โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I)กับไธโอออะเซทาไมด์และไตรฟีนิลฟอสฟีน

Crystal Structures of Silver(I) Complexes with Thioacetamide and Triphenylphosphine

ฮุสนา พัฒนสกุลลอย

Husna Pattanasagulloy

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีศึกษา

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemical Studies

Prince of Songkla University

2553

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I)กับไธโออะเซทาไมด์และไตรฟีนิลฟอสฟีน

ผู้เขียน นางสุสนา พัฒนสกุลลอย

สาขาวิชา เคมีศึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชวง ภควัตชัย)

คณะกรรมการสอบ

…….....…..……..ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรวรรณ ศิริโชติ)

…….....…….....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชวง ภควัตชัย)

…….....…..…….....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.หิริหัทยา เพชรมั่ง)

…….....…….....กรรมการ
(ดร.เสาวนิต ทรายทอง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา

…….....…….....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) กับไธโออะเซทาไมด์และไตรฟีนิลฟอสฟีน
ผู้เขียน	นางสุสนา พัฒนสกุลลอย
สาขาวิชา	เคมีศึกษา
ปีการศึกษา	2552

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I)เฮไลด์ (AgX; X= Cl, Br, I) กับลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน(PPh_3) และลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์(TAA) ได้สารประกอบเชิงซ้อน 3 สาร ได้แก่ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$(1), $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$(2) และ $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$(3) โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่าสารประกอบเชิงซ้อน (1) และ (2) มีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน ตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก มีหมู่ปริภูมิแบบ $P\bar{1}$ มีเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 11.9140(5), b = 13.2068(6), c = 13.5971(6) Å, α = 84.854(1), β = 67.333(1), γ = 65.517(1)°, □= 2, a = 11.9203(6) , b = 13.4552(6) , c = 13.5651(6) Å, α = 83.9690(10), β = 67.9220(10), γ = 63.9750(10)°, □= 2 ตามลำดับ และสารประกอบเชิงซ้อน (3) ตกผลึกอยู่ในระบบโมโนคลินิก มีหมู่ปริภูมิแบบ Cc มีเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 18.5869(7) Å, b = 19.5999(7) Å, c = 23.4557(6) Å, α = 90°, β = 101.128(1)°, γ = 90°, □ = 4 สารประกอบเชิงซ้อน (1), (2) และโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ ของสารประกอบเชิงซ้อน (3) มีรูปทรงเรขาคณิตรอบอะตอมซิลเวอร์แบบทรงสี่หน้าบิดเบี้ยว ซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะกับฟอสฟอรัสสองอะตอม จากลิแกนด์ PPh_3 สองโมเลกุล ซัลเฟอร์หนึ่งอะตอม จากลิแกนด์ TAA หนึ่งโมเลกุล และอะตอมของเฮไลด์อีกหนึ่งอะตอม ส่วนโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_3Cl]$ ของสารประกอบเชิงซ้อน (3) มีรูปทรงเรขาคณิตแบบทรงสี่หน้าบิดเบี้ยวเกิดจากการสร้างพันธะกับฟอสฟอรัสสามอะตอม จากลิแกนด์ PPh_3 สามโมเลกุล และอะตอมของคลอไรด์อีกหนึ่งอะตอม นอกจากนี้ได้ศึกษาลักษณะทางเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนทุกตัวโดยเทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

Thesis Title	Crystal Structures of Silver(I) Complexes with Thioacetamide and Triphenylphosphine
Author	Mrs. Husna Pattanasagulloy
Major Program	Chemical Studies
Academic Year	2009

ABSTRACT

The crystal structures of three silver(I) halide (AgX; X= Cl, Br) complexes containing thioacetamide (TAA) and triphenylphosphine (PPh_3) as ligand are described. $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$(1), $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$(2) and $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$(3) have been studied by single crystal X-ray diffraction methods. Complexes (1) and (2) are isomorphous and crystallize in triclinic system, space group $P\bar{1}$ with cell parameters a = 11.9140(5), b = 13.20□8(□), c = 13.5971(□) Å, α = 84.854(1), β = □7.333(1), γ = □5.517(1)°, Z = 2 and a = 11.9203(□), b = 13.4552(□), c = 13.5□51(□) Å, α = 83.9□90(10), β = □7.9220(10), γ = □3.9750(10)°, Z = 2 respectively. Complex (3) crystallizes in monoclenic system, space group *Cc* with cell parameters a = 18.58□9(7), b = 19.5999(7), c = 23.4557(□) Å, α = 90, β = 101.128(1), γ = 90°, Z = 4.The geometry of silver atom in complexes (1), (2) and $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ molecule in (3) is distorted tetrahedral coordinated to two phosphorus atoms from two triphenylphosphine molecules, one sulfur atom of thioacetamide molecule and one halogen atom while $[Ag(PPh_3)_3Cl]$ in complex (3) is