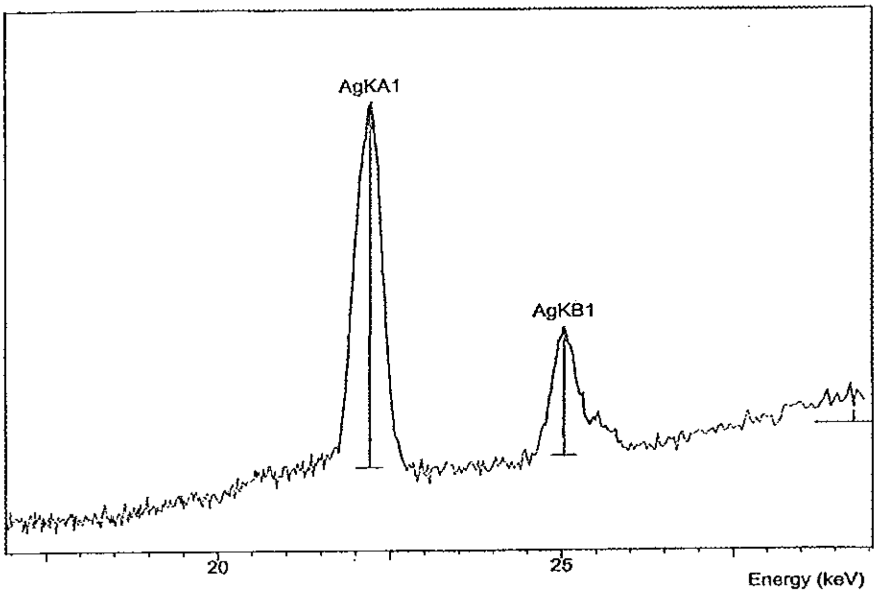
จากการวิเคราะห์หาปริมาณซิลเวอร์โดยใช้เทคนิค Inductive Coupled Plasma Mass Spectroscopy และปริมาณซัลเฟอร์โดยวิธีวัดความขุ่นตามวิธีการในหัวข้อ 2.3.3 ได้ผลดังตาราง 3.3

ตาราง 3.3 ร้อยละของซิลเวอร์และซัลเฟอร์ที่วัดได้ในสารประกอบเชิงซ้อน เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณ

สารประกอบ (สูตรเอมพิริคัล)	ร้อยละของซิลเวอร์		ร้อยละของซัลเฟอร์	
	วัดได้	คำนวณ	วัดได้	คำนวณ
etu	-	-	30.04	31.37
$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	21.92	22.67	21.01	20.17
$[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	22.85	23.36	23.78	24.26
$[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	35.54	36.40	15.56	16.20



(a)

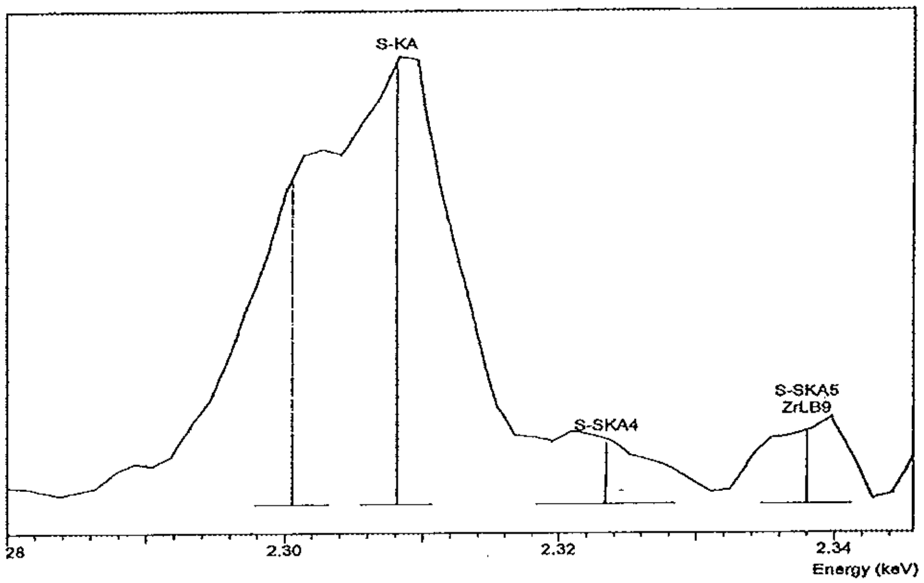


(b)

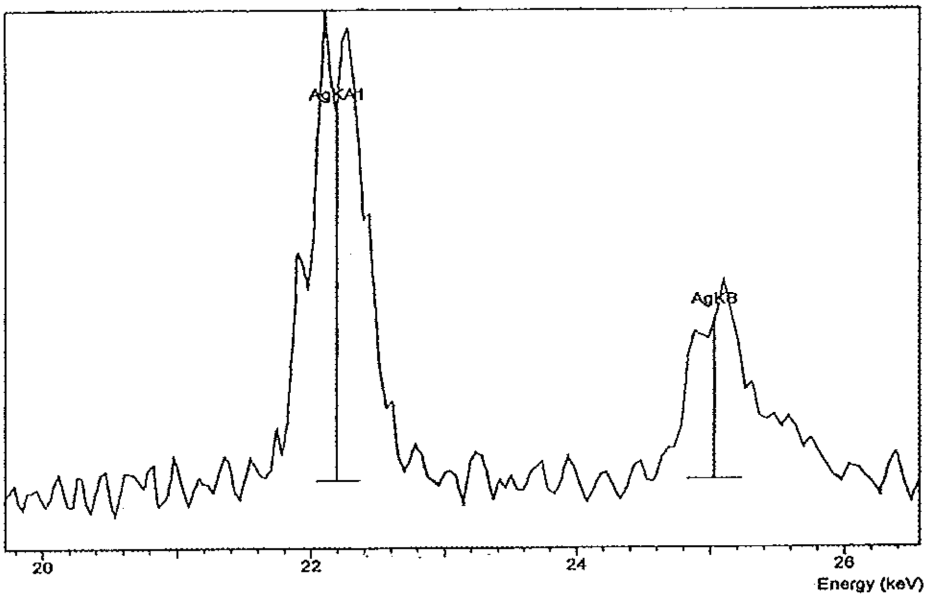
ภาพประกอบ 3.1 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$

(a) แสดงสเปกตรัมของธาตุ S

(b) แสดงสเปกตรัมของธาตุ Ag



(a)

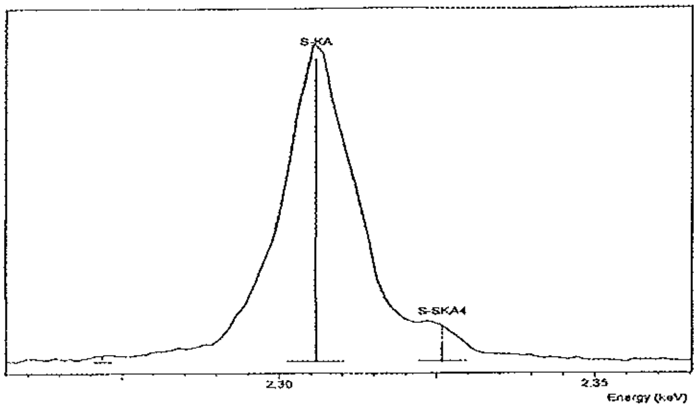


(b)

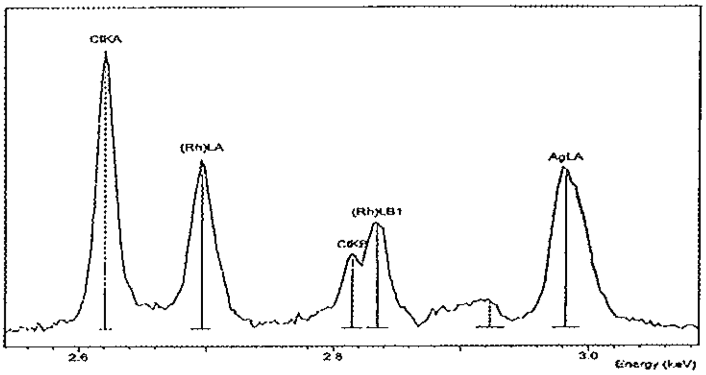
ภาพประกอบ 3.2 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกตรัมของ $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$.

(a) แสดงสเปกตรัมของธาตุ S

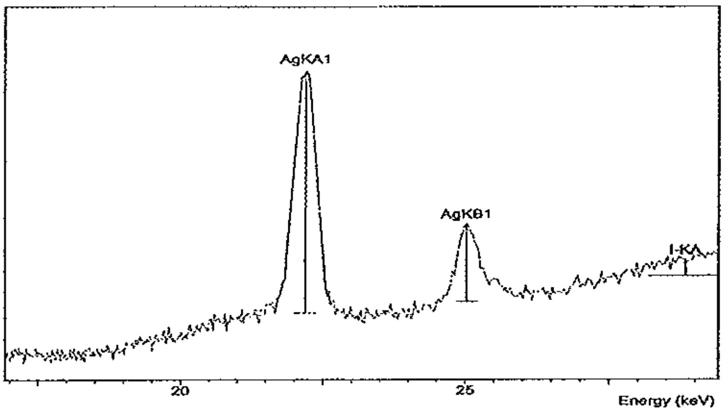
(b) แสดงสเปกตรัมของธาตุ Ag



(a)



(b)



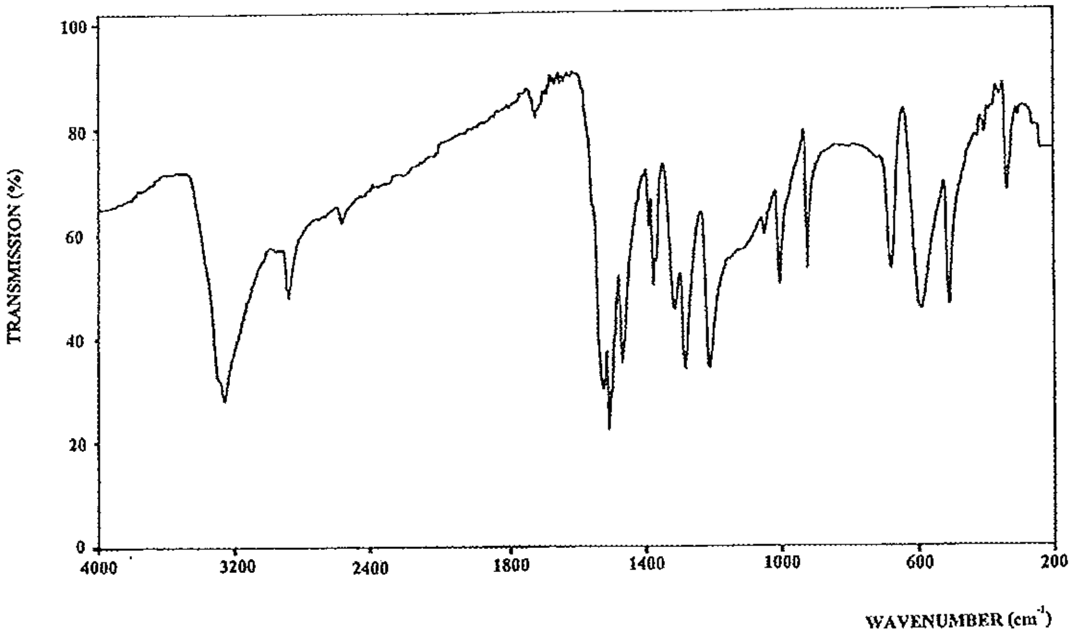
(c)

ภาพประกอบ 3.3 เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์สเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

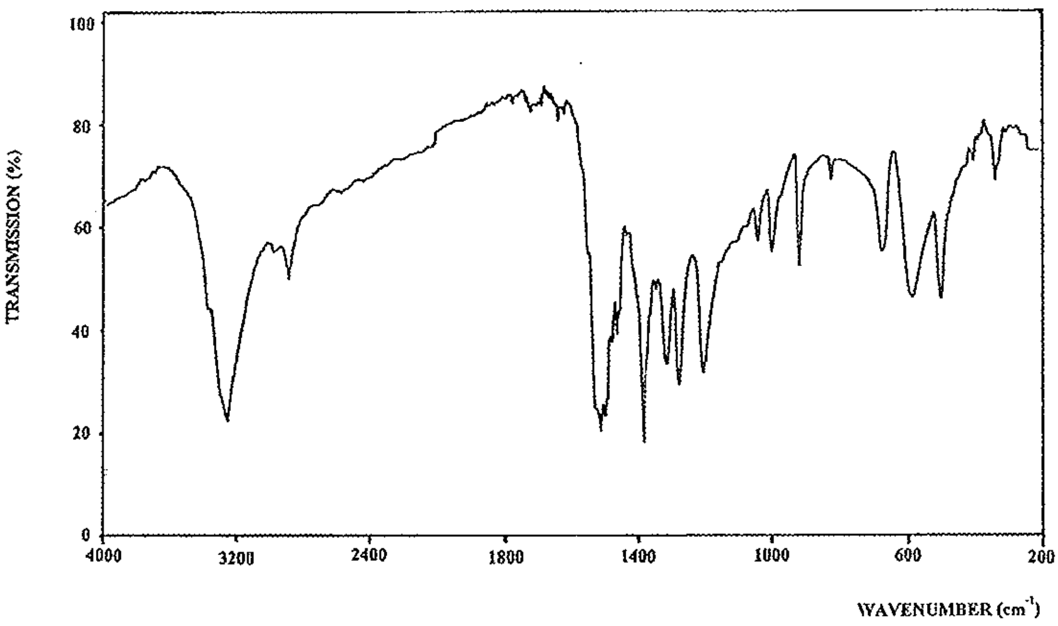
(a) แสดงสเปกตรัมของธาตุ S

(b) แสดงสเปกตรัมของธาตุ Cl

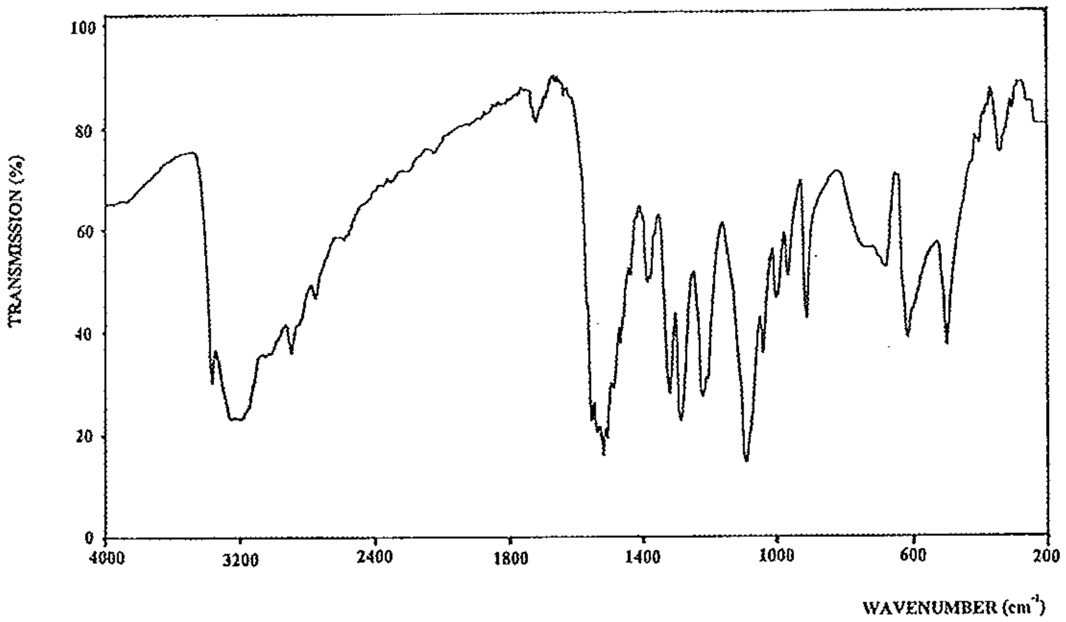
(c) แสดงสเปกตรัมของธาตุ Ag



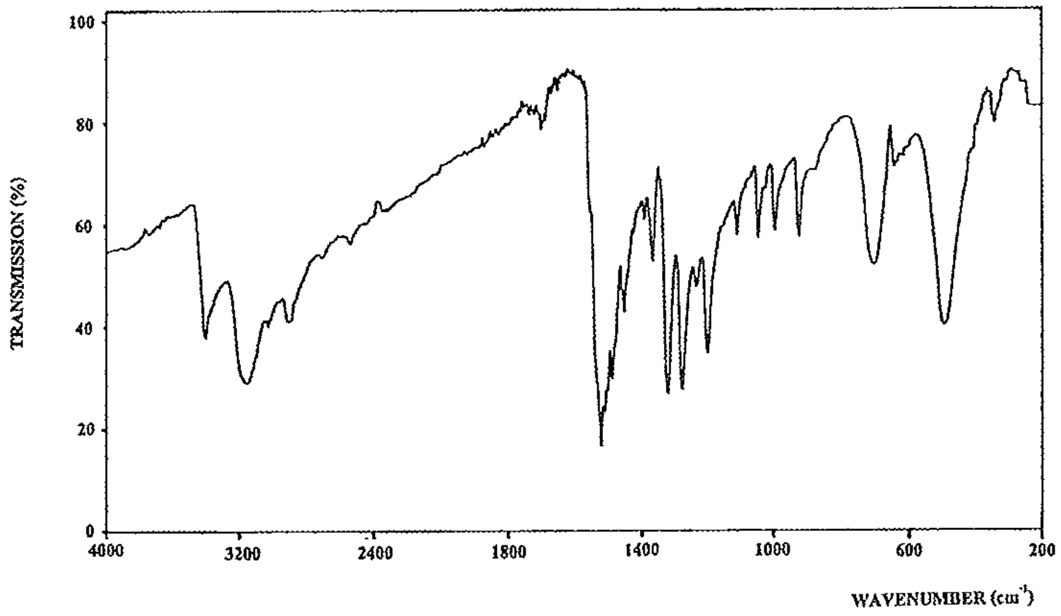
ภาพประกอบ 3.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ etu



ภาพประกอบ 3.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$



ภาพประกอบ 3.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$

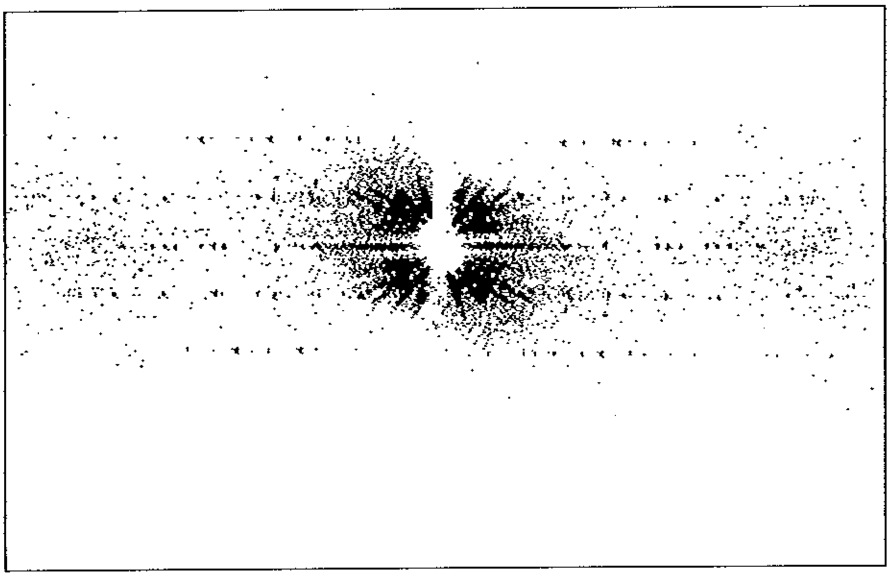


ภาพประกอบ 3.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

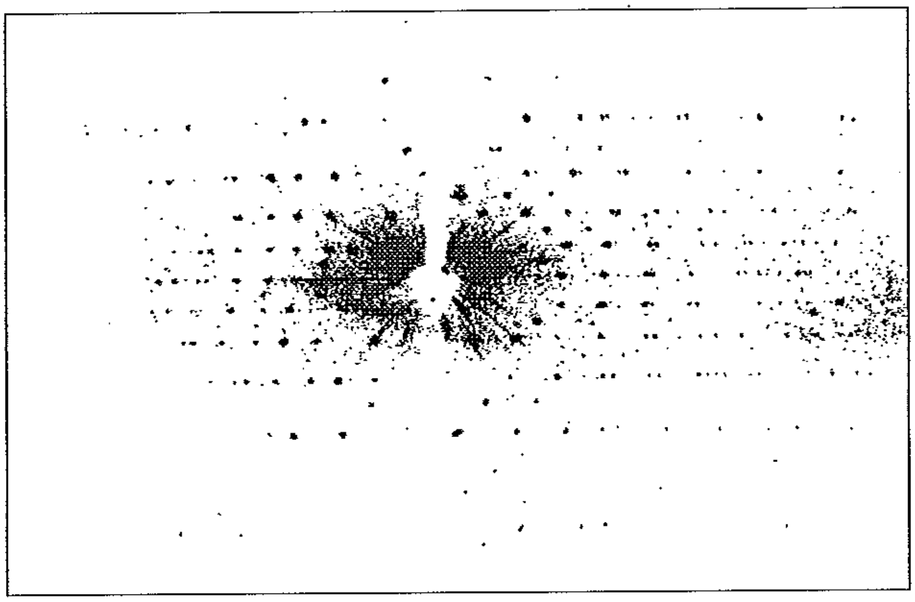
3.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธีทางรังสีเอกซ์และโปรแกรมเอกซ์ทอล

3.4.1 ผลการถ่ายภาพเอกซเรย์

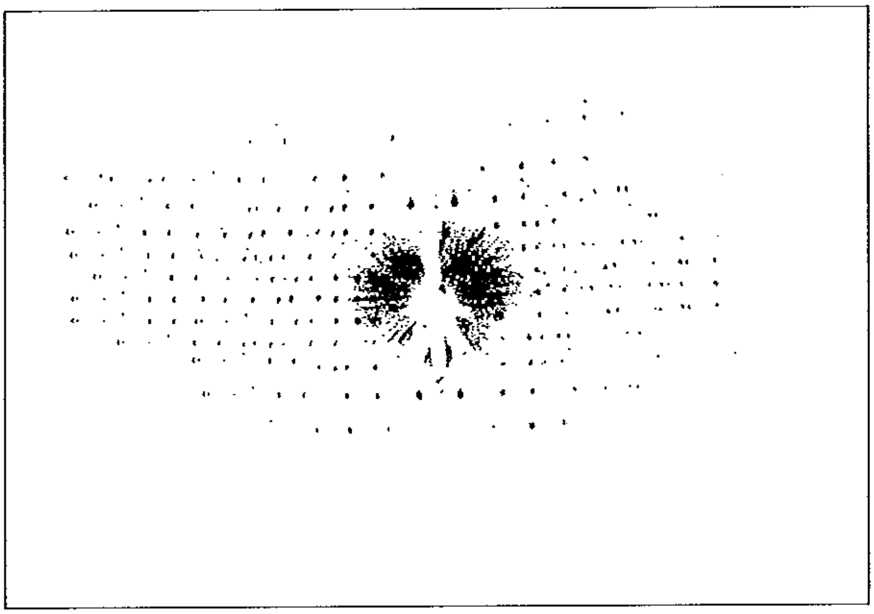
การถ่ายภาพเอกซเรย์ โดยวิธีการหมุนแบบแกว่งกวัดรอบแกน *b* บนผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน ซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย ได้ผลดังภาพประกอบ 3.8 – 3.10



ภาพประกอบ 3.8 ภาพถ่ายเอกซเรย์ของผลึก $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$



ภาพประกอบ 3.9 ภาพถ่ายเอกซเรย์ของผลึก $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$



ภาพประกอบ 3.10 ภาพถ่ายเอกซเรย์ของผลึก $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

3.4.2 ผลการหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม Xtal

จากการนำข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกต่างๆ ซึ่งได้แก่ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$, $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ และ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ มาทำการหาโครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรม Xtal 3.5 - 3.6 แสดงได้ดังตาราง 3.4

ตาราง 3.4 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้

ข้อมูล	สารประกอบเชิงซ้อน		
	$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	$[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	$[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$
Formula	$Ag_2S_6C_{18}N_{14}O_6H_{36}$	$Ag_2S_7O_4N_{12}C_{18}H_{36}$	$Ag_2Cl_2S_3N_6C_9H_{18}$
Formula weight	951.74	924.76	593.12
Space group	$P\,2_1/n$	$R\,3c$	$C\,2\,2\,2_1$
Crystal system	Monoclinic	Hexagonal	Orthorhombic
a (Å)	6.5440(2)	12.9980(18)	15.9435(2)
b (Å)	23.3000(9)	12.9980(18)	16.2883(2)
c (Å)	17.7920(3)	34.6750(69)	14.6276(2)
α (°)	90.0(0)	90.0(0)	90.0(0)
β (°)	100.6900(2)	90.0(0)	90.0(0)
γ (°)	90.0(0)	120.0(0)	90.0(0)
V (Å^3)	1766.784	5073.413	3798.678
Z	4	6	8
D_C (g cm^{-3})	1.791	1.816	2.074
R	0.02824	0.02468	0.02957
R_W	0.03431	0.02594	0.04094
F(000)	960	2796	2320
Reflections collected	3053	2839	2573
Reflections used	2607	2839	2473
Radiation (Å)	Mo K_α (λ = 0.71073)	Mo K_α (λ = 0.71073)	Mo K_α (λ = 0.71073)

จากตาราง 3.4 a, b, c คือ ความยาวด้านของหน่วยเซลล์

α, β, γ คือ มุมระหว่างด้านของหน่วยเซลล์

V คือ ปริมาตรของหน่วยเซลล์

Z คือ จำนวนโมเลกุลต่อหน่วยเซลล์

D_c คือ ความหนาแน่นของหน่วยเซลล์ที่ได้จากการคำนวณ

R , R_w คือ ค่าดัชนีความเชื่อถือ

จากการคำนวณหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิด โดยใช้โปรแกรม Xtal 3.5- 3.6 ทำให้ได้ค่าพิกัดของอะตอมต่างๆในโมเลกุล ความยาวพันธะ มุมพันธะ ดังตาราง 3.5 – 3.19 และ โครงสร้างโมเลกุลที่ได้ แสดงดังภาพประกอบ 3.11 – 3.18

ตาราง 3.5 พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
Ag	0.91865(4)	0.52975(1)	0.61097(2)	*0.0543(1)
S(1)	1.0422(1)	0.57776(4)	0.42409(7)	* 0.0454(3)
C(11)	0.7972(5)	0.5961(1)	0.3557(3)	* 0.041(1)
N(12)	0.6633(4)	0.5620(1)	0.2911(2)	* 0.048(1)
C(13)	0.4639(6)	0.5890(2)	0.2523(4)	* 0.059(1)
C(14)	0.5007(6)	0.6497(2)	0.2975(4)	* 0.063(2)
N(15)	0.7150(5)	0.6472(1)	0.3601(3)	* 0.061(1)
S(2)	0.5426(1)	0.56019(3)	0.59142(8)	* 0.0480(3)
C(21)	0.5467(5)	0.6302(1)	0.6331(3)	* 0.043(1)
N(22)	0.3847(5)	0.6652(1)	0.6095(3)	* 0.056(1)
C(23)	0.4263(9)	0.7211(2)	0.6610(5)	* 0.083(2)
C(24)	0.6545(8)	0.7169(2)	0.7162(5)	* 0.073(2)
N(25)	0.7026(6)	0.6581(1)	0.6943(4)	* 0.068(1)
S(3)	1.1563(1)	0.57445(4)	0.78520(8)	* 0.0538(3)
C(31)	1.0071(5)	0.5748(1)	0.8894(3)	* 0.044(1)
N(32)	1.0559(6)	0.6034(2)	0.9866(3)	* 0.065(1)
C(33)	0.8963(7)	0.5994(3)	1.0563(4)	* 0.072(2)
C(34)	0.7347(7)	0.5623(2)	0.9848(4)	* 0.066(2)
N(35)	0.8309(5)	0.5468(2)	0.8873(3)	* 0.063(1)
N(1)	0.8706(7)	0.7769(1)	0.4792(3)	* 0.072(2)
O(1)	0.9290(7)	0.8220(1)	0.5244(3)	* 0.108(2)
O(2)	0.6854(7)	0.7712(2)	0.4361(4)	* 0.118(2)
O(3)	0.9890(6)	0.7359(1)	0.4757(4)	* 0.106(2)

ตาราง 3.6 พิกัดอะตอมและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุล$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
H(12)	0.676(5)	0.527(1)	0.289(3)	0.04(1)
H(13A)	0.368(6)	0.569(2)	0.280(3)	0.06(1)
H(13B)	0.429(5)	0.587(2)	0.169(3)	0.06(1)
H(14A)	0.425(7)	0.662(2)	0.350(4)	0.08(1)
H(14B)	0.497(6)	0.680(1)	0.236(3)	0.06(1)
H(15)	0.807(6)	0.675(2)	0.396(4)	0.08(1)
H(22)	0.269(5)	0.655(1)	0.571(3)	0.039(9)
H(23A)	0.337(7)	0.726(2)	0.717(4)	0.08(1)
H(23B)	0.366(8)	0.749(2)	0.603(4)	0.11(2)
H(24A)	0.729(6)	0.740(2)	0.679(4)	0.07(1)
H(24B)	0.682(7)	0.722(2)	0.802(4)	0.09(2)
H(25)	0.799(4)	0.648(1)	0.703(3)	0.021(9)
H(32)	1.142(6)	0.627(2)	0.996(3)	0.06(1)
H(33A)	0.836(8)	0.637(2)	1.059(4)	0.10(2)
H(33B)	0.955(8)	0.578(2)	1.134(5)	0.11(2)
H(34A)	0.620(8)	0.580(2)	0.965(4)	0.09(2)
H(34B)	0.706(7)	0.527(2)	1.029(4)	0.10(2)
H(35)	0.756(8)	0.534(2)	0.821(4)	0.09(2)

ตาราง 3.7 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag	0.0494(2)	0.0626(2)	0.0486(2)	0.0140(1)	0.0030(1)	-0.0064(1)
S(1)	0.0333(4)	0.0489(5)	0.0527(5)	0.0010(3)	0.0045(4)	-0.0022(4)
C(11)	0.040(2)	0.045(2)	0.041(2)	-0.001(1)	0.012(1)	0.007(1)
N(12)	0.040(2)	0.047(2)	0.054(2)	0.005(1)	-0.001(1)	0.000(1)
C(13)	0.038(2)	0.071(3)	0.064(3)	0.008(2)	-0.002(2)	0.012(2)
C(14)	0.056(2)	0.067(3)	0.064(3)	0.023(2)	0.003(2)	0.010(2)
N(15)	0.055(2)	0.041(2)	0.079(2)	0.007(1)	-0.003(2)	0.001(2)
S(2)	0.0374(4)	0.0442(5)	0.0614(5)	0.0004(3)	0.0068(4)	-0.0093(4)
C(21)	0.044(2)	0.043(2)	0.044(2)	-0.002(1)	0.011(1)	-0.001(1)
N(22)	0.049(2)	0.047(2)	0.071(2)	0.004(1)	0.007(2)	-0.007(1)
C(23)	0.091(4)	0.054(3)	0.098(4)	0.019(2)	0.005(3)	-0.017(3)
C(24)	0.087(3)	0.053(3)	0.078(3)	-0.014(2)	0.012(3)	-0.008(2)
N(25)	0.051(2)	0.052(2)	0.093(3)	-0.000(2)	-0.011(2)	-0.014(2)
S(3)	0.0439(5)	0.0727(6)	0.0445(5)	-0.0062(4)	0.0071(4)	-0.0069(4)
C(31)	0.042(2)	0.050(2)	0.038(2)	0.001(2)	0.000(1)	0.004(1)
N(32)	0.068(2)	0.081(2)	0.048(2)	-0.026(2)	0.013(2)	-0.014(2)
C(33)	0.066(3)	0.101(4)	0.053(3)	-0.007(3)	0.019(2)	-0.011(2)
C(34)	0.055(3)	0.083(3)	0.065(3)	0.000(2)	0.022(2)	0.007(2)
N(35)	0.055(2)	0.081(2)	0.054(2)	-0.019(2)	0.011(2)	-0.008(2)
N(1)	0.102(3)	0.050(2)	0.065(2)	-0.006(2)	0.019(2)	-0.000(2)
O(1)	0.153(3)	0.063(2)	0.096(3)	-0.013(2)	-0.006(2)	-0.017(2)
O(2)	0.096(3)	0.076(2)	0.178(4)	0.003(2)	0.020(3)	-0.011(2)
O(3)	0.095(3)	0.076(2)	0.139(3)	0.020(2)	0.002(2)	-0.020(2)

ตาราง 3.8 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่างๆในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Ag-S(1)	2.724(1)
Ag-S(2)	2.530(1)
Ag-S(3)	2.557(1)
Ag-S(1')	2.559(1)
S(1)-C(11)	1.710(3)
C(11)-N(12)	1.315(4)
C(11)-N(15)	1.312(4)
N(12)-H(12)	.81(3)
N(12)-C(13)	1.445(5)
C(13)-H(13A)	.89(4)
C(13)-H(13B)	.97(4)
C(13)-C(14)	1.515(6)
C(14)-H(14A)	.91(5)
C(14)-H(14B)	1.02(4)
C(14)-N(15)	1.459(5)
N(15)-H(15)	.94(4)
S(2)-C(21)	1.701(3)
C(21)-N(22)	1.327(4)
C(21)-N(25)	1.309(5)
N(22)-H(22)	.84(3)
N(22)-C(23)	1.441(6)
C(23)-H(23A)	.97(5)
C(23)-H(23B)	.97(5)
C(23)-C(24)	1.518(7)
C(24)-H(24A)	.89(4)
C(24)-H(24B)	1.00(5)

ตาราง 3.8 (ต่อ)

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
C(24)-N(25)	1.440(6)
N(25)-H(25)	.67(3)
S(3)-C(31)	1.706(4)
C(31)-N(32)	1.312(5)
C(31)-N(35)	1.320(5)
N(32)-H(32)	.77(4)
N(32)-C(33)	1.447(7)
C(33)-H(33A)	.96(5)
C(33)-H(33B)	1.05(5)
C(33)-C(34)	1.499(7)
C(34)-H(34A)	.85(5)
C(34)-H(34B)	1.01(5)
C(34)-N(35)	1.455(6)
N(35)-H(35)	.89(5)
N(1)-O(1)	1.208(5)
N(1)-O(2)	1.231(6)
N(1)-O(3)	1.235(5)
Hydrogen bonds	
O(1) - - - H(14B)	2.451(3)
O(1) - - - H(32)	2.201(3)
O(2) - - - H(15)	2.450(4)
O(3) - - - H(15)	1.971(4)

Superscript refers to the following symmetry operations, relative to the reference asymmetric unit at x, y, z :

' = 2-x, 1-y, 1-z

ตาราง 3.9 มุมพันธะในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
S(1)-Ag-S(2)	103.93(3)
S(1)-Ag-S(3)	104.78(3)
S(1)-Ag-S(1')	102.57(3)
S(2)-Ag-S(3)	113.29(3)
S(2)-Ag-S(1')	112.61(3)
S(3)-Ag-S(1')	117.66(3)
Ag-S(1)-C(11)	95.2(1)
Ag-S(1)-Ag'	77.43(3)
C(11)-S(1)-Ag	106.3(1)
S(1)-C(11)-N(12)	126.0(3)
S(1)-C(11)-N(15)	124.3(2)
N(12)-C(11)-N(15)	109.7(3)
C(11)-N(12)-H(12)	124(2)
C(11)-N(12)-C(13)	112.7(3)
H(12)-N(12)-C(13)	121(2)
N(12)-C(13)-H(13A)	108(2)
N(12)-C(13)-H(13B)	109(2)
N(12)-C(13)-C(14)	102.7(3)
H(13A)-C(13)-H(13B)	107(3)
H(13A)-C(13)-C(14)	116(3)
H(13B)-C(13)-C(14)	113(2)
C(13)-C(14)-H(14A)	118(3)
C(13)-C(14)-H(14B)	115(2)
C(13)-C(14)-N(15)	102.5(3)

ตาราง 3.9 (ต่อ)

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
H(14A)-C(14)-H(14B)	108(3)
H(14A)-C(14)-N(15)	105(3)
H(14B)-C(14)-N(15)	107(2)
C(11)-N(15)-C(14)	112.3(3)
C(11)-N(15)-H(15)	115(3)
C(14)-N(15)-H(15)	133(3)
Ag-S(2)-C(21)	106.2(1)
S(2)-C(21)-N(22)	124.1(2)
S(2)-C(21)-N(25)	127.2(3)
N(22)-C(21)-N(25)	108.6(3)
C(21)-N(22)-H(22)	123(2)
C(21)-N(22)-C(23)	112.8(3)
H(22)-N(22)-C(23)	124(2)
N(22)-C(23)-H(23A)	108(3)
N(22)-C(23)-H(23B)	106(3)
N(22)-C(23)-C(24)	102.5(4)
H(23A)-C(23)-H(23B)	100(4)
H(23A)-C(23)-C(24)	113(2)
H(23B)-C(23)-C(24)	126(3)
C(23)-C(24)-H(24A)	110(3)
C(23)-C(24)-H(24B)	114(3)
C(23)-C(24)-N(25)	102.4(4)
H(24A)-C(24)-H(24B)	114(4)
H(24A)-C(24)-N(25)	109(3)

ตาราง 3.9 (ต่อ)

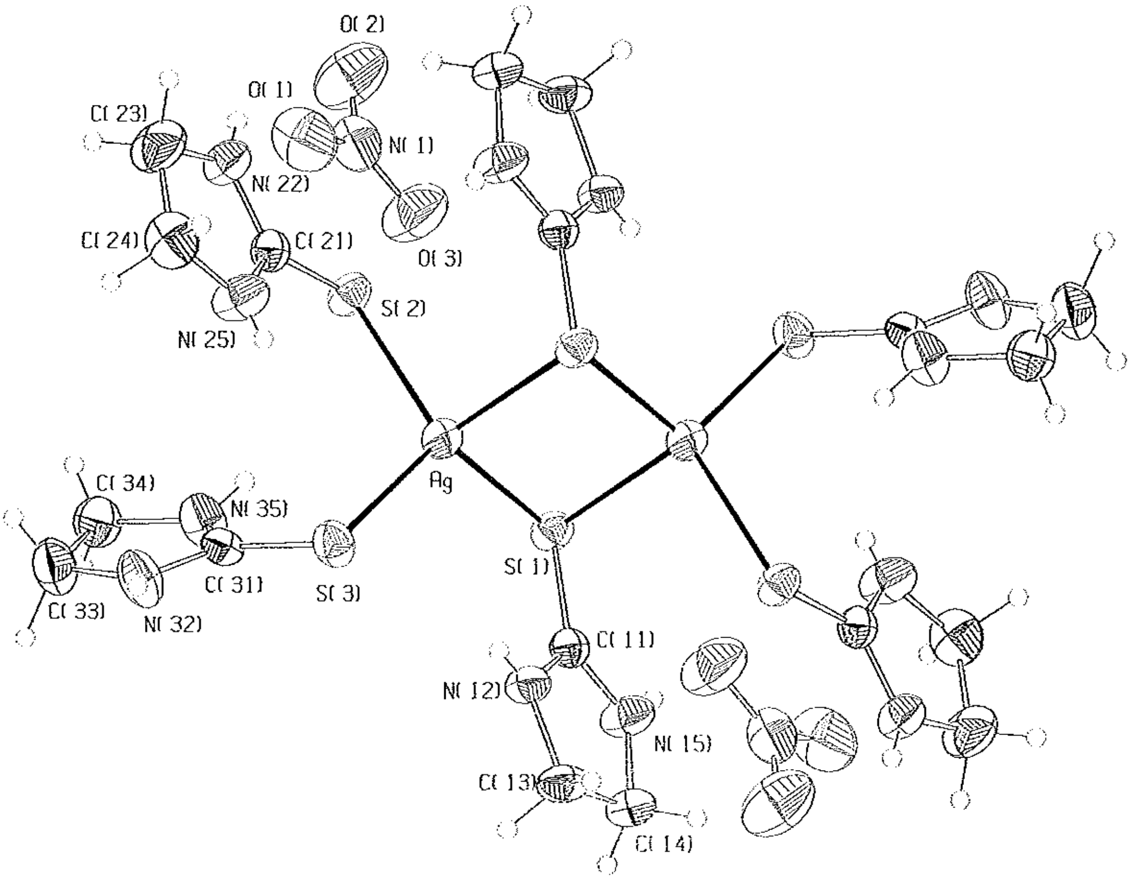
พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
H(24B)-C(24)-N(25)	107(3)
C(21)-N(25)-C(24)	113.5(4)
C(21)-N(25)-H(25)	122(3)
C(24)-N(25)-H(25)	124(3)
Ag-S(3)-C(31)	103.7(1)
S(3)-C(31)-N(32)	123.5(3)
S(3)-C(31)-N(35)	126.8(3)
N(32)-C(31)-N(35)	109.7(3)
C(31)-N(32)-H(32)	122(3)
C(31)-N(32)-C(33)	112.3(4)
H(32)-N(32)-C(33)	123(3)
N(32)-C(33)-H(33A)	108(3)
N(32)-C(33)-H(33B)	110(3)
N(32)-C(33)-C(34)	103.0(4)
H(33A)-C(33)-H(33B)	119(4)
H(33A)-C(33)-C(34)	107(3)
H(33B)-C(33)-C(34)	109(3)
C(33)-C(34)-H(34A)	112(3)
C(33)-C(34)-H(34B)	111(3)
C(33)-C(34)-N(35)	102.9(4)
H(34A)-C(34)-H(34B)	107(4)
H(34A)-C(34)-N(35)	113(3)
H(34B)-C(34)-N(35)	111(3)
C(31)-N(35)-C(34)	111.6(3)

ตาราง 3.9 (ต่อ)

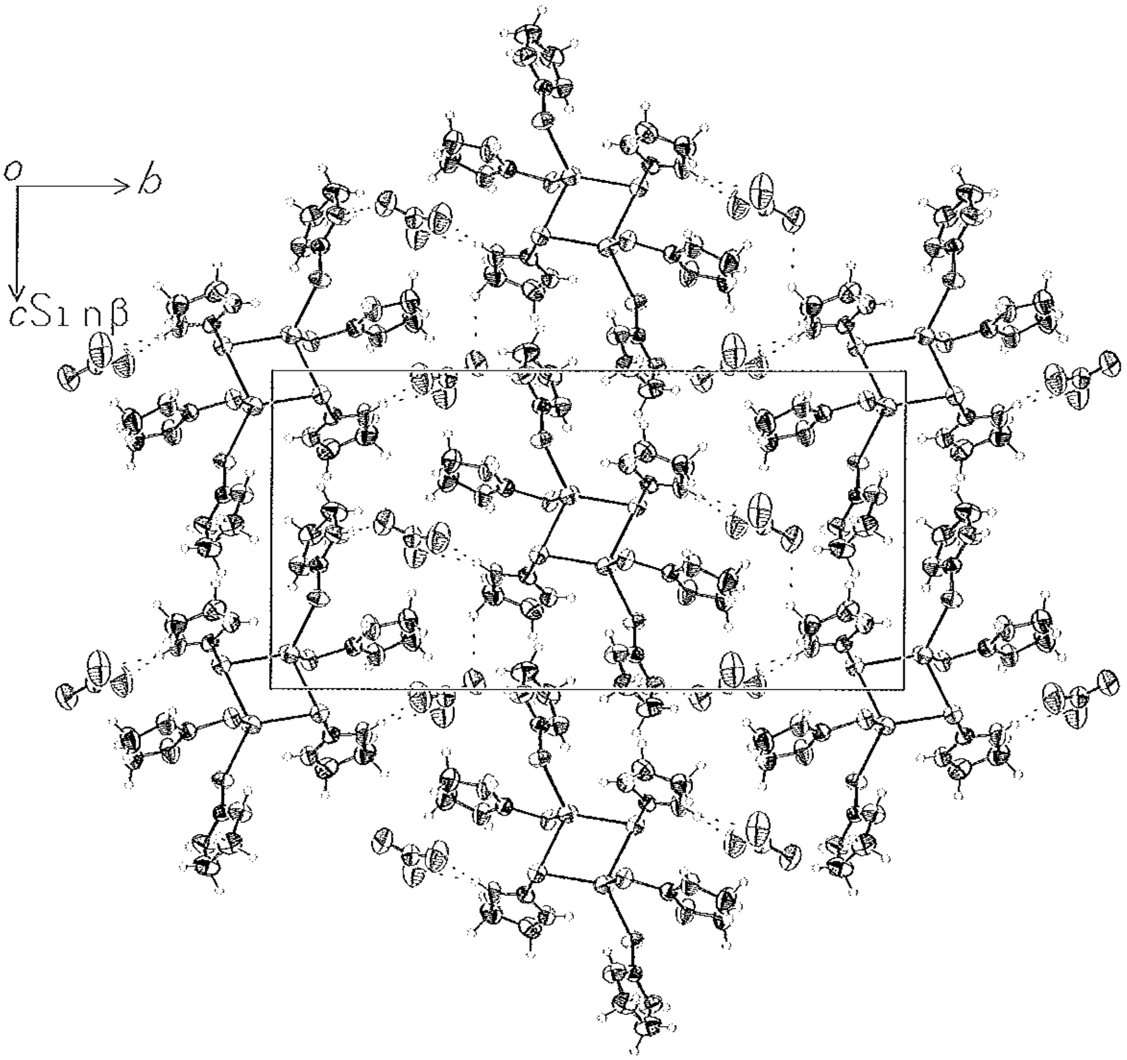
พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
C(31)-N(35)-H(35)	121(3)
C(34)-N(35)-H(35)	122(3)
O(1)-N(1)-O(2)	118.8(4)
O(1)-N(1)-O(3)	122.6(4)
O(2)-N(1)-O(3)	118.6(4)

Superscripts refer to the following symmetry perations, relative to the reference asymmetric unit at x, y, z :

' = 2-x, 1-y, 1-z



ภาพประกอบ 3.11 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$



ภาพประกอบ 3.12 โมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน [$Ag_2(etu)_6$]$(NO_3)_2$ พล๊อตตามแกน *a*

ตาราง 3.10 พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
Ag(1)	1/3	2/3	0.50000(-)	* 0.009(3)
S(1)	0.214(1)	0.448(1)	0.4996(3)	* 0.019(8)
C(11)	0.292(4)	0.404(4)	0.526(1)	* 0.02(4)
N(12)	0.247(3)	0.296(4)	0.542(1)	* 0.02(3)
C(13)	0.334(4)	0.285(5)	0.565(1)	* 0.02(4)
C(14)	0.446(4)	0.402(4)	0.560(2)	* 0.03(4)
N(15)	0.408(4)	0.477(4)	0.537(2)	* 0.04(4)
Ag(2)	2/3	1/3	0.4958(1)	* 0.062(7)
S(2)	0.462(1)	0.154(1)	0.5015(4)	* 0.019(8)
C(21)	0.381(4)	0.192(4)	0.474(1)	* 0.01(3)
N(22)	0.266(4)	0.139(4)	0.476(1)	* 0.03(3)
C(23)	0.220(4)	0.190(4)	0.446(1)	* 0.01(3)
C(24)	0.335(4)	0.296(4)	0.427(1)	* 0.01(3)
N(25)	0.426(3)	0.281(4)	0.447(1)	* 0.02(3)
S	2/3	1/3	0.3781(6)	* 0.010(8)
O(1)	2/3	1/3	0.422(3)	* 0.04(3)
O(2)	0.550(3)	0.315(3)	0.362(1)	* 0.02(2)

ตาราง 3.11 พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
H(12)	0.1909(-)	0.2601(-)	0.5386(-)	0.007(-)
H(13A)	0.3435(-)	0.2184(-)	0.5605(-)	0.040(-)
H(13B)	0.3054(-)	0.2721(-)	0.5961(-)	0.022(-)
H(14A)	0.5051(-)	0.3951(-)	0.5444(-)	0.056(-)
H(14B)	0.4769(-)	0.4343(-)	0.5860(-)	0.032(-)
H(15)	0.4355(-)	0.5297(-)	0.5308(-)	0.028(-)
H(22)	0.1734(-)	0.0600(-)	0.4917(-)	0.213(-)
H(23A)	0.1683(-)	0.2147(-)	0.4576(-)	0.025(-)
H(23B)	0.1807(-)	0.1385(-)	0.4268(-)	0.033(-)
H(24A)	0.3391(-)	0.3713(-)	0.4357(-)	0.011(-)
H(24B)	0.3258(-)	0.2847(-)	0.4024(-)	0.024(-)
H(25)	0.4900(-)	0.3151(-)	0.4421(-)	0.030(-)

ตาราง 3.12 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag(1)	2U12	2U12	0.001(2)	0.007(1)	0	0
S(1)	0.018(6)	0.016(6)	0.023(6)	0.008(5)	0.010(5)	0.011(4)
C(11)	0.02(3)	0.04(3)	0.01(2)	0.02(2)	0.00(2)	-0.00(2)
N(12)	0.02(2)	0.02(2)	0.00(2)	0.01(2)	-0.01(2)	-0.00(2)
C(13)	0.01(2)	0.03(3)	0.02(3)	0.01(2)	-0.01(2)	0.00(2)
C(14)	0.01(2)	0.01(3)	0.06(4)	-0.00(2)	0.00(3)	-0.03(3)
N(15)	0.00(2)	0.03(3)	0.06(4)	-0.01(2)	0.00(2)	-0.02(2)
Ag(2)	2U12	2U12	0.15(1)	0.009(2)	0	0
S(2)	0.012(6)	0.015(6)	0.026(6)	0.005(5)	-0.000(5)	0.003(5)
C(21)	0.00(2)	0.02(2)	0.00(2)	0.00(2)	0.00(2)	0.00(2)
N(22)	0.01(2)	0.02(2)	0.05(3)	0.01(2)	-0.02(2)	-0.00(2)
C(23)	0.00(2)	0.02(3)	0.00(2)	0.00(2)	0.00(2)	0.01(2)
C(24)	0.02(2)	0.02(2)	0.00(2)	0.01(2)	0.01(2)	0.01(2)
N(25)	0.01(2)	0.02(2)	0.02(2)	0.01(2)	0.00(2)	-0.00(2)
S	2U12	2U12	0.026(9)	0.001(2)	0	0
O(1)	2U12	2U12	0.09(4)	0.01(1)	0	0
O(2)	0.00(1)	0.03(2)	0.02(2)	0.01(1)	0.01(1)	0.02(2)

ตาราง 3.13 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่างๆในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Ag(1)-S(1)	2.46(1)
Ag(1)-S(1')	2.46(1)
Ag(1)-S(1")	2.46(1)
S(1)-C(11)	1.68(5)
C(11)-N(12)	1.33(6)
C(11)-N(15)	1.37(7)
N(12)-H(12)	.65(4)
N(12)-C(13)	1.45(6)
C(13)-H(13A)	.95(5)
C(13)-H(13B)	1.14(5)
C(13)-C(14)	1.49(7)
C(14)-H(14A)	.98(5)
C(14)-H(14B)	.99(6)
C(14)-N(15)	1.53(7)
N(15)-H(15)	.63(5)
Ag(2)-S(2)	2.52(1)
Ag(2)-S(2''')	2.52(1)
Ag(2)-S(2'''')	2.52(1)
Ag(2)-O(1)	2.54(9)
S(2)-C(21)	1.67(5)
C(21)-N(22)	1.29(6)
C(21)-N(25)	1.37(6)
N(22)-H(22)	1.25(4)
N(22)-C(23)	1.53(6)

ตาราง 3.13 (ต่อ)

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
C(23)-H(23A)	.97(4)
C(23)-H(23B)	.89(4)
C(23)-C(24)	1.57(6)
C(24)-H(24A)	.99(5)
C(24)-H(24B)	.87(4)
C(24)-N(25)	1.47(6)
N(25)-H(25)	.74(4)
S-O(1)	1.54(9)
S-O(2)	1.51(3)
S-O(2''')	1.51(3)
S-O(2'''')	1.51(3)
Hydrogen bonds	
O(2) - - - H(12)	2.144(4)
O(2) - - - H(22)	1.830(1)

Superscript refers to the following symmetry operations, relative to the reference asymmetric unit at x, y, z :

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

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

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

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

ตาราง 3.14 มุมพันธะในโมเลกุล $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
S(1)-Ag(1)-S(1')	120.0(4)
S(1)-Ag(1)-S(1")	120.0(4)
S(1')-Ag(1)-S(1")	120.0(4)
Ag(1)-S(1)-C(11)	105(2)
S(1)-C(11)-N(12)	124(4)
S(1)-C(11)-N(15)	124(4)
N(12)-C(11)-N(15)	112(5)
C(11)-N(12)-H(12)	116(6)
C(11)-N(12)-C(13)	112(4)
H(12)-N(12)-C(13)	133(6)
N(12)-C(13)-H(13A)	118(4)
N(12)-C(13)-H(13B)	109(5)
N(12)-C(13)-C(14)	105(5)
H(13A)-C(13)-H(13B)	101(5)
H(13A)-C(13)-C(14)	114(5)
H(13B)-C(13)-C(14)	110(4)
C(13)-C(14)-H(14A)	112(5)
C(13)-C(14)-H(14B)	108(5)
C(13)-C(14)-N(15)	104(4)
H(14A)-C(14)-H(14B)	112(5)
H(14A)-C(14)-N(15)	107(5)
H(14B)-C(14)-N(15)	114(5)
C(11)-N(15)-C(14)	107(4)
C(11)-N(15)-H(15)	120(7)

ตาราง 3.14 (ต่อ)

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
C(14)-N(15)-H(15)	133(6)
S(2)-Ag(2)-S(2''')	119.4(5)
S(2)-Ag(2)-S(2'''')	119.4(5)
S(2''')-Ag(2)-S(2'''')	119.4(5)
S(2)-Ag(2)-O(1)	94.5(3)
O(1)-Ag(2)-S(2''')	94.5(3)
O(1)-Ag(2)-S(2'''')	94.5(3)
Ag(2)-S(2)-C(21)	102(1)
S(2)-C(21)-N(22)	123(4)
S(2)-C(21)-N(25)	124(4)
N(22)-C(21)-N(25)	112(5)
C(21)-N(22)-H(22)	137(5)
C(21)-N(22)-C(23)	109(4)
H(22)-N(22)-C(23)	103(4)
N(22)-C(23)-H(23A)	110(4)
N(22)-C(23)-H(23B)	112(5)
N(22)-C(23)-C(24)	105(4)
H(23A)-C(23)-H(23B)	109(5)
H(23A)-C(23)-C(24)	113(5)
H(23B)-C(23)-C(24)	108(4)
C(23)-C(24)-H(24A)	108(5)
C(23)-C(24)-H(24B)	105(4)
C(23)-C(24)-N(25)	100(4)
H(24A)-C(24)-H(24B)	113(6)

ตาราง 3.14 (ต่อ)

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
H(24A)-C(24)-N(25)	110(4)
H(24B)-C(24)-N(25)	119(6)
C(21)-N(25)-C(24)	114(4)
C(21)-N(25)-H(25)	123(6)
C(24)-N(25)-H(25)	123(5)
O(1)-S-O(2)	111(1)
O(1)-S-O(2''')	111(1)
O(1)-S-O(2'''')	111(1)
O(2)-S-O(2''')	107(2)
O(2)-S-O(2'''')	107(2)
O(2''')-S-O(2'''')	107(2)
Ag(2)-O(1)-S	180.0000

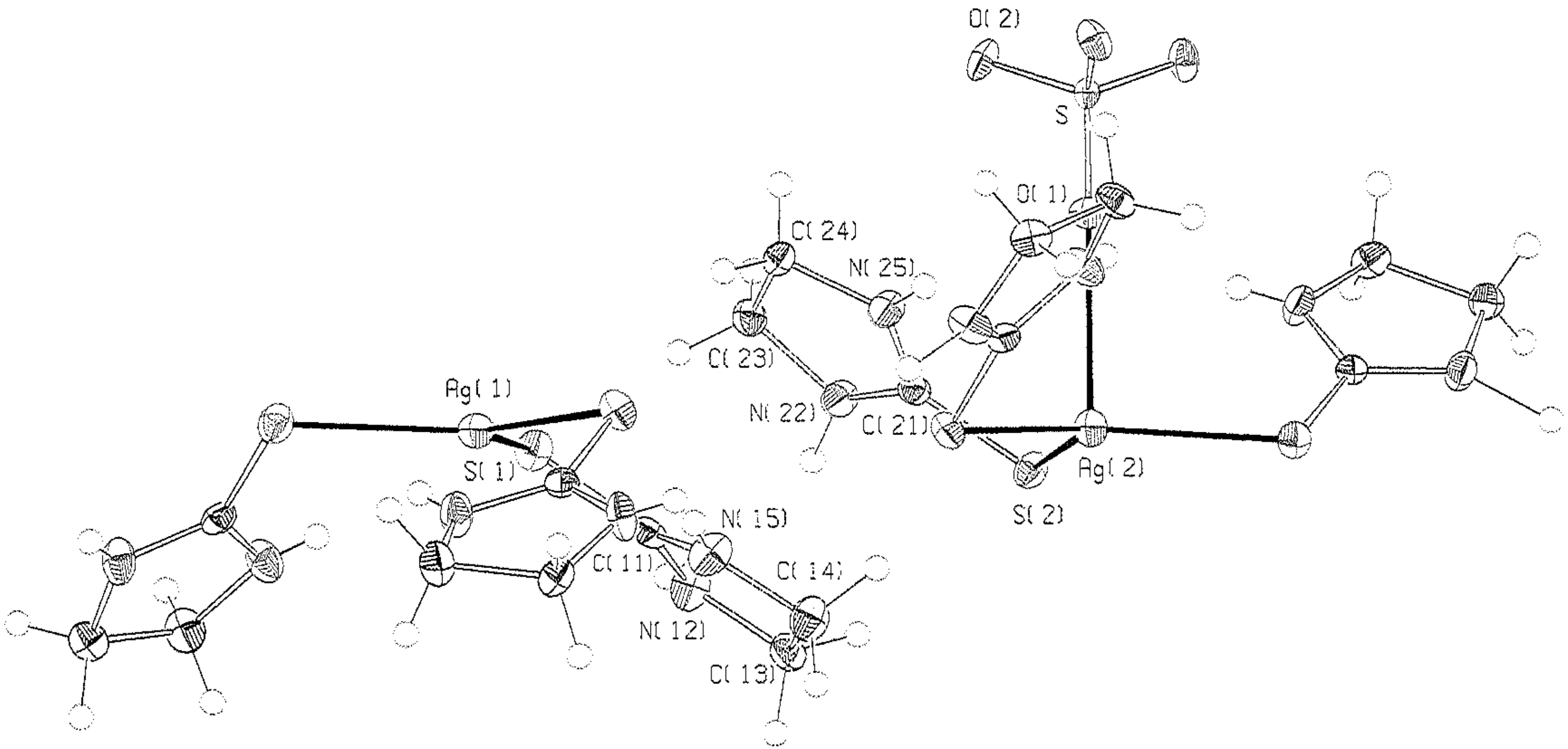
Superscripts refer to the following symmetry operations, relative to the reference asymmetric unit at x, y, z :

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

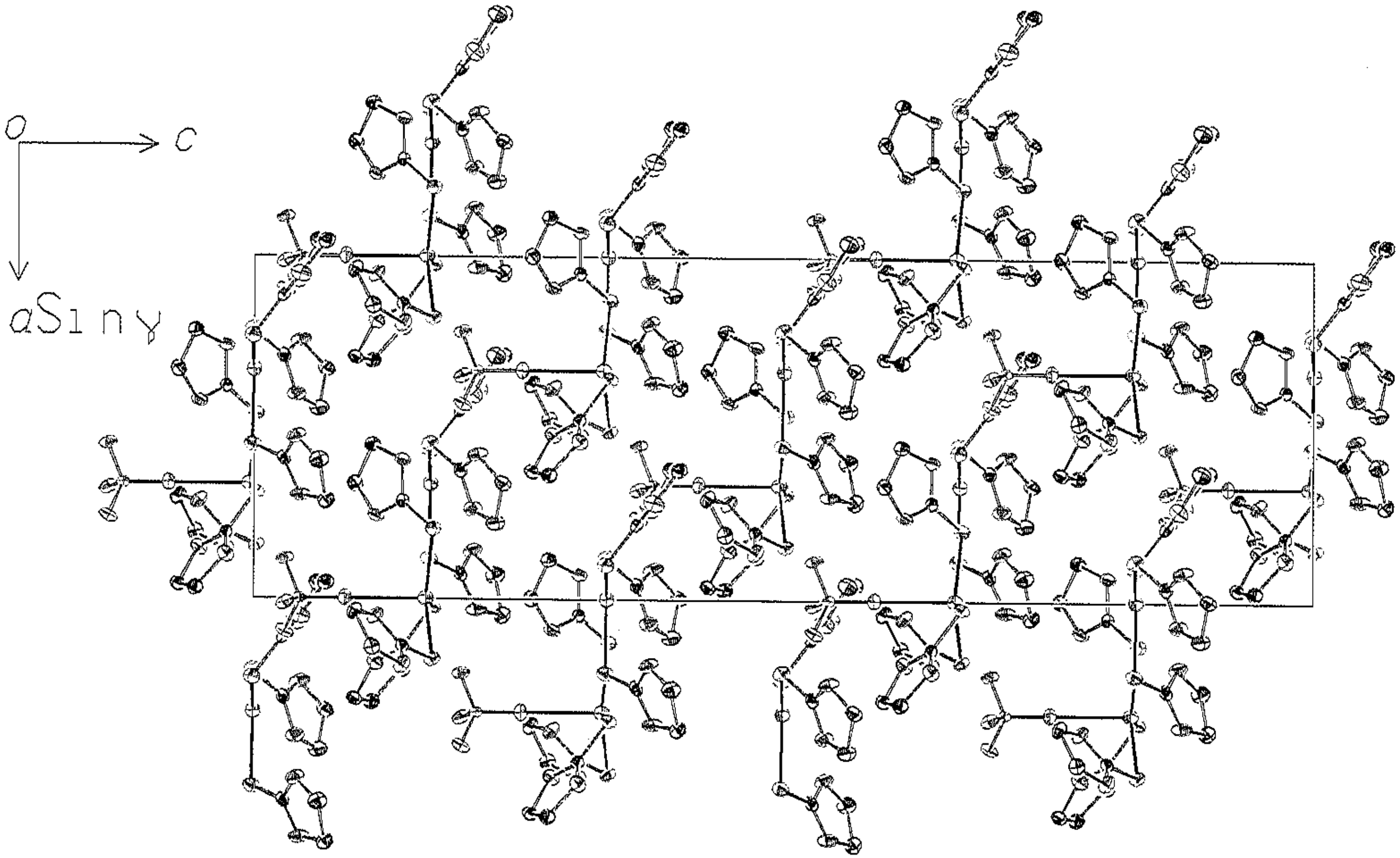
'' = -x+y, 1-x, +z

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

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



ภาพประกอบ 3.13 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$



ภาพประกอบ 3.14 โครงสร้างโมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ พล๊อตตามแกน *a*

ตาราง 3.15 พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
Ag(1)	0.92543(3)	0.59700(3)	0.59628(3)	* 0.0502(3)
Ag(2)	0.89454(3)	0.63248(3)	0.38347(3)	* 0.0536(3)
Cl(1)	1.0349(1)	1/2	1/2	* 0.044(1)
Cl(2)	0.9534(2)	1	1/2	* 0.055(1)
Cl(3)	0.74275(8)	0.76331(8)	0.7993(1)	* 0.0477(7)
S(1)	0.91911(8)	0.73599(8)	0.51237(9)	* 0.0374(6)
C(11)	1.0238(3)	0.7576(3)	0.4949(3)	* 0.033(2)
N(12)	1.0539(3)	0.8338(3)	0.4870(4)	* 0.047(3)
C(13)	1.1458(4)	0.8343(4)	0.4786(5)	* 0.054(4)
C(14)	1.1656(4)	0.7433(4)	0.4629(5)	* 0.049(3)
N(15)	1.0864(3)	0.7030(3)	0.4882(4)	* 0.044(3)
S(2)	0.80489(8)	0.49544(7)	0.61938(8)	* 0.0322(5)
C(21)	0.7827(3)	0.5028(3)	0.7354(3)	* 0.027(2)
N(22)	0.7721(5)	0.4396(3)	0.7901(4)	* 0.058(3)
C(23)	0.7533(4)	0.4647(3)	0.8838(4)	* 0.047(3)
C(24)	0.7584(4)	0.5579(4)	0.8781(4)	* 0.046(3)
N(25)	0.7703(4)	0.5716(3)	0.7799(3)	* 0.051(3)
S(3)	1	0.6318(2)	3/4	* 0.065(2)
C(31)	1	0.7378(5)	3/4	* 0.042(4)
N(32)	0.9365(3)	0.7842(4)	0.7753(5)	* 0.059(3)
C(33)	0.9532(5)	0.8700(5)	0.7578(6)	* 0.066(4)
S(4)	1	0.6660(1)	1/4	* 0.050(1)
C(41)	1	0.7714(5)	1/4	* 0.038(4)
N(42)	0.9346(3)	0.8187(3)	0.2693(5)	* 0.054(3)
C(43)	0.9536(4)	0.9063(4)	0.2613(5)	* 0.053(3)

ตาราง 3.16 พิกัดและไอโซเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมไฮโดรเจน ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
H(12)	1.0195(-)	0.8783(-)	0.4866(-)	0.057(-)
H(13a)	1.1726(-)	0.8536(-)	0.5327(-)	0.066(-)
H(13b)	1.1645(-)	0.8666(-)	0.4280(-)	0.066(-)
H(14a)	1.2110(-)	0.7253(-)	0.5004(-)	0.063(-)
H(14b)	1.1795(-)	0.7329(-)	0.4004(-)	0.063(-)
H(15)	1.0735(-)	0.6445(-)	0.4980(-)	0.055(-)
H(22)	0.7782(-)	0.3925(-)	0.7697(-)	0.071(-)
H(23a)	0.7931(-)	0.4433(-)	0.9262(-)	0.060(-)
H(23b)	0.6984(-)	0.4476(-)	0.9019(-)	0.060(-)
H(24a)	0.8051(-)	0.5783(-)	0.9124(-)	0.057(-)
H(24b)	0.7086(-)	0.5832(-)	0.9000(-)	0.057(-)
H(25)	0.7718(-)	0.6258(-)	0.7526(-)	0.062(-)
H(32)	0.8677(-)	0.7761(-)	0.7691(-)	0.074(-)
H(33a)	0.9384(-)	0.9053(-)	0.8078(-)	0.100(-)
H(33b)	0.9251(-)	0.8909(-)	0.7040(-)	0.100(-)
H(42)	0.8820(-)	0.7881(-)	0.2869(-)	0.068(-)
H(43a)	0.9429(-)	0.9346(-)	0.3178(-)	0.081(-)
H(43b)	0.9211(-)	0.9319(-)	0.2145(-)	0.081(-)

ตาราง 3.17 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ(ยกเว้นไฮโดรเจน) ในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ag(1)	0.0589(3)	0.0471(2)	0.0445(3)	-0.0156(2)	0.0051(2)	0.0010(2)
Ag(2)	0.0603(3)	0.0543(3)	0.0463(3)	-0.0248(2)	-0.0075(2)	-0.0022(2)
Cl(1)	0.0373(9)	0.0326(8)	0.064(1)	0	0	-0.0108(8)
Cl(2)	0.050(1)	0.0337(9)	0.080(2)	0	0	-0.0084(9)
Cl(3)	0.0344(6)	0.0299(6)	0.079(1)	0.0015(5)	0.0041(6)	0.0050(6)
S(1)	0.0344(6)	0.0358(6)	0.0421(6)	-0.0008(5)	-0.0018(5)	-0.0010(5)
C(11)	0.037(2)	0.031(2)	0.030(2)	-0.005(2)	-0.007(2)	-0.002(2)
N(12)	0.045(3)	0.027(2)	0.069(3)	-0.003(2)	-0.002(2)	0.004(2)
C(13)	0.047(3)	0.044(3)	0.070(4)	-0.013(3)	-0.006(3)	0.008(3)
C(14)	0.037(3)	0.047(3)	0.062(4)	-0.003(2)	-0.002(2)	0.002(3)
N(15)	0.035(2)	0.031(2)	0.064(3)	0.000(2)	-0.002(2)	0.001(2)
S(2)	0.0406(6)	0.0289(5)	0.0269(5)	-0.0010(5)	0.0013(5)	0.0004(4)
C(21)	0.028(2)	0.025(2)	0.029(2)	0.002(2)	-0.002(2)	0.000(2)
N(22)	0.111(5)	0.029(2)	0.035(2)	0.005(3)	0.018(3)	-0.002(2)
C(23)	0.065(3)	0.045(3)	0.031(3)	0.005(3)	0.007(3)	0.005(2)
C(24)	0.063(3)	0.043(3)	0.032(3)	0.007(3)	0.001(2)	-0.014(2)
N(25)	0.085(4)	0.028(2)	0.039(3)	0.001(2)	0.014(3)	-0.005(2)
S(3)	0.095(2)	0.047(1)	0.054(1)	0	-0.036(1)	0
C(31)	0.045(4)	0.051(4)	0.031(4)	0	-0.006(3)	0
N(32)	0.036(3)	0.059(3)	0.082(4)	-0.001(2)	0.004(3)	-0.003(3)
C(33)	0.056(4)	0.055(4)	0.087(5)	0.021(3)	-0.001(4)	0.004(4)
S(4)	0.058(1)	0.039(1)	0.052(1)	0	0.023(1)	0
C(41)	0.047(4)	0.041(4)	0.025(3)	0	0.002(3)	0
N(42)	0.041(3)	0.042(3)	0.079(4)	0.002(2)	0.018(3)	0.005(2)
C(43)	0.053(4)	0.040(3)	0.065(4)	0.010(3)	0.008(3)	-0.004(3)

ตาราง 3.18 ความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่างๆในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Ag(1)-Cl(1)	2.744(1)
Ag(1)-S(1)	2.577(1)
Ag(1)-S(2)	2.558(1)
Ag(1)-S(3)	2.6053(7)
Ag(2)-S(1)	2.560(1)
Ag(2)-S(4)	2.6342(6)
Ag(2)-S(2')	2.527(1)
S(1)-C(11)	1.725(5)
C(11)-N(12)	1.334(7)
C(11)-N(15)	1.340(7)
N(12)-C(13)	1.471(9)
N(12)-H(12)	.910(5)
C(13)-C(14)	1.533(9)
C(13)-H(13a)	.952(7)
C(13)-H(13b)	.956(7)
C(14)-N(15)	1.471(8)
C(14)-H(14a)	.954(6)
C(14)-H(14b)	.957(7)
N(15)-H(15)	.984(4)
S(2)-C(21)	1.738(5)
C(21)-N(22)	1.314(7)
C(21)-N(25)	1.311(7)
N(22)-C(23)	1.462(8)
N(22)-H(22)	.828(5)
C(23)-C(24)	1.522(8)
C(23)-H(23a)	.953(6)
C(23)-H(23b)	.955(7)

ตาราง 3.18 (ต่อ)

พันธะ	ความยาวพันธะ(Å)
C(24)-N(25)	1.466(8)
C(24)-H(24a)	.957(6)
C(24)-H(24b)	.951(6)
N(25)-H(25)	.969(5)
S(3)-C(31)	1.726(9)
C(31)-N(32)	1.317(8)
C(31)-N(32")	1.318(8)
N(32)-C(33)	1.45(1)
N(32)-H(32)	1.109(5)
C(33)-H(33a)	.960(9)
C(33)-H(33b)	.967(9)
C(33)-C(33")	1.51(1)
S(4)-C(41)	1.716(8)
C(41)-N(42)	1.328(7)
C(41)-N(42"')	1.328(7)
N(42)-C(43)	1.463(8)
N(42)-H(42)	1.007(5)
C(43)-H(43a)	.962(7)
C(43)-H(43b)	.955(7)
C(43)-C(43"')	1.52(1)
Hydrogen bonds	
Cl(1) - - - H(15)	2.433(5)
Cl(3) - - - H(32)	2.051(1)
Cl(3) - - - H(42)	2.166(1)

Superscript refers to the following symmetry operations, relative to the reference asymmetric unit at x, y, z :

' = +x, 1-y, 1-z , " = 2-x, +y, 3/2-z , "' = 2-x, +y, 1/2-z

ตาราง 3.19 มุมพันธะในโมเลกุล $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
Cl(1)-Ag(1)-S(1)	106.62(3)
Cl(1)-Ag(1)-S(2)	100.00(4)
Cl(1)-Ag(1)-S(3)	106.15(4)
S(1)-Ag(1)-S(2)	126.98(4)
S(1)-Ag(1)-S(3)	103.75(6)
S(2)-Ag(1)-S(3)	111.68(4)
S(1)-Ag(2)-S(4)	108.17(5)
S(1)-Ag(2)-S(2')	129.93(4)
S(4)-Ag(2)-S(2')	121.32(5)
Ag(1)-Cl(1)-Ag(1')	100.97(6)
Ag(1)-S(1)-Ag(2)	77.18(4)
Ag(1)-S(1)-C(11)	102.2(2)
Ag(2)-S(1)-C(11)	100.0(2)
S(1)-C(11)-N(12)	123.4(4)
S(1)-C(11)-N(15)	126.5(4)
N(12)-C(11)-N(15)	110.1(5)
C(11)-N(12)-C(13)	111.8(5)
C(11)-N(12)-H(12)	121.7(5)
C(13)-N(12)-H(12)	126.5(5)
N(12)-C(13)-C(14)	102.2(5)
N(12)-C(13)-H(13a)	112.3(7)
N(12)-C(13)-H(13b)	112.3(6)
C(14)-C(13)-H(13a)	110.5(6)
C(14)-C(13)-H(13b)	110.6(6)

ตาราง 3.19 (ต่อ)

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
C(13)-C(14)-N(15)	102.5(5)
H(13a)-C(13)-H(13b)	108.8(7)
C(13)-C(14)-H(14a)	111.5(6)
C(13)-C(14)-H(14b)	111.2(6)
N(15)-C(14)-H(14a)	111.8(6)
N(15)-C(14)-H(14b)	111.2(6)
H(14a)-C(14)-H(14b)	108.6(6)
C(11)-N(15)-C(14)	111.2(4)
C(11)-N(15)-H(15)	118.5(4)
C(14)-N(15)-H(15)	130.3(5)
Ag(1)-S(2)-C(21)	103.8(2)
Ag(1)-S(2)-Ag(2')	96.09(4)
C(21)-S(2)-Ag(2')	100.8(2)
S(2)-C(21)-N(22)	124.5(4)
S(2)-C(21)-N(25)	125.0(4)
N(22)-C(21)-N(25)	110.4(5)
C(21)-N(22)-C(23)	112.2(5)
C(21)-N(22)-H(22)	119.4(6)
C(23)-N(22)-H(22)	128.4(6)
N(22)-C(23)-C(24)	102.6(4)
N(22)-C(23)-H(23a)	111.8(6)
N(22)-C(23)-H(23b)	111.5(6)
C(24)-C(23)-H(23a)	111.3(5)
C(24)-C(23)-H(23b)	110.8(6)
H(23a)-C(23)-H(23b)	108.8(6)

ตาราง 3.19 (ต่อ)

พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
C(23)-C(24)-N(25)	102.2(4)
C(23)-C(24)-H(24a)	111.1(5)
C(23)-C(24)-H(24b)	111.7(6)
N(25)-C(24)-H(24a)	111.1(6)
N(25)-C(24)-H(24b)	111.8(6)
H(24a)-C(24)-H(24b)	108.8(6)
C(21)-N(25)-C(24)	112.1(4)
C(21)-N(25)-H(25)	124.8(5)
C(24)-N(25)-H(25)	123.1(5)
Ag(1)-S(3)-C(31)	102.57(5)
Ag(1)-S(3)-Ag(1")	154.9(1)
C(31)-S(3)-Ag(1)	102.56(5)
S(3)-C(31)-N(32)	125.0(4)
S(3)-C(31)-N(32")	125.0(4)
N(32)-C(31)-N(32")	110.0(7)
C(31)-N(32)-C(33)	111.3(6)
C(31)-N(32)-H(32)	132.0(6)
C(33)-N(32)-H(32)	106.4(5)
N(32)-C(33)-H(33a)	113.5(8)
N(32)-C(33)-H(33b)	113.5(7)
N(32)-C(33)-C(33")	102.1(6)
H(33a)-C(33)-H(33b)	107.2(7)
H(33a)-C(33)-C(33")	111.0(7)
H(33b)-C(33)-C(33")	109.5(8)
Ag(2)-S(4)-C(41)	101.97(5)

ตาราง 3.19 (ต่อ)

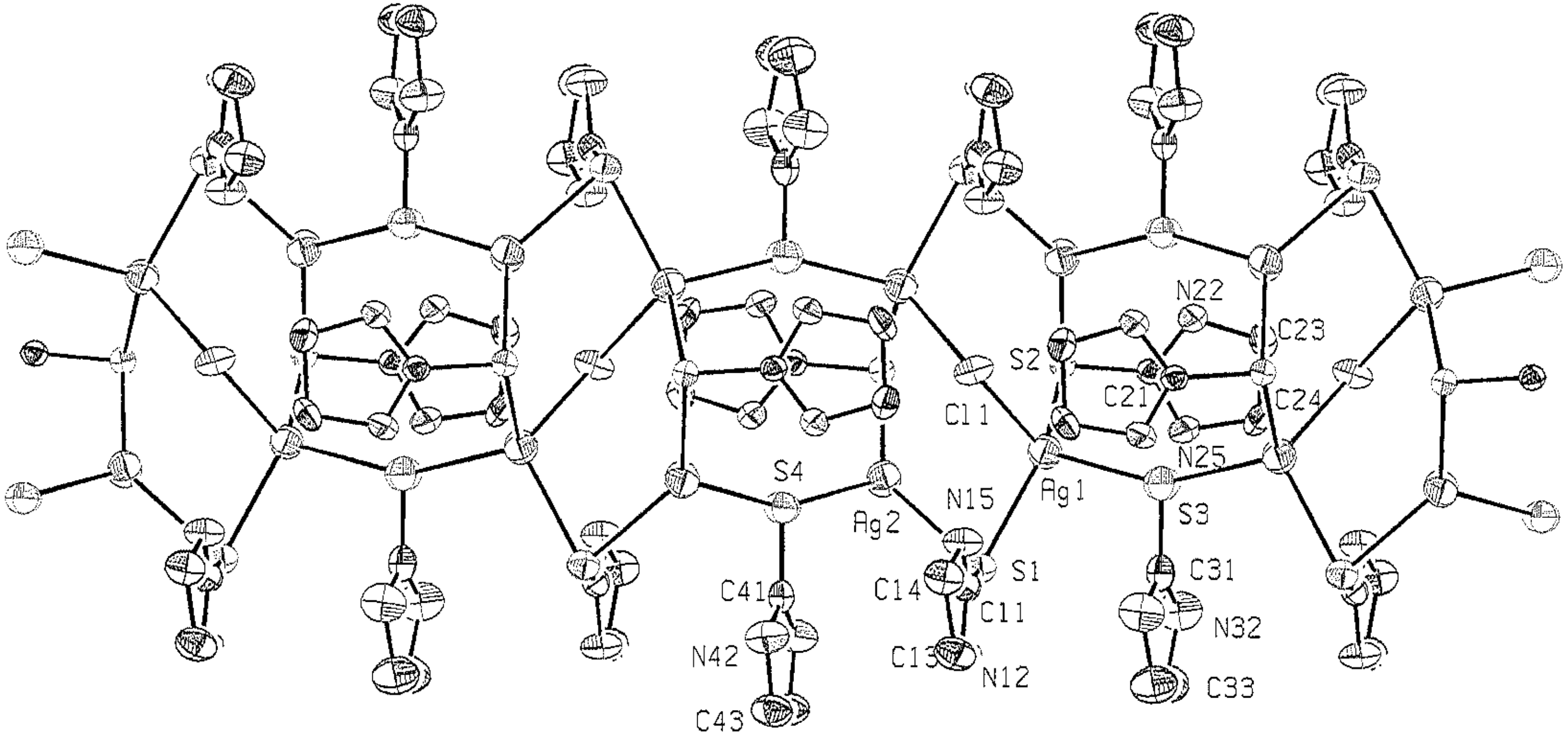
พันธะ	มุมพันธะ (องศา)
Ag(2)-S(4)-Ag(2''')	156.06(9)
C(41)-S(4)-Ag(2)	101.97(5)
S(4)-C(41)-N(42)	125.5(4)
S(4)-C(41)-N(42''')	125.5(4)
N(42)-C(41)-N(42''')	109.0(6)
C(41)-N(42)-C(43)	112.7(5)
C(41)-N(42)-H(42)	114.9(5)
C(43)-N(42)-H(42)	132.4(5)
N(42)-C(43)-H(43a)	111.2(6)
N(42)-C(43)-H(43b)	111.8(6)
N(42)-C(43)-C(43''')	102.7(5)
H(43a)-C(43)-H(43b)	108.1(6)
H(43a)-C(43)-C(43''')	111.2(6)
H(43b)-C(43)-C(43''')	111.8(6)

Superscripts refer to the following symmetry operations, relative to the reference asymmetric unit at x, y, z :

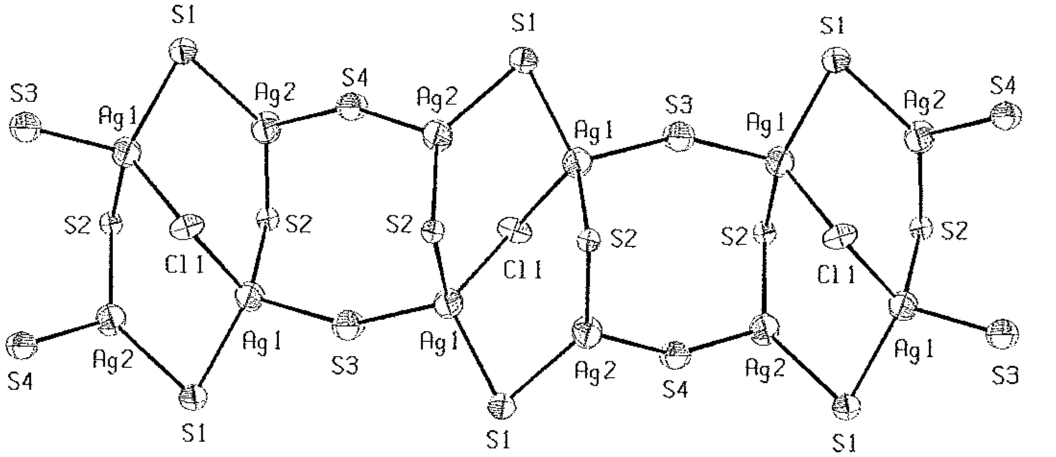
' = +x, 1-y, 1-z

'' = 2-x, +y, 3/2-z

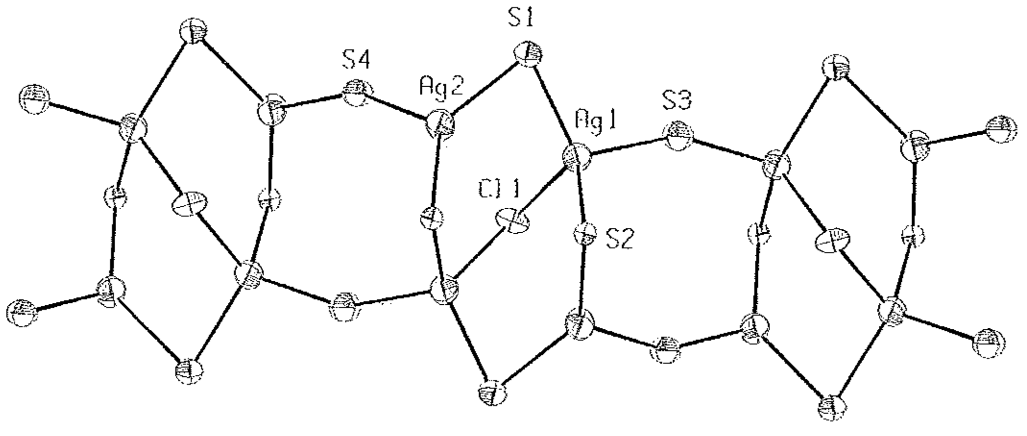
''' = 2-x, +y, 1/2-z



ภาพประกอบ 3.15 โครงสร้างของแคตไอออน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}{}^{1.5+}]_\infty$



(a)

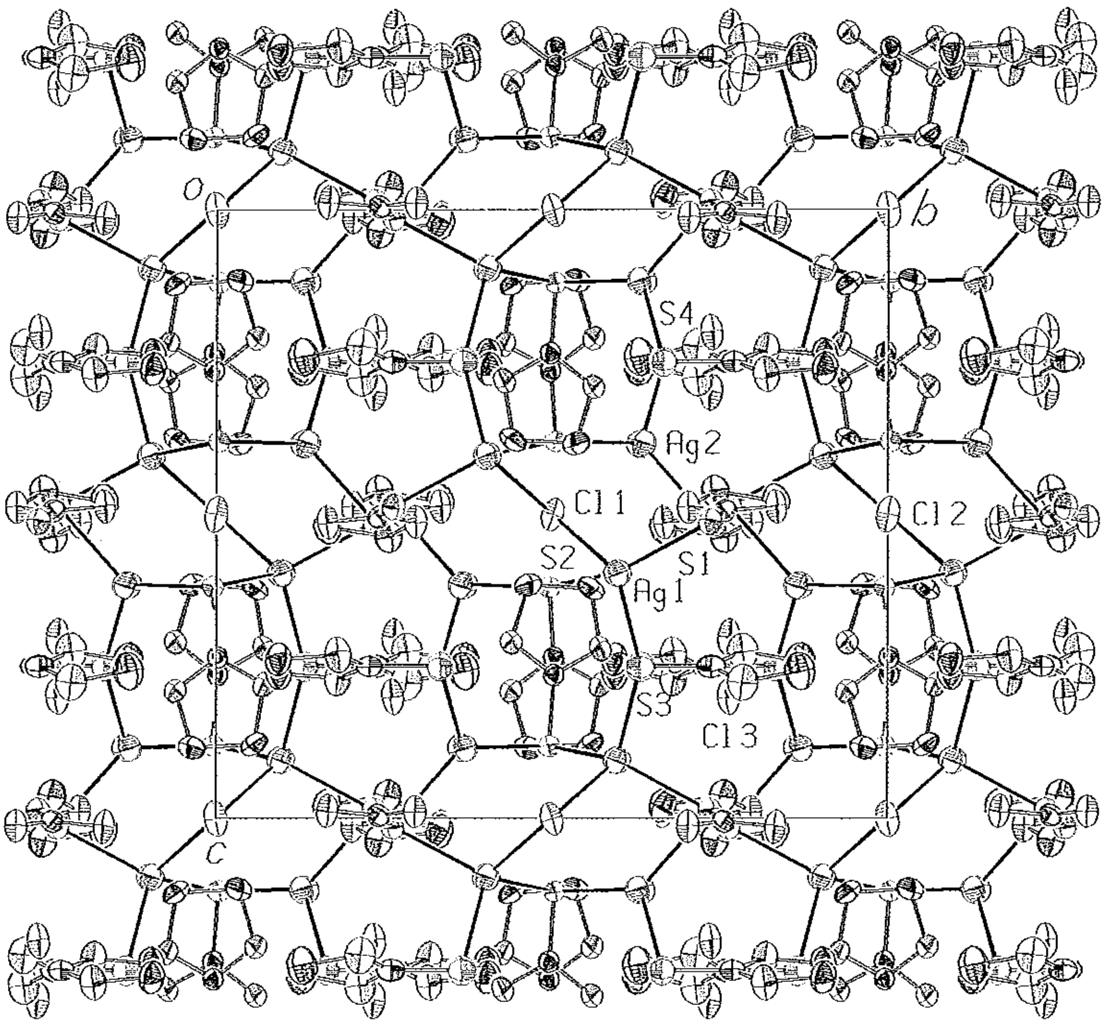


(b)

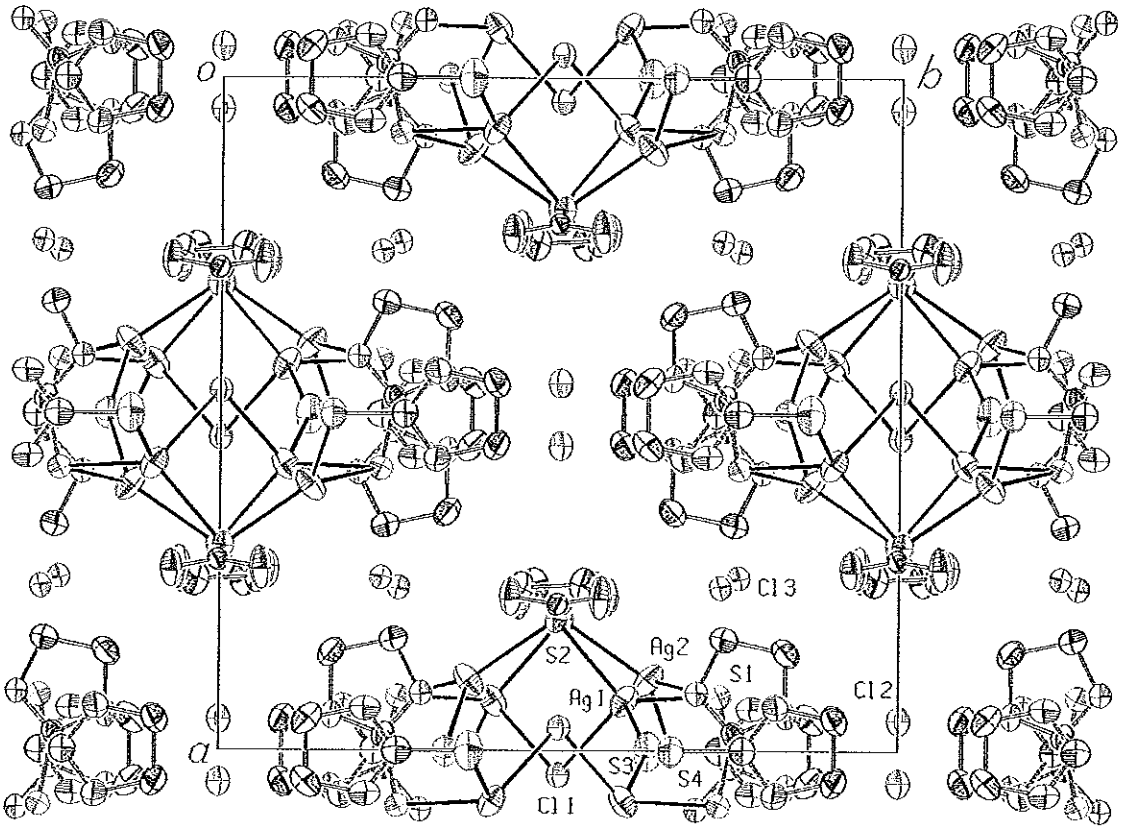
ภาพประกอบ 3.16 โครงสร้างหลัก (core geometry) ของแคตไอออน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}{}^{1.5+}]_\infty$

(a) แสดงอะตอมหลักทั้งหมด (Ag , S , Cl)

(b) แสดงชื่ออะตอมในหน่วยอสมมาตร



ภาพประกอบ 3.17 โครงสร้างโมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ พล๊อตตามแกน *a*



ภาพประกอบ 3.18 โครงสร้างโมเลกุลในหน่วยเซลล์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ พล๊อตตามแกน *c*

บทที่ 4

บทวิจารณ์

4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย

เนื่องจากสารประกอบพวกซิลเวอร์ (AgX) ชนิดต่างๆ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น นอกจากจะละลายในตัวทำละลายต่างๆได้น้อย หรือไม่ละลายแล้ว ยังเป็นสารประกอบที่ค่อนข้างเฉื่อยในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับสารประกอบพวกคอปเปอร์ (CuX) และส่วนมากสารประกอบเหล่านี้สลายตัวด้วยแสงได้ง่าย (Windholz, et. al., 1976) ดังนั้นถึงแม้ว่าการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย ในงานวิจัยครั้งนี้ สามารถทำปฏิกิริยาได้โดยตรงระหว่าง AgX (X = NO_3, SO_4, Cl, CN) กับลิแกนด์เอทิลีนไธโอยูเรีย (etu) แต่พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาให้ได้ผลึกที่สมบูรณ์มีน้อยมาก เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) กับลิแกนด์ชนิดเดียวกัน โดยเฉพาะการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Ag_2SO_4 และ etu ซึ่งในงานวิจัยครั้งนี้ยังไม่ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์และเป็นผลึกเดี่ยวตามที่ต้องการ จึงไม่ได้รายงานสมบัติของสารประกอบชนิดนี้ไว้ในผลการวิจัย ส่วนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดอื่นๆ มีสภาวะที่เหมาะสม คือ ใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของ AgX ต่อจำนวนโมลของ etu เป็น 1 : 3 ใช้น้ำกลั่นเป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าถ้าทำปฏิกิริยาที่สภาวะแตกต่างจากนี้ เช่น เปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น ใช้ตัวกลางการเกิดปฏิกิริยาชนิดอื่นและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นลิแกนด์ มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 197 - 200 องศาเซลเซียส หรือเป็นผลิตภัณฑ์ที่ลักษณะผลึกไม่ได้ตามต้องการ

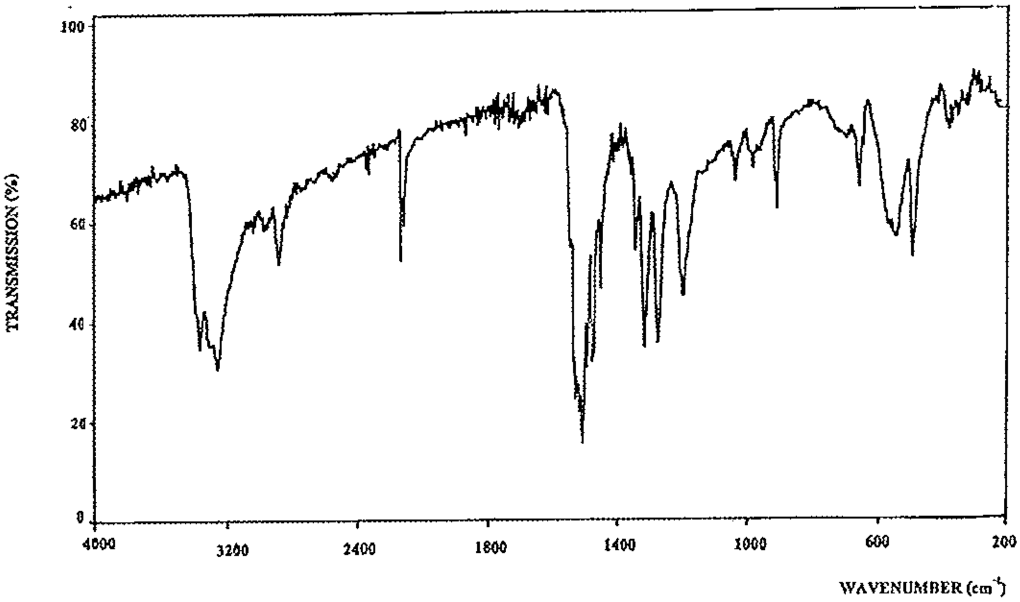
ถ้าพิจารณาในขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน (หัวข้อ 2.3.1) จะเห็นว่าได้ทำการละลายลิแกนด์และปรับอุณหภูมิก่อน แล้วจึงรีบชั่งสารประกอบ AgX เติมลงไปอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เพื่อป้องกันการสลายตัวด้วยแสงของสารประกอบ AgX นั่นเอง

การศึกษาครั้งนี้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนได้ 3 ชนิดด้วยกัน (ตาราง 3.1) ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ สังเคราะห์ได้โดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของ $AgNO_3$: etu เป็น 1 : 3 ซึ่งผลึกที่ได้เป็นรูปเข็มใส ไม่มีสี เมื่อหลอมเหลวจะสลายตัว (decomposed) เป็นสีดำที่อุณหภูมิ 219 - 220 องศาเซลเซียส ส่วนการสังเคราะห์สารประกอบ

เชิงซ้อน $Ag(etu)_nNO_3$ ตามวิธีการในหัวข้อ 2.3.1.1 (ช, ฌ) ก็ได้ผลิตภัณฑ์เช่นกัน ซึ่งมีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 97 - 99 องศาเซลเซียส แต่มีลักษณะไม่เป็นผลึกตามที่ต้องการ และไม่สามารถนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีการทางรังสีเอกซ์สำหรับผลึกเดี่ยวได้ จากการศึกษาครั้งนี้พบว่าได้ผลการทดลองสอดคล้องกับรายงานของ Morgan เมื่อปี 1928 ที่เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย โดยอัตราส่วนของ $AgNO_3$: etu เป็น 1 : 4 ใช้น้ำอุ่นเป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็น $[Ag.4etu]NO_3$ มีจุดหลอมเหลว 96–97 องศาเซลเซียส และเมื่อใช้อัตราส่วนของ $AgNO_3$: etu เป็น 1 : 2 จะได้ผลิตภัณฑ์ $[Ag_2.3etu](NO_3)_2$ จุดหลอมเหลว 224 องศาเซลเซียส (Mogan and Burstrall, 1928)

Morgan ยังเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน [Ag.3etu]Cl โดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของ AgCl : etu เป็น 1 : 3 ใช้น้ำร้อนเป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา ได้ผลึกมีจุดหลอมเหลว 167 – 168 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ทดลองใช้อัตราส่วน AgCl : etu เป็น 1 : 3 เช่นกัน และใช้น้ำที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว 169 - 170 องศาเซลเซียส (ตามวิธีการเตรียมข้อ 2.3.1.4 (ค)) คิดว่าเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวกับที่ Mogan เคยเตรียมได้ แต่จากการวิเคราะห์ทางรังสีเอกซ์พบว่ามีสูตรโมเลกุลเป็น $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ ซึ่งน่าจะถูกต้องมากกว่า เพราะ Mogan สรุปสูตรโมเลกุลได้จากข้อมูลการวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบเท่านั้น

จากตาราง 3.1 เมื่อใช้ AgCN และ etu เป็นสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่ใช่ $Ag(etu)_nCN$ แต่ได้เป็น $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการตกผลึกใหม่ ในขั้นตอนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนตามข้อ 2.3.1.3(ค) จะเห็นว่าการตกผลึกครั้งแรกได้ผลึก(2a) ที่มีสารสีน้ำเงินปนดำเกาะแน่นอยู่กับผลึก อีกทั้งผลึกยังไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง จึงตกผลึกใหม่ (recrystallised) โดยใช้น้ำกลั่น ตั้งสารละลายทิ้งไว้นานประมาณ 20 วัน ได้ผลึก(2b) ที่บริสุทธิ์ขึ้นกว่าเดิม ซึ่งจากการศึกษาพบว่าผลึก(2b) เป็น $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของผลึก(2a) (ภาพประกอบ 4.1) และ ผลึก(2b) (ภาพประกอบ 3.6) พบว่ามีแถบการดูดกลืนของ $C\equiv N$ ที่ 2200 cm^{-1} ในผลึก(2a) แต่ไม่ปรากฏแถบดูดกลืนดังกล่าวในผลึก(2b) ซึ่งเป็นเพราะในขั้นตอนการตกผลึกใหม่ CN^- เกิดการสลายตัว และ ซัลเฟอร์จากเอทิลีนไธโอยูเรียบางส่วนเปลี่ยนรูปไป แล้วทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในน้ำที่ใช้เป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา ได้เป็นซัลเฟตแอนไอออน (SO_4^{2-}) เข้าแทนที่ CN^- ในผลิตภัณฑ์



ภาพประกอบ 4.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลึก(2a)

4.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อน

4.2.1 การศึกษาสมบัติทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (X-Ray Fluorescence, XRF)

การศึกษาสมบัติทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ อาศัยหลักการที่ว่าเมื่อกระตุ้นสารตัวอย่าง (sample excitation) โดยการปล่อยอนุภาคหรือโฟตอนที่มีพลังงานสูง ซึ่งอาจเป็นอิเล็กตรอน รังสีเอกซ์ หรือ รังสีแกมมา จากแหล่งอื่นไปกระทบกับอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุในสารตัวอย่าง จะเกิดการถ่ายทอดพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงมากพอที่จะหลุดออกเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นสูงกว่าก็ตกลงมาแทนที่ และคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิด (สัมพันธ์ วงศ์นาวา, 2535)

ในงานวิจัยครั้งนี้จึงได้นำวิธีการดังกล่าวมาวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบโดยใช้เครื่อง X – Ray Fluorescence , Phillips PW 2400 Spectrometer ซึ่งพบว่ามีสเปกตรัมของซิลเวอร์อยู่ในช่วงพลังงานประมาณ 22.1 kev (kev = kilo electron volt) และสเปกตรัมของซัลเฟอร์ปรากฏในช่วงพลังงานประมาณ 2.31 kev (ภาพประกอบ 3.1 - 3.3)

อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRF ในครั้งนี้เป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพเท่านั้น และเป็นข้อมูลที่จะใช้ในการพิจารณาได้คร่าวๆว่าผลึกที่สังเคราะห์ได้ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

ที่ต้องการ เนื่องจากประกอบด้วย ซิลเวอร์ซึ่งเป็นโลหะอะตอมกลาง และซัลเฟอร์ที่เป็นส่วนหนึ่งของลิแกนด์ จากนั้นจึงนำผลึกไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆต่อไป

4.2.2 การศึกษาสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของไธโอยูเรียและซับสติติวเตดไธโอยูเรีย (ภาพประกอบ 1.1) จะเห็นได้ว่า ลิแกนด์กลุ่มนี้สามารถเกิดเรโซแนนซ์ได้ดังภาพประกอบ 4.2 จากปรากฏการณ์ดังกล่าว ทำให้ลิแกนด์เหล่านี้สามารถใช้อะตอม ซัลเฟอร์ หรือ ไนโตรเจน หรือ ทั้งซัลเฟอร์และ ไนโตรเจน เกิดพันธะกับโลหะได้ ซึ่งนอกจากข้อมูลโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากโปรแกรมเอกซ์ทอลแล้ว ผลที่ได้จากการศึกษาทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ก็สามารถบอกได้ว่า ไธโอยูเรียและซับสติติวเตดไธโอยูเรียใช้อะตอมใดในการสร้างพันธะกับโลหะ

ภาพประกอบ 4.2 การเกิดเรโซแนนซ์ของไธโอยูเรีย ($R_1,R_2,R_3,R_4 = H$)
และซับสติติวเตดไธโอยูเรีย

Yamaguchi เคยใช้ข้อมูลจากอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี อธิบายว่า ลิแกนด์จะเกิดพันธะกับโลหะโดยใช้อะตอมซัลเฟอร์ (S – M) ซึ่งผลที่เกิดขึ้นคือ ทำให้พันธะ C – N มีความเป็นพันธะคู่มากขึ้น ในขณะที่ C = S มีความเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้น (Yamaguchi, et. al., 1958) แต่ถ้าใช้อะตอมไนโตรเจนเกิดพันธะกับโลหะ (N – M) ผลที่ได้จะเป็นไปในทางตรงกันข้าม

นอกจากนี้ Yamaguchi ยังได้รายงานแถบการดูดกลืนของลิแกนด์ไธโอยูเรียที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมไว้ดังนี้

แบนด์ที่ประมาณ 3350 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนของ ν(N – H)

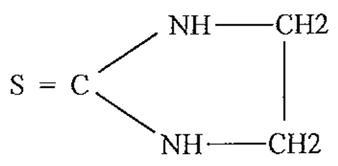
แบนด์ที่ประมาณ 1600 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนของ δ (NH_2)

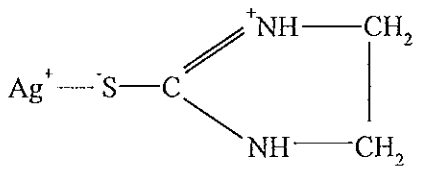
แบนด์ที่ประมาณ 1500 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนของ $V_s(C-N)$

แบนด์ที่ประมาณ 700 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนของ $V(C=S)+V_s(C-N)$ ซึ่งแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 700 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบ $V(C=S)$ เป็นส่วนใหญ่ และมีการสั่นแบบ $V_s(C-N)$ ร่วมด้วยเพียงเล็กน้อย (Swaminathan and Irving, 1964)

สำหรับสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรียในงานวิจัยครั้งนี้ ได้ศึกษาช่วงกลางอินฟราเรด (middle IR region หรือ Fundamental region) และพิจารณาแถบการดูดกลืนที่สำคัญ ส่วนใหญ่เป็นแถบการดูดกลืนของ $V(C-N)$, $V(C=S)$, $V(N-H)$ ซึ่งข้อมูลดังกล่าวสามารถบอกได้ว่า ลิแกนด์เอทิลีนไธโอยูเรียใช้อะตอมใดในการเกิดพันธะกับโลหะซิลเวอร์ นอกจากนี้ในตาราง 4.1 ได้แสดงแถบการดูดกลืนที่อ่านได้จากอินฟราเรดสเปกตรัม (ภาพประกอบ 3.4 – 3.7) โดยเปรียบเทียบกับแถบการดูดกลืนของคอปเปอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย ที่มีการศึกษามาก่อนหน้านี้ ซึ่งจากตาราง 4.1 เมื่อเปรียบเทียบแถบการดูดกลืนของลิแกนด์เอทิลีนไธโอยูเรียอิสระกับสารประกอบเชิงซ้อนของเอทิลีนไธโอยูเรีย พบว่าแถบการดูดกลืนของ $V(C-N)$ ในสารประกอบเชิงซ้อนเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีพลังงานมากขึ้น ในขณะที่ $V(C=S)$ เลื่อนไปในตำแหน่งที่พลังงานน้อยลง และเป็นไปในทิศทางเดียวกันในสารตัวอย่างทุกชนิด แสดงว่าเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนพันธะ C – N มีความเป็นพันธะคู่มากขึ้น ส่วน C = S มีความเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้น เนื่องจากต้องใช้อิเล็กตรอนส่วนหนึ่งในการเกิดพันธะกับซิลเวอร์ ดังภาพประกอบ 4.3 ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Yamaguchi ส่วนแถบการดูดกลืนของ $V(N-H)$ เลื่อนไปตำแหน่งที่มีพลังงานมากขึ้นเช่นกัน ผลที่เกิดขึ้นนี้สอดคล้องกับรายงานการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับเมทิลไธโอยูเรีย (Lane, et. al., 1959) แต่การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของ $V(N-H)$ เห็นได้ไม่ชัดเจนนัก เนื่องจากพันธะ N–H อยู่ห่างจากอะตอมซิลเวอร์มากกว่า C = S และ C – N จึงได้รับผลกระทบเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากข้อมูลทั้งหมดนี้พอจะสรุปได้ว่า ในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรียนั้น ลิแกนด์เอทิลีนไธโอยูเรียสร้างพันธะกับโลหะซิลเวอร์โดยใช้อะตอมซัลเฟอร์นั่นเอง

อย่างไรก็ตาม ข้อมูลทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเพียงข้อมูลสนับสนุนโครงสร้างที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีทางรังสีเอกซ์เท่านั้น ซึ่งจากผลการวิจัยพบว่าได้ข้อมูลที่สอดคล้องกัน





ภาพประกอบ 4.3 การเกิดพันธะระหว่างลิแกนด์ etu และโลหะซิลเวอร์

(a) ลิแกนด์เอทิลีนไธโอยูเรีย

(b) การเกิดพันธะระหว่างลิแกนด์กับซิลเวอร์

ตาราง 4.1 เปรียบเทียบ Infrared Frequencies (cm^{-1}) ระหว่างลิแกนด์ etu อิสระ และสารประกอบเชิงซ้อนของ etu

สารประกอบ	ประเภทการสั่น / เลขคลื่น (cm^{-1})				ที่มา
	ν (N-H)	ν_{as}(C-N)	ν_s(C-N)	ν (C=S)	
etu	3260	1510	1460	1380	(1)
$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	3265	1520	-	1375	(1)
$[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	3260	1520	-	1370	(1)
$[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	3265	1515	1465	-	(1)
etu	-	1505	1468	1381	(2)
$Cu_2(etu)_6SO_4$	-	1539	1474	1381	(2)
$Cu(etu)_2Cl$	-	1539	1486	-	(2)
$Cu(etu)Cl . 1/2H_2O$	-	1530	1484	-	(2)
etu	-	$<$ 1515	-	$<$ 1389	(3)
$Cu(etu)_4NO_3$	-	1515	-	1389	(3)

หมายเหตุ (1) การศึกษาครั้งนี้

(2) สมพร แซ่เตีย, 2530

(3) สมพร แซ่เตีย, 2530 อ้างจาก Lane, et. al., 1954

4.3 การวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบ

ถึงแม้ว่าการวิเคราะห์หาเปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบ และการศึกษาสมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนโดยเทคนิคต่างๆ เช่น เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จะทำให้ทราบสูตรเอมพิริกัล และ โครงสร้างผลึกได้ แต่การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกโดยวิธีทางเอกซเรย์ในปัจจุบันนั้น ทำให้ทราบโครงสร้าง และรูปทรงเรขาคณิต (geometry) ของอะตอมต่างๆได้ชัดเจน โดยเฉพาะของโลหะซิลเวอร์ ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงได้วิเคราะห์หาร้อยละของธาตุในสารประกอบซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย แต่ละชนิดเพียง 2 ธาตุเท่านั้น คือ ซิลเวอร์ และ ซัลเฟอร์ ซึ่งการหาร้อยละของซัลเฟอร์นั้นทำได้โดย ย่อยสารตัวอย่างให้ซัลเฟอร์ถูกออกซิไดส์อยู่ในรูปซัลเฟตแอนไอออน (SO_4^{2-}) แล้วหาปริมาณโดยวิธีวัดความขุ่นด้วยเครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร ผลที่ได้จะคำนวณเปอร์เซนต์ซัลเฟอร์ (% S) จากค่าความเข้มข้นที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน (ภาคผนวก ข) ส่วนปริมาณซิลเวอร์หาได้โดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-MS ซึ่งเป็นเครื่องมือที่มีความไวสูง สามารถตรวจวัดได้ในระดับ ppb ดังนั้นในการวิจัยครั้งนี้ จึงต้องเจือจางสารตัวอย่างที่ได้จากการย่อยก่อนที่จะทำการตรวจวัด จากผลการวิจัย (ตาราง 3.3) พบว่าเปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบทั้งสองชนิด ที่ได้จากการทดลองและการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกัน และจากการทราบปริมาณของธาตุทั้ง 2 ชนิดในสารประกอบเชิงซ้อนนั้น จะสามารถคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนซิลเวอร์ต่อจำนวนลิแกนด์ (ในที่นี้คือ etu) ได้ ซึ่งจากการวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุ พบว่าอัตราส่วนของ Ag : etu ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$, $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ และ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ มีค่าเป็น 1 : 3 , 1 : 3 และ 1 : 1.5 ตามลำดับ

4.4 การวิเคราะห์ผลึกโดยวิธีทางรังสีเอกซ์และการหาโครงสร้างโดยโปรแกรม Xtal 3.5 -3.6

4.4.1 การศึกษาภาพถ่ายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การถ่ายภาพเอกซเรย์วิธีต่างๆบนผลึกเดี่ยวโดยเครื่อง X-ray Generator และใช้กล้องไวส์เซนเบอร์กนั้น ทำให้ทราบข้อมูลเบื้องต้นของผลึก เช่น การใช้วิธีหมุนแบบแกว่งกวัด ภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นจุดๆ ซึ่งบอกถึงความเข้มของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มารวมกันตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) จุดต่างๆที่ปรากฏบนแผ่นฟิล์มสามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการพิจารณาว่า ผลึกที่วิเคราะห์เป็นผลึกเดี่ยวหรือไม่ โดยดูจากลักษณะจุดที่เป็นจุดเดี่ยวๆเรียงเป็นแนวเดียวกัน และขนานกันเป็นชั้นๆ (ภาพประกอบ 3.8 – 3.10) นอกจากนี้ยังสามารถใช้ข้อมูลดังกล่าว คำนวณความยาวด้านของหน่วยเซลล์ด้านใดด้านหนึ่ง (*a*, *b* หรือ *c*)

ตามที่กำหนดได้ โดยอาศัยหลักการที่ว่า ระยะห่างระหว่างเส้นในชั้นที่ศูนย์ (zero layer line) และ ชั้นที่ n (n^{th} layer line) จะแปรตามระยะทางที่ตั้งฉาก (d^*_n) ระหว่างชั้นที่ศูนย์และชั้นที่ n ของจุดแลตติซส่วนกลับ (reciprocal lattice point) โดยที่ n คือเส้นของชั้นต่างๆ มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, 4, ... ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$d^* = d^*_1/1 = d^*_2/2 = d^*_3/3 = d^*_4/4 .... = d^*_n/n$$

และเนื่องจากแกนหมุน (axis of rotation) ของผลึกตั้งฉากกับชั้นแลตติซส่วนกลับ (reciprocal lattice lavels) และขนานกับ d^*_n ดังนั้นระยะทางที่ซ้ำซ้อน (repeat distance, r) ตามแกนหมุนของผลึก หรือความยาวด้านใดด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์หาได้โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$r = \lambda / d^*$$

โดยที่ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ (ในการทดลองนี้มีค่าเท่ากับ 1.542 Å)

ส่วนความยาวอีกสองด้านของหน่วยเซลล์ได้จากภาพถ่ายเอกซเรย์แบบไวส์เซนเบอร์กในชั้นที่ศูนย์และชั้นที่หนึ่ง คำนวณโดยวิธีเดียวกัน และระยะห่างระหว่างแกนทั้งสองในภาพถ่ายจะสัมพันธ์กับมุมใดมุมหนึ่งในหน่วยเซลล์ซึ่งอาจเป็น α , β หรือ γ ตามที่กำหนด เมื่อทราบความยาวด้าน และ มุมของหน่วยเซลล์แล้วก็ทำให้ทราบระบบผลึกได้อย่างคร่าวๆ และสามารถคำนวณหาปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ (ภาคผนวก ค)

สำหรับในงานวิจัยครั้งนี้ ได้ถ่ายภาพเอกซเรย์โดยวิธีหมุนแบบแกว่งกวัดเพียงอย่างเดียวเพื่อใช้ในการพิจารณาลักษณะผลึก และคำนวณความยาวด้านใดด้านหนึ่งอย่างคร่าวๆเท่านั้น ส่วนข้อมูลที่เหลือได้จากการเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยเครื่อง 4-circle single crystal diffractometer แบบ CAD4 และเครื่อง SMART CCD detector system ซึ่งจากภาพถ่ายเอกซเรย์ ได้คำนวณค่าความยาวด้านใดด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ดังตาราง 4.2 จะเห็นว่าได้ผลการคำนวณแตกต่างจากค่าที่ได้จากการเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (ตาราง 3.4) เล็กน้อย ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากอุปกรณ์ที่ใช้วัดระยะ d^*_n บนแผ่นฟิล์ม (camera diameter) มีสเกลไม่ละเอียดมากพอ

ตาราง 4.2 ระยะทางระหว่างชั้นที่ศูนย์ถึงชั้นที่ n (d^*_n) และความยาวด้านใดด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ (r) ที่คำนวณจากภาพถ่ายเอกซเรย์

สารประกอบเชิงซ้อน	ระยะทางระหว่างชั้นที่ศูนย์ถึงชั้นที่ n (Å)						d^*(Å)	r(Å)
	d^*_1	d^*_2	d^*_3	d^*_4	d^*_5	d^*_6		
$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	0.23	0.46	-	-	-	-	0.230	6.675
$[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	0.12	0.25	0.36	0.48	0.60	-	0.121	12.743
$[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	0.10	0.20	0.31	0.41	0.52	0.63	0.103	14.971

4.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ได้จากโปรแกรม Xtal 3.5 - 3.6

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย 3 ชนิด คือ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$, $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ และ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ ได้ข้อมูลต่างๆดังตาราง 3.4 โดยโครงสร้างของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ เป็นไดเมอร์ (dimer) ประกอบด้วยแคตไอออน $Ag_2(etu)_6^{2+}$ และแอนไอออน $2NO_3^-$ แยกจากกันดังภาพประกอบ 3.11 ซึ่งครึ่งหนึ่งของโครงสร้าง คือ $Ag(etu)_3^+$ และ NO_3^- เป็นหน่วยอสมมาตร (asymmetric unit) อีกครึ่งหนึ่งจะสัมพันธ์กับส่วนแรกโดยจุดศูนย์กลางสมมาตร (centre of symmetry) โดยมีจุดศูนย์กลางของสมมาตรจะอยู่ตรงกลางของระนาบสี่เหลี่ยม Ag_2S_2 ที่มีอะตอมซัลเฟอร์(S) ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างอะตอมซิลเวอร์ทั้งสอง ซึ่งซิลเวอร์(I) ทั้งสองมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) แต่ละอะตอมเกิดพันธะกับอะตอมซัลเฟอร์สองอะตอมจากสองลิแกนด์ etu ซึ่งทำหน้าที่เป็น terminal ligand และเกิดพันธะกับซัลเฟอร์อีกสองอะตอมจากสองลิแกนด์ etu ซึ่งทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อม ส่วนไนเตรตแอนไอออน (NO_3^-) ทั้งสองแยกเป็นอิสระ โดยทั้งสองจะมีจุดศูนย์กลางสมมาตรจุดเดียวกับแคตไอออน ค่ามุมต่างๆรอบอะตอมซิลเวอร์อยู่ในช่วง 103.93(3) –117.66(3) องศา ความยาวพันธะ Ag – S(2) , Ag – S(3) มีค่าใกล้เคียงกัน คือ 2.530(1) และ 2.557(1) Å ตามลำดับ แต่ Ag – S(1) มีความยาวพันธะ 2.724(1) Å ซึ่งยาวกว่าพันธะ Ag – S ปกติ แสดงว่าความแข็งแรงของพันธะ Ag – S(1) มีน้อยกว่าพันธะ Ag – S(2) และ Ag – S(3) ทั้งนี้เนื่องจาก S(1) ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างอะตอมซิลเวอร์นั่นเอง ในภาพประกอบ 3.12 แสดงให้เห็นโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์ของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ ในลักษณะ 2 มิติ พล๊อตตามแกน *a* จะเห็นว่าประกอบด้วย 4 โมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ ($Z = 4$) และเมื่อพิจารณาการจัดตัวของระนาบ (plane) ต่างๆภายใน

โมเลกุล พบว่าระนาบของวงแหวน C(11) , N(12), C(13), C(14) และ N(15) เบี่ยงเบนออกจากระนาบของ Ag , S(1) และ C(11) เป็นมุม 82.6(1) องศา นอกจากนี้ยังเบี่ยงเบนจากระนาบของ C(21) , N(22), C(23), C(24), N(25) และ C(31), N(32), C(33), C(34), N(35) เป็นมุม 2.2(2) องศา และ 115.2(3) องศา ตามลำดับ (ภาคผนวก ง)

สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ มีระบบผลึกเป็น hexagonal กลุ่มปริภูมิ $R\,3c$ โครงสร้างโมเลกุลมีลักษณะคล้ายกับ (isomorphous) สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(etu)_3]_2(SO_4)$ ที่ได้ทำการศึกษามาก่อนหน้านี้ (Bowmaker, et. al., 1994 และ Weininger, et. al., 1972) กล่าวคือโมเลกุลแยกเป็นสองแคตไอออน $[Ag(etu)_3]^+$ ซึ่งมีลักษณะเป็นมอนอเมอร์ (monomer) ซิลเวอร์(I) เป็นอะตอมกลาง มีเลขโคออดิเนชันเป็น 3 โดยเกิดพันธะกับสามโมเลกุลของลิแกนด์ etu ซึ่งมีสมมาตรแบบแกนหมุน 3 (3-fold axis) และลิแกนด์ทั้งสามกลุ่มหมุนรอบอะตอมกลาง มีลักษณะคล้ายใบพัด (propellor – shaped) อะตอมซิลเวอร์ในทั้งสองแคตไอออนจัดตัวแบบสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar) ในแคทไอออนกลุ่มที่หนึ่ง อะตอม Ag(I) จะอยู่ในระนาบเดียวกับอะตอมซัลเฟอร์ของลิแกนด์ทั้งสาม โดยที่มุมพันธะรอบอะตอม Ag(1) เป็น 120.0(4) องศา ส่วนแคตไอออนกลุ่มที่สองจะเกิดแรงกระทำกับซัลเฟตแอนไอออน (SO_4^{2-}) โดยพันธะ S – O พันธะหนึ่ง คือ S – O(1) อยู่ในแกนหมุนสามแกนเดียวกับอะตอม Ag(2) ตั้งฉากกับระนาบของ อะตอม S(2) ทั้งสาม ดังภาพประกอบ 3.13 มุมพันธะระหว่างอะตอม S(2) รอบอะตอม Ag(2) มีค่าเป็น 119.4(5) องศา ซึ่งจะเห็นว่ามีลักษณะเบี่ยงเบนจาก trigonal planar เล็กน้อย โดยอะตอม Ag(2) เบี่ยงเบนจากระนาบของอะตอม S(2) ทั้งสาม เท่ากับ 0.2187(5) Å ส่วนอะตอม S ในซัลเฟตแอนไอออน จัดตัวแบบ tetrahedral โดยมีมุมพันธะรอบอะตอม S อยู่ในช่วง 107(2) – 111(1) องศา นอกจากนี้ความยาวพันธะ Ag – S ในสองแคตไอออนมีค่าต่างกันเล็กน้อย กล่าวคือ ในแคตไอออนกลุ่มที่หนึ่ง ความยาวพันธะ Ag(1) – S(1) เป็น 2.46(1) Å จะสั้นกว่าในแคตไอออนกลุ่มที่สอง ซึ่ง Ag(2)–S(2) มีความยาวเป็น 2.52(1) Å เป็นผลมาจากแรงกระทำจากซัลเฟตแอนไอออน และ ในโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ ทุกลิแกนด์เกิดพันธะกับโลหะซิลเวอร์โดยให้คู่อิเล็กตรอนแบบคู่เดียว (terminal ligand) ทั้งหมด จากการศึกษาลักษณะโมเลกุลภายในหน่วยเซลล์ที่มองตามแนวแกน *a* พบว่าในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วย $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ 6 โมเลกุล ($Z = 6$) ดังภาพประกอบ 3.14

โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ ที่ศึกษา ผลึกอยู่ในระบบออโธรอมบิก (orthorhombic) กลุ่มปริภูมิ $C222_1$ ได้โครงสร้างประกอบด้วยแคตไอออน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}{}^{1.5+}]_\infty$ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ซับซ้อนตามแนวแกน *c* โดยมีอะตอมคลอรีน และซัลเฟอร์ของทุกลิแกนด์ทำหน้าที่เป็นสะพาน (bridge) ให้ทุกโมเลกุลต่อเชื่อมกัน ดังภาพประกอบ 3.15 – 3.16 ส่วนคลอรีนอีก 1.5 อะตอม (ในสูตรเคมี) จะแยกเป็นอิสระ ซิลเวอร์(I) ในโครงสร้างนี้มีการจัดตัวได้ 2 แบบ คือ Ag(1) มีเลขโคออดิเนชัน 4 โดยเกิดพันธะกับสามโมเลกุลของลิแกนด์ etu และเกิดพันธะกับอะตอมคลอรีนอีกหนึ่งพันธะ จัดตัวแบบ distorted tetrahedral มุมพันธะรอบอะตอม Ag(1) อยู่ในช่วง 100.00(4) – 126.98(4) องศา ส่วน Ag(2) มีเลขโคออดิเนชัน 3 ซึ่งเกิดพันธะกับสามโมเลกุลของลิแกนด์ etu จัดตัวแบบ distorted trigonal

ก่อนหน้านี้ Battaglia ได้เตรียม และ ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง AgCl และ etu ที่มีสูตรเอมพิริกัลเป็น AgCl.2etu ซึ่งแตกต่างจากสารที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ และแม้ว่าโครงสร้างของ AgCl.2etu จะเป็นพอลิเมอร์ แต่ก็ไม่ซับซ้อน โดยมีอะตอมซัลเฟอร์เพียงอย่างเดียวที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโมเลกุล และ ซิลเวอร์(I) จัดตัวได้แบบเดียว คือ เป็น distorted tetrahedral มุมพันธะรอบอะตอมซิลเวอร์ อยู่ในช่วง 100.7(1) – 123.0(1) องศา (Battaglia, et. al., 1984)

ในภาพประกอบ 3.17 – 3.18 ที่แสดงให้เห็นหน่วยเซลล์ในลักษณะ 2 มิติตามแนวแกน *a* และแนวแกน *c* พบว่าในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบด้วยหน่วยสูตร (formula unit) ของ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ 8 หน่วย ($Z = 8$) ซึ่งมีอะตอม Ag(1) อยู่ 8 อะตอม อะตอม Ag(2) 8 อะตอม อะตอม Cl(1) ที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่าง Ag(1) ทั้งสอง อยู่ 4 อะตอม มีอะตอมคลอรีนอิสระ คือ Cl(2) และ Cl(3) อยู่จำนวน 4 และ 8 อะตอมตามลำดับ และมีจำนวนลิแกนด์ etu ทั้งหมด 24 ลิแกนด์ ดังนั้นอัตราส่วนของ Ag(1) : Ag(2) : etu : Cl(พันธะ) : Cl(อิสระ) จะเป็น 1 : 1 : 6 : 0.5 : 1.5 สูตรของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้จึงเขียนได้เป็น $[Ag_2(etu)_6Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิดในงานวิจัยครั้งนี้ พบการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะของ C = S และ C – N เป็นไปในทิศทางเดียวกันในสารประกอบเชิงซ้อนทุกชนิด คือ เมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์ etu อิสระ พบว่าความยาวพันธะ C = S ในสารประกอบเชิงซ้อนจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่ พันธะ C – N จะมีความยาวลดลง ดังตาราง 4.3 ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาสมบัติทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีที่ได้กล่าวมาแล้วในตอนต้น

นอกจากนี้ ได้คำนวณเหาโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนทุกชนิดโดยวิธีอะตอมหนัก (Heavy atom method) หรือวิธีของแพตเตอสัน (Patterson method) พบว่าข้อมูลต่างๆจากงานวิจัยครั้งนี้อยู่ในเกณฑ์ที่เชื่อถือได้ ซึ่งพิจารณาได้จากค่าดัชนีความเชื่อถือ (R) ที่มีค่าเป็น 2.8 , 2.4 และ 2.9 % ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$, $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ และ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำมาก แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างที่คำนวณได้มีความถูกต้องมากด้วยเช่นกัน

ตาราง 4.3 เปรียบเทียบความยาวพันธะ C = S และ C – N ในลิแกนด์ etu อิสระ และในสารประกอบเชิงซ้อนของ etu

สารประกอบ	ความยาวพันธะเฉลี่ย (Å)		ที่มา
	C = S	C – N	
etu	1.681	1.333	(1)
$[Cu(etu)_2Cl]_2$	1.714	1.241	(1)
$[Cu(etu)_2I]_3$	1.734	1.288	(2)
$[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$	1.706	1.311	(3)
$[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$	1.708	1.321	(3)
$[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$	1.726	1.322	(3)
etu	1.688	1.329	(4)
AgCl.2etu	1.703	1.324	(4)
AgBr.2etu	1.702	1.310	(4)

<u>หมายเหตุ</u>

(1) เชวง ภควัตชัย, 2534

(2) นิธิมา เคารพาพงศ์, 2535

(3) การวิจัยครั้งนี้

(4) Battaglia, et. al., 1984

บทที่ 5

บทสรุป

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) เอทิลีนไธโอยูเรีย โดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง AgX (X = NO_3, SO_4, CN, Cl) และ เอทิลีนไธโอยูเรีย(etu) เป็น 1 : 3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ใช้น้ำกลั่นเป็นตัวกลางการเกิดปฏิกิริยา ได้สารประกอบเชิงซ้อน 3 ชนิด คือ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$, $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ และ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ โดยวิธีทางรังสีเอกซ์และโปรแกรมเอกซ์ทอล 3.5 - 3.6 พบว่ามีลักษณะโครงสร้างตลอดจนการจัดตัวของซิลเวอร์ที่น่าสนใจ กล่าวคือ โครงสร้างของ $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$ มีลักษณะเป็นไดเมอร์ ซิลเวอร์(I) จัดตัวแบบ tetrahedral โดยเกิดพันธะกับ 4 ลิแกนด์ etu ซึ่งเป็นแบบเทอร์มินัลลิแกนด์ 2 ลิแกนด์ และเป็นแบบสะพานเชื่อม 2 ลิแกนด์ เซลล์พารามิเตอร์อยู่ในระบบมอนอร์คลินิก กลุ่มปริภูมิ $P2_1/n$ มีค่า a = 6.5540(2), b = 23.3000(9), c = 17.7920(3) Å , β = 100.69(2) องศา ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ ระบบผลึกเป็น hexagonal กลุ่มปริภูมิ $R3c$ มีค่า a = b = 12.9980(18), c = 34.6750(69) Å, γ = 120.00(0) องศา ลักษณะโมเลกุลแยกเป็นสองแคตไอออน $(2\text{-}[Ag(etu)_3]^+)$ โดยลิแกนด์ของแต่ละไอออนมีลักษณะเป็นเกลียวคล้ายใบพัด ซิลเวอร์(I) ของแคตไอออนทั้งสองกลุ่มจัดตัวแบบ trigonal planar โดยเกิดพันธะกับสามลิแกนด์ etu ซึ่งเป็นแบบเทอร์มินัลลิแกนด์ทั้งหมด ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ มีเซลล์พารามิเตอร์อยู่ในระบบ othorhombic กลุ่มปริภูมิ $C222_1$ มีค่า a = 15.9435(2), b = 16.2883(2), c = 14.6276(2) Å โครงสร้างโมเลกุลเป็นพอลิเมอร์ที่ซับซ้อน การจัดตัวของซิลเวอร์(I) มีสองแบบ คือ Ag(1) จัดตัวแบบ distorted tetrahedral ส่วน Ag(2) จัดตัวแบบ distorted trigonal ลิแกนด์ etu ทั้งหมดในสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ จะเกิดพันธะกับโลหะซิลเวอร์ในลักษณะเป็นแบบสะพานเชื่อม สำหรับค่าดัชนีความเชื่อถือ (R) มีค่าเป็น 2.8 , 2.4 และ 2.9 เปอร์เซ็นต์ ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$, $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$ และ $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$ ตามลำดับ

นอกจากนี้ยังทำการศึกษาสมบัติทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์เปอร์เซนต์ของธาตุองค์ประกอบ ของสารประกอบเชิงซ้อนทุกชนิด เพื่อใช้สนับสนุนโครงสร้างที่กล่าวมาข้างต้น ซึ่งพบว่าได้ข้อมูลที่สอดคล้องกัน

อย่างไรก็ตาม การศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดต่างๆ รวมทั้งซิลเวอร์(I) กับลิแกนด์อื่นๆ มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในอนาคต เนื่องจากข้อมูลที่ได้นี้สามารถใช้เป็นจุดเริ่มต้นในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาที่มีสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ตลอดจนทำให้เกิดความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติต่างๆของสารทั้งทางเคมีและทางกายภาพ เพื่อสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในโอกาสต่อไป

บรรณานุกรม

จินตนา สิริพิทยานานนท์. 2537. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

เชวง ภควัตชัย. 2534. โครงสร้างผลึกของเอทิลีนไธโอยูเรีย และสารเชิงซ้อนของเอทิลีนไธโอยูเรีย. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

นิธิมา เคารพาพงศ์. 2535. "การสังเคราะห์และศึกษาทางรังสีเอกซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไธโอยูเรีย และซับสติติวเตดไธโอยูเรียบางตัว", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

สมพร แซ่เตีย. 2530. "การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไธโอยูเรีย และซับสติติวเตดไธโอยูเรีย", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

สัมพันธ์ วงศ์นาวา. 2535. การเรืองรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงานเบื้องต้น. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Bachman, R. E. and Andretta, D. E. 1998. "Metal-Ligand Bonding in Coinage Metal-Phosphine Complexes. The Synthesis and Structure of Some Low-Coordinate Silver(I) Phosphine Complexes", Inorg. Chem. 37 (1998), 5657-5663.

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 (1963), 387 – 393.

Battaglia, L. P., et.al. 1984. "Structure Aspects of 2- Thioimidazolidine Coordination in Silver(I) Halide Complexes", Croatica Chemica Acta. 57 (1984), 545-563.

Blake, A. J., et. al. 1989. "Silver Thioether Chemistry : Synthesis X-Ray Crystal Structure and Redox Properties of $[Ag([18]aneS_6)]^+ PF_6^-$", Polyhedron. 8 (1989), 513-518.

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.

Casals, I., et. al. 1990. "Molecular Structure of $\{[Ag_{13}(\mu\text{-SC5H9NHMe})_{16}]^{13+}\}_n$ A Novel One-Dimensional Non-Molecular Structure Silver Thiolate", Polyhedron. 9 (1990), 769-771.

Casas, J. S., et. al. 1996. "Complexes of Silver(I) with 1-methyl-2(3H)- imidazolinethione. The Crystal structure of Tris[1-methyl-2(3H)-imidazolinethione] Silver Nitrate", Inorg. Chim. Acta. 241 (1996), 117-123.

Cotton, F. A. and Wilkinson, G. 1988. Advanced Inorganic Chemistry. 5th ed., New York : John Wiley & Sons.

Engelhardt, L. M., et. al. 1989. "Lewis-base Adducts of Group 1B Metal(I) Compound. Part 13. Crystal Structure Determinations of Tetrakis(triphenylphosphine) Copper(I) and Silver(I) Perchlorate, Bis(Pyridine)bis(triphenylphosphine) Copper(I) Perchlorate, (2',2'- Bipyridyl)bis(triphenyl-phosphine) Copper(I) Perchlorate and Tetrahydroboratobis-(triphenylphosphine) Copper(I)-Pyridine (1/0.5)", J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1985), 125-132.

Girling, R. L. and Amma, E. L. 1971. "The Structure and Molecular Structure of Chlorotris(*N,N′*-dimethylthiourea)copper(I)", Inorg. Chem. 10 (1971), 335 – 340.

Greenwood, N. N. and Earnshow, A. 1984. Chemistry of The Elements. 1st ed., Pergamon Press Ltd.

Hall, S. R., et. al. eds. 1995. Xtal3.4 User's Manual. University of Western Australia. Lamb, Perth.

Hall, S. R., et. al. eds. 1999. Xtal3.6 System. University of Western Australia. Lamb, Perth.

Hempel, C. A. 1968. The Enclclopedia of The Chemical Elements. Newyork : Reinhold Book Corporation.

Herath Banda, R. M., et. al. 1989. "The Preparation and Crystal Structure of an Anionic Silver Pentasulphide Chain in $[Ag(S)_5^-](Me_4N^+)$", Polyhedron. 8 (1989), 2379-2383.

Hunt, G. W., et. al. 1979. "The Structure of Tetrakis(thiourea)Copper(I) Hexfluorosilicate", Acta. Cryst. 35 (1979), 1235 – 1236.

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.

Lee, T. C. and Amma, E. L. 1972. "Crystal and Molecular Structure of Chlorotris (monomethylthiourea) Silver(I)", J. Cryst. Mol. Struct. 2 (1972), 125-133.

Lorenzotti, A., et. al. 1989. "Silver Derivatives of Various Bis(pyrazol-1-yl)alkanes : Their Behaviour in Solution and Crystal Structure of [{$Me_2C(pz)_2$}-2Ag]ClO_4", Inorg. Chim. Acta. 170 (1990), 199-208.

Morgan, G. T. and Brustall, F. H. 1928. "Researches on Residual Affinity and Co-ordination. Part XXX. Complex Ethylenethiocabamido-salts of Univalent and Bivalent Metals", J. Chem. Soc. (1928), 143-155.

Pakawachai, C., et. al. 1998. "Hexakis(μ-N-ethylthiourea-S)tetrakis[iodo-copper(I)] Monohydrate", Acta. Cryst. 54 (1998), 1750 – 1752.

Spofford, W. A. and Amma, E. L. 1968. "Trigonal Planar Copper(I) and Electron Deficient Bridge Bonds in Bis(thiourea)Copper(I) Chloride", Chem. Com. (1968), 405 – 407.

Spofford, W. A. and Amma, E. L. 1970. "The Crystal Structure of Bis(thiourea) Copper(I) Chloride", Acta. Cryst. 26 (1970), 1474 – 1483.

Stein, R. A. and Knobler, C. 1977. "Crystal and Molecular Structure of a 1:1 Complex of Silver Nitrate and Triphenylphosphine, $AgNO_3.P(C_6H_5)_3$", Inorg. Chem. 16 (1977), 242-244.

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), 3145 – 3153.

Swaminathan, K. and Irving, H. M. N. H. 1964. "Infrared Absorption Spectra of Complexes of Thiourea", J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964), 1291-1294.

Udupa, M. R., et. al. 1975. "The Crystal and Molecular Structure of Thiocyanato Bis(thiourea) Silver(I)", Inorg. Chim. Acta. 18 (1976), 173-177.

Vizzini, E. A., et. al. 1968. "Electron-Deficient Bonding with Sulfur Atoms. III. Crystal and Molecular Structure of Bis(thiourea) Silver(I) Chloride", Inorg. Chem. 7 (1968), 1351-1357.

Vranka, R. G. and Amma, E.L. 1966. "Electron – Deficient Bonding Involving Sulfur Atoms. II. The Crystal Structure of $Cu_4[SC(NH_2)_2]_9(NO_3)_4$", J. Amer. Chem. Soc. 18 (1966), 4270 – 4271.

Weininger, M. S., et. al., 1972. "Crystal and Molecular Structure of Tris-(ethylenethiourea) Copper(I) Sulphate and Tris(tetramethylthiourea) Copper(I) Tetrafluoroborate [Examples of Trigonal Planar Copper(I) Steriochemistry]", J. C. S., Chem. Comm. (1972), 1140-1141.

Windholz, M., et. al., 1976. The Merck Index. 9th ed., U.S.A : Merck & Co., Inc.

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.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

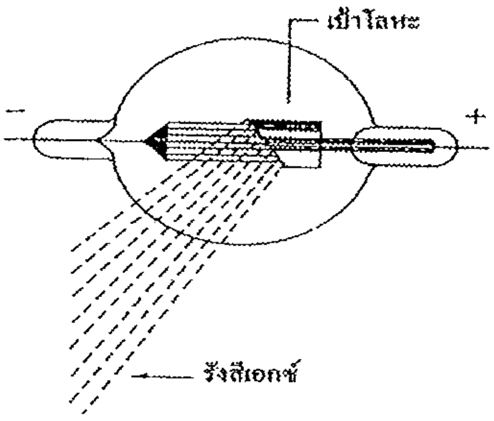
การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยวิธีทางรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ (X-Ray) จัดเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiations) อยู่ระหว่างแสงเหนือม่วง (ultraviolet light) และ รังสีแกมม่า (gamma radiations) มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วง 0.1- 100 อังสตรอม แต่ช่วงความยาวคลื่นที่นำมาใช้งานคือประมาณ 1 อังสตรอม หรือ 10^{-8} เซนติเมตร รังสีเอกซ์จัดเป็นรังสีที่มีความถี่สูง สามารถทะลุผ่านตัวกลางต่างๆได้ดี

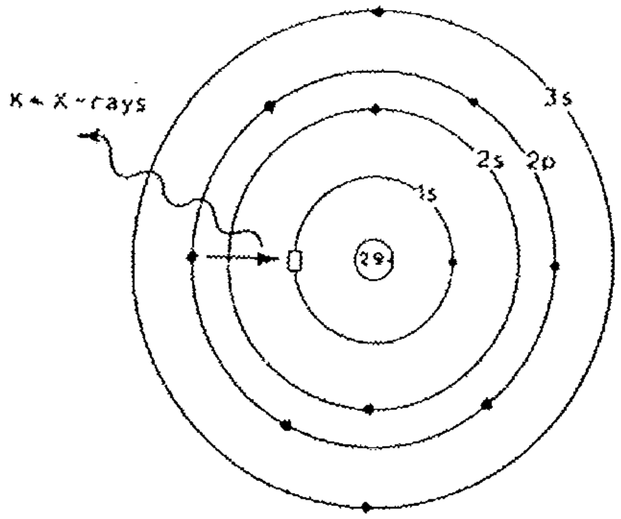
การวิเคราะห์ทางรังสีเอกซ์ใช้ได้ทั้งทางด้านคุณภาพวิเคราะห์ ปริมาณวิเคราะห์ และการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้หลักการคาย การดูดกลืน และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เกิดจากการคายพลังงานของอิเล็กตรอน (electrons) คือ เมื่อให้ความร้อนแก่ขดลวด (heated filament) ที่ทำหน้าที่เป็นแคโทด (cathode) จะเกิดอิเล็กตรอนวิ่งมากระทบเป้าโลหะ (metal target) ดังภาพประกอบ 1 ซึ่งอาจเป็นคอปเปอร์ (copper) หรือโมลิบดินัม (molybdinum) ที่ทำหน้าที่เป็นแอโนด (anode) อิเล็กตรอนที่มีความเร็วสูงเมื่อกระทบเป้าจะถ่ายเทพลังงานให้แก่อะตอมโลหะที่เป็นเป้า อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมของโลหะเมื่อได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นก็จะหลุดออก อิเล็กตรอนวงถัดไปจะตกลงมาสู่ตำแหน่งว่าง โดยอิเล็กตรอนที่เข้าไปแทนที่จะคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ ดังภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 1 การเกิดรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ (Cu)

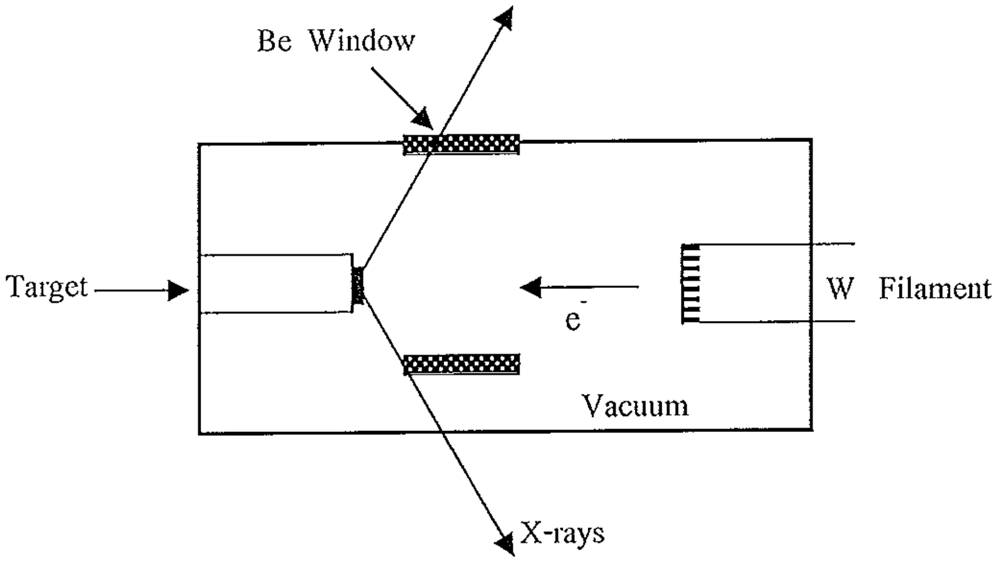


ภาพประกอบ 2 การเกิดรังสีเอกซ์

จากภาพประกอบ 2 แสดงให้เห็นถึงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน เมื่ออะตอมของคอปเปอร์ได้รับพลังงานเพียงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนชั้นในสุด คือชั้น 1s หรือ ชั้น K- shell หลุดออกมา อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นที่สูงกว่า คือชั้น 2s หรือ ชั้น 2p หรือ L- shell เข้าไปแทนที่ โดยมีการลดลงของพลังงานจากชั้นสูงกว่าไปยังชั้นที่ต่ำกว่า พลังงานที่ลดลงนี้จะถูกปล่อยออกมาในรูปรังสีเอกซ์

หลอดรังสีเอกซ์ (X- Ray Tube)

หลอดรังสีเอกซ์ประกอบด้วยลวดทังสเตน (tungsten filament) ซึ่งทำหน้าที่เป็นแคโทด เมื่อให้ความร้อนแก่ลวดนี้ประมาณ 30 กิโลโวลต์ (kv) จะเกิดอิเล็กตรอนวิ่งไปยังขั้วแอโนด ซึ่งมักจะเป็นคอปเปอร์หรือโมลิบดินัม ทำให้เกิดรังสีเอกซ์ออกมาจากหลอดรังสีเอกซ์ผ่านหน้าต่าง (window) ซึ่งทำด้วยแบริลเลียม(Be) ดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์

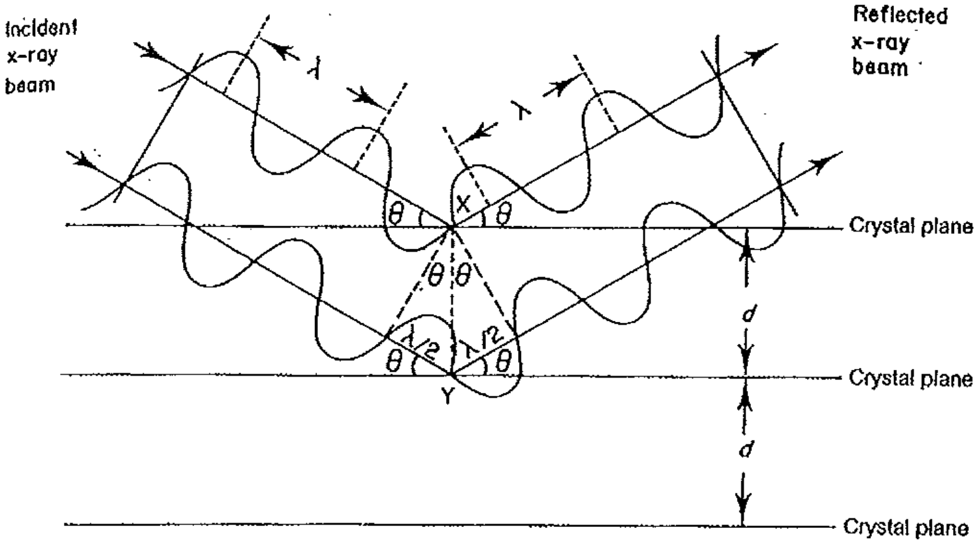
เนื่องจากการเกิดรังสีเอกซ์ ต้องให้ความร้อนแก่ลวดทังสเตนอยู่ตลอดเวลาเพื่อให้อิเล็กตรอนวิ่งไปชนเป้า แต่อิเล็กตรอนที่วิ่งไปชนเป้ามีเพียงเล็กน้อย ส่วนใหญ่จะกลายเป็นความร้อน จึงต้องทำให้ขั้วแอโนดเย็นอยู่เสมอ เพื่อไม่ให้ขั้วหลอมเหลว

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Diffraction of X-Ray)

การเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อรังสีหรือคลื่นปะทะสิ่งกีดขวาง แล้วคลื่นหรือรังสีนั้นแยกออกเป็นกลุ่มเนื่องจากเกิด interference รังสีเหล่านั้นอาจเกิดการรวมกัน (constructive interference) หรือหักล้างกัน (destructive interference)

ปี 1912 แบรกก์ (Bragg) ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึก พบว่า ลักษณะของผลึกประกอบด้วยชั้น หรือ ระนาบ เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความถี่เดียวตกกระทบผลึก จะถูกสะท้อนด้วยอะตอมใน lattice plane หรือ crystal plane ถ้าความแตกต่างของทางเดิน (pathdifference) ของรังสีเอกซ์ เป็นจำนวนเท่าของรังสีเอกซ์แล้ว จะเกิดการสอดแทรกของคลื่นสองขบวนให้รังสีเอกซ์ที่เข้ม ทางเรขาคณิตกล่าวได้ว่า เมื่อระยะห่างระหว่าง lattice plane เป็น d , รังสีเอกซ์

มีความยาวคลื่นเป็น λ ,มุมที่รังสีเอกซ์ทำกับ lattice plane เป็น θ แล้วจะทำให้ความแตกต่างของทางเดินรังสีเอกซ์ ที่สะท้อนจาก lattice plane มีค่าเท่ากับ $2\,d\sin\theta$ ดังภาพประกอบ 4



ภาพประกอบ 4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึก

จากเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของคลื่นจะได้รับรังสีเอกซ์ที่เข้มเมื่อ

$$n\lambda = 2\,d\sin\theta$$

โดยที่ n เป็นจำนวนเต็ม

สมการนี้เรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg 'Law)

โดยอาศัยกฎการเลี้ยวเบนของแสง นำมาประยุกต์กับรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจาก อะตอมใน lattice plane ของผลึกที่ยอมรับกันมานานแล้ว รังสีเอกซ์จึงถูกนำมาหาลักษณะ การจัดเรียงตัวของผลึก ด้วยวิธีการต่างๆ กันทำให้ได้โครงสร้างของผลึกและระยะห่างระหว่างอะตอม ซึ่งวัดได้โดยทางอ้อมจากทิศทาง และความเข้มของรังสีที่เลี้ยวเบน

ระบบเอกซ์ทอล (Xtal System)

เอกซ์ทอลเป็นโปรแกรมที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการคำนวณหาโครงสร้างของสารประกอบซึ่งใช้ได้ทั้งสารประกอบที่เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และขนาดเล็ก โดยอาศัยข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction) โปรแกรมนี้เขียนขึ้นมาครั้งแรก โดยความร่วมมือของนักวิทยาศาสตร์หลายท่านจากหลายๆสถาบัน ทั้งในประเทศออสเตรเลียและสหรัฐ-อเมริกา ในปี ค.ศ. 1983 และได้มีการปรับปรุงมาเรื่อยๆจนถึงปัจจุบัน ซึ่งการเขียนโปรแกรมนี้ใช้ preprocessor language ratmac เป็น source program และใช้ ratmac complier RFPP เป็นตัวแปร (complier) เป็นภาษาฟอร์แทรน 77 (Fortran 77) สำหรับในการหาโครงสร้างผลึกของสารต่างๆ โดยระบบเอกซ์ทอลนั้น สามารถแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอนดังนี้

1. Getting started เป็นการสร้างไฟล์ข้อมูลเลขฐานสอง (bdf)
2. Solving the structure เป็นขั้นตอนการวิเคราะห์หาโครงสร้าง
3. Refining atom parameters การประยุกต์ใช้ least squares
4. Checking geomemetry การคำนวณความยาวพันธะและมุมพันธะ
5. Finishing the analysis เป็นการเตรียมตารางข้อมูลเพื่อตีพิมพ์

ในขั้นตอนที่ 2 จะแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ วิธีตรง (direct method) ใช้สำหรับสารประกอบอินทรีย์ (organic compound) และวิธีอะตอมหนัก (heavy atom method) ใช้สำหรับสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compound)

ภาคผนวก ข

การหาร้อยละของซิลเวอร์และซัลเฟอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณของซิลเวอร์โดยเทคนิค ICP-MS และปริมาณซัลเฟอร์โดยวิธีวัดความขุ่นด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ในงานวิจัยครั้งนี้ ข้อมูลที่ได้จากการวัดเป็นความเข้มข้นของ Ag และ S ที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน ดังนั้นการคำนวณหาเปอร์เซนต์ของซิลเวอร์และซัลเฟอร์ในสารตัวอย่างจะอาศัยความสัมพันธ์ดังนี้

$$\%Ag, \%S = \frac{\left[(A-B) \times V \times 10^{-3}\right] \times 100}{1000 \times W_s}$$

เมื่อ A = ความเข้มข้นของซิลเวอร์ หรือ ซัลเฟอร์ที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน (ppm)

B = ความเข้มข้นของซิลเวอร์ หรือ ซัลเฟอร์ในสารละลายแบลงค์ (ppm)

V = ปริมาตรของตัวอย่างที่เจือจางได้หลังจากการย่อย (ml)

W_s = น้ำหนักของสารตัวอย่างเริ่มต้นในหน่วยกรัม (g)

ภาคผนวก ค

การคำนวนหาปริมาตรของผลึก

สูตรที่ในใช้ในการคำนวนหาปริมาตรของผลึก จะขึ้นอยู่กับระบบผลึก ดังนี้

ระบบผลึก	สูตรที่ใช้
Cubic	$V = a^3$
Tetragonal	$V = a^2c$
Orthorhombic	$V = abc$
Hexagonal	$V = (3a^2c)/2 = 0.886\, a^2c$
Monoclinic	$V = abc \sin \beta$
Triclinic	$V = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \,.\, \cos\beta \,.\, \cos\gamma)$

<u>หมายเหตุ</u>

V = ปริมาตรของหน่วยเซลล์

a, b, c = ความยาวด้านของหน่วยเซลล์

α, β, γ = มุมระหว่างด้านของหน่วยเซลล์

ภาคผนวก ง

ข้อมูลเกี่ยวกับระนาบภายในโมเลกุลที่ได้จากโปรแกรมเอกซ์ทอล ของสารประกอบเชิงซ้อน ทั้ง 3 ชนิด

(1) สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_6](NO_3)_2$

PLANE NUMBER 1

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
.0533	20.6568	5.3418	14.2556	.0119	.0098	.0064	.0088
.0938	.8866	. 4530	14.2556	.0019	.0004	.0005	.0088

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
Ag	DEFINING	-.0000	.0012	.9187	.5298	.6110
S1	DEFINING	.0000	.0012	1.0422	.5778	.4241
C11	DEFINING	.0000	.0044	.7972	.5961	.3557
S2	NON-DEFINING	.5043	.0050	.5426	.5602	.5914
S3	NON-DEFINING	1.8667	.0034	1.1563	.5744	.7852
N12	NON-DEFINING	-1.0560	.0056	.6633	.5620	.2911
N15	NON-DEFINING	.0748	.0057	.7150	.6472	.3601

PLANE NUMBER 2

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-1.1266	-6.6612	11.2996	2.3400	.0054	.0443	.0066	.0313
.0057	-.2859	.9582	2.3400	.0009	.0019	.000	.0313

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 2 79.562 ESD .123

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
Ag	DEFINING	-.0000	.0012	.9187	.5298	.6110
S2	DEFINING	-.0000	.0012	.5426	.5602	.5914
C21	DEFINING	.0000	.0045	.5467	.6302	.6331
S1	NON-DEFINING	-2.5707	.0021	1.0422	.5778	.4241
S3	NON-DEFINING	1.4033	.0045	1.1563	.5744	.7852
N22	NON-DEFINING	-.3177	.0053	.3847	.6652	.6095
N25	NON-DEFINING	.3299	.0068	.7026	.6581	.6943

PLANE NUMBER 3

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-1.9188	21.1659	-2.8119	7.7319	.0122	.0079	.0164	.0089
-.3434	.9084	-.2385	7.7319	.0019	.0003	.0014	.0089

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 3 48.308 ESD .091

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 3 119.351 ESD .127

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
Ag	DEFINING	-.0000	.0012	.9187	.5298	.6110
S3	DEFINING	.0000	.0012	1.1563	.5744	.7852
C31	DEFINING	-.0000	.0046	1.0071	.5748	.8894
S1	NON-DEFINING	1.3045	.0049	1.0422	.5778	.4241
S2	NON-DEFINING	1.4208	.0044	.5426	.5602	.5914
N32	NON-DEFINING	.2386	.0056	1.0559	.6034	.9866
N35	NON-DEFINING	-.2468	.0064	.8309	.5468	.8873

PLANE NUMBER 4

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-3.1911	-6.5657	10.6415	-2.6897	.0119	.0441	.0102	.0290
-.3259	-.2818	.9024	-2.6897	.0019	.0019	.0009	.0290

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
78.8888	6.2805	2

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 4 82.622 ESD .117

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 4 19.360 ESD .131

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 3 4 111.054 ESD .161

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
C11	DEFINING	.0173	.0037	.7972	.5961	.3557
C13	DEFINING	.0272	.0055	.4639	.5890	.2523
C14	DEFINING	-.0077	.0057	.5007	.6497	.2975
N12	DEFINING	-.0190	.0038	.6633	.5620	.2911
N15	DEFINING	-.0094	.0042	.7150	.6472	.3601
S1	NON-DEFINING	.0834	.0055	1.0422	.5778	.4241

PLANE NUMBER 5

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-2.9721	-6.8667	10.7356	.8412	.0132	.0543	.0111	.0413
-.2903	-.2947	.9104	.8412	.0021	.0023	.0009	.0413

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
40.3900	4.4939	2

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 5 82.882 ESD .141

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 5 17.254 ESD .141

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 3 5 112.650 ESD .178

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 4 5 2.216 ESD .171

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
C21	DEFINING	.0034	.0038	.5467	.6302	.6331
C23	DEFINING	.0362	.0075	.4263	.7211	.6610
C24	DEFINING	-.0207	.0066	.6545	.7169	.7162
N22	DEFINING	-.0093	.0041	.3847	.6652	.6095
N25	DEFINING	.0052	.0049	.7026	.6581	.6943
S2	NON-DEFINING	.0487	.0062	.5426	.5602	.5914

PLANE NUMBER 6

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-2.5245	18.4549	-4.6383	3.9117	.0135	.0314	.0256	.0387
-.4668	.7921	-.3933	3.9117	.0021	.0013	.0022	.0387

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
182.413	9.5502	2

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 6 61.300 ESD .156

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 6 127.302 ESD .153

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 3 6 13.190 ESD .131

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 4 6 115.215 ESD .178

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 5 6 117.129 ESD .193

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
C31	DEFINING	.0277	.0038	1.0071	.5748	.8894
C33	DEFINING	-.0114	.0070	.8963	.5994	1.0563
C34	DEFINING	.0436	.0061	.7347	.5623	.9848
N32	DEFINING	-.0182	.0045	1.0559	.6034	.9866
N35	DEFINING	-.0328	.0042	.8309	.5468	.8873
S3	NON-DEFINING	.1285	.0060	1.1563	.5744	.7852

Time h m s	CPU secs	Total CPU secs	Memory words
14:53:12	.02928	12.61382	3065

(2) สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(etu)_3]_2(SO_4)$

PLANE NUMBER 1

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-.0016	-.0244	34.6749	17.2832	.0050	.0405	.0003	.0325
-.0012	-.0019	1.0000	17.2832	.0019	.0031	.0000	.0325

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
S1	DEFINING	-.0000	.0194	.2144	.4481	.4988
S1'	DEFINING	.0000	.0012	.5521	.7658	.4990
S1"	DEFINING	.0000	.0012	.2343	.7863	.4990
Ag1	NON-DEFINING	.0012	.0012	.3333	.6667	.5000

PLANE NUMBER 2

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-.0625	-.0426	34.6739	17.3552	.0319	.0220	.0012	.0341
-.0074	-.0033	1.0000	17.3552	.0030	.0017	.0000	.0341

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 2 .365 ESD .215

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
S2	DEFINING	-.0000	.0219	.4621	.1537	.5015
S2'	DEFINING	.0000	.0012	.8462	.3091	.5024
S2"	DEFINING	.0000	.0012	.6909	.5370	.5024
Ag2	NON-DEFINING	.2187	.0052	.6667	.3333	.4958

PLANE NUMBER 3

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-7.6031	3.9760	28.1188	14.1757	.4065	.2178	.7827	.3893
-.4988	.3059	.8109	14.1757	.0374	.0168	.0226	.3893

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 3 35.810 ESD 2.155

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 3 35.550 ESD 2.158

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
Ag1	DEFINING	.0000	.0010	.3333	.6667	.5000
S1	DEFINING	-.0000	.0194	.2144	.4481	.4988
C11	DEFINING	.0002	.0863	.2929	.4043	.5262
N12	NON-DEFINING	.3774	.0929	.2470	.2975	.5423
N15	NON-DEFINING	-.2662	.1167	.4068	.4765	.5373

PLANE NUMBER 4

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-5.7948	7.4770	27.6471	12.3375	.2943	.3359	.7313	.4461
-.1827	.5752	.7973	12.3375	.0301	.0258	.0211	.4461

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 4 37.206 ESD 1.962

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 4 37.177 ESD 1.957

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 3 4 23.984 ESD .862

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
Ag2	DEFINING	.0000	.0010	.6667	.3333	.4958
S2	DEFINING	.0000	.0219	.4621	.1537	.5015
C21	DEFINING	-.0001	.0772	.3803	.1919	.4740
N22	NON-DEFINING	.2999	.0874	.2666	.1386	.4755
N25	NON-DEFINING	-.3451	.1024	.4263	.2816	.4470

PLANE NUMBER 5

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-6.2538	6.6375	28.4090	15.8339	.3499	.3581	.6372	.3538
-.2607	.5107	.8193	15.8339	.0349	.0276	.0184	.3538

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
1.1915	.7718	2

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 5 35.050 ESD 1.800

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 5 34.962 ESD 1.797

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 3 5 18.073 ESD 1.781

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 4 5 5.943 ESD 1.679

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
C11	DEFINING	-.0340	.0706	.2929	.4043	.5262
C13	DEFINING	.0305	.0772	.3334	.2851	.5652
C14	DEFINING	-.0442	.0742	.4454	.4023	.5599
N12	DEFINING	.0016	.0589	.2470	.2975	.5423
N15	DEFINING	.0485	.0726	.4068	.4765	.5373
S1	NON-DEFINING	-.0316	.0900	.2144	.4481	.4988

PLANE NUMBER 6

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
-4.2957	9.3578	24.0367	11.5610	.3572	.2546	.7031	.3253
.0340	.7199	.6932	11.5610	.0337	.0196	.0203	.3253

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
.5507	.5247	2

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 6 46.227 ESD 1.601

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 6 46.325 ESD 1.594

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 3 6 40.059 ESD 1.661

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 4 6 16.131 ESD 1.700

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 5 6 22.074 ESD 2.264

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
C21	DEFINING	-.0041	.0631	.3803	.1919	.4740
C23	DEFINING	-.0309	.0693	.2211	.1902	.4452
C24	DEFINING	.0315	.0718	.3343	.2956	.4269
N22	DEFINING	.0199	.0616	.2666	.1386	.4755
N25	DEFINING	-.0135	.0598	.4263	.2816	.4470
S2	NON-DEFINING	-.0525	.0816	.4621	.1537	.5015

Time h m s	CPU secs	Total CPU secs	Memory words
14:17:15	.06930	10.88923	3065

(3) สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(etu)_3Cl_{0.5}]Cl_{1.5}$

PLANE NUMBER 1

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
2.4440	.1453	14.4541	9.7602	.0197	.0534	.0026	.0351
.1533	.0089	.9881	9.7602	.0012	.0033	.0002	.0351

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
321.928	10.3590	3

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
S1	DEFINING	-.0010	.0015	.9191	.7360	.5124
C11	DEFINING	.0059	.0053	1.0238	.7576	.4949
N12	DEFINING	-.0238	.0075	1.0539	.8337	.4870
C13	DEFINING	.0792	.0091	1.1458	.8343	.4786
C14	DEFINING	-.1124	.0085	1.1656	.7433	.4629
N15	DEFINING	.0532	.0069	1.0863	.7030	.4882

PLANE NUMBER 2

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
15.6072	.0802	2.9878	14.4517	.0035	.0613	.0158	.0292
.9789	.0049	.2043	14.4517	.0002	.0038	.0011	.0292

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
92.7610	5.5606	3

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 2 69.394 ESD .095

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
S2	DEFINING	.0007	.0013	.8049	.4954	.6194
C21	DEFINING	.0011	.0048	.7827	.5028	.7354
N22	DEFINING	-.0060	.0090	.7721	.4395	.7901
C23	DEFINING	-.0177	.0084	.7533	.4647	.8838
C24	DEFINING	.0538	.0082	.7584	.5579	.8781
N25	DEFINING	-.0535	.0081	.7703	.5716	.7799

PLANE NUMBER 3

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
6.5098	-.9985	13.3226	15.8145	.0277	.0106	.0115	.0207
.4083	-.0613	.9108	15.8145	.0017	.0006	.0008	.0207

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
2840.20	30.7690	3

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 3 15.840 ESD .147

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 3 54.167 ESD .129

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
S3	DEFINING	.0557	.0033	1.0000	.6318	.7500
C31	DEFINING	-.0501	.0089	1.0000	.7378	.7500
N32	DEFINING	-.1719	.0078	.9365	.7842	.7753
C33	DEFINING	-.3824	.0098	.9532	.8700	.7578
N32'	DEFINING	-.0197	.0012	1.0636	.7842	.7247
C33'	DEFINING	.0195	.0012	1.0468	.8700	.7422

PLANE NUMBER 4

EQUATION OF PLANE AS AX+BY+CZ=D, XYZ IN FRACTIONAL AND ORTHOGONAL UNITS

A	B	C	D	ESDA	ESDB	ESDC	ESDD
4.3680	-.2044	14.0667	7.7371	.0272	.0098	.0072	.0253
.2740	-.0125	.9617	7.7371	.0017	.0006	.0005	.0253

<CHI**2>	<GOODNESS OF FIT>	<N-3>
184.991	7.8526	3

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 1 4 7.190 ESD .135

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 2 4 62.319 ESD .120

ANGLE BETWEEN PLANES/LINES 3 4 8.700 ESD .146

ATOM		DIST(A)	ESDD	X	Y	Z
S4	DEFINING	.0111	.0028	1.0000	.6660	.2500
C41	DEFINING	-.0104	.0079	1.0000	.7714	.2500
N42	DEFINING	-.0336	.0073	.9346	.8187	.2693
C43	DEFINING	-.0809	.0081	.9536	.9063	.2613
N42'	DEFINING	-.0058	.0012	1.0654	.8187	.2307
C43'	DEFINING	.0057	.0012	1.0464	.9063	.2387

Time h m s	CPU secs	Total CPU secs	Memory words
05:56:57	.05075	23.18390	3065

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาววรรณี รัตฉวี

วัน เดือน ปีเกิด 7 มกราคม 2514

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (ศึกษาศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2536

ตำแหน่งและสถานที่ทำงาน

อาจารย์ 1 โรงเรียนสทิงพระวิทยา จังหวัดสงขลา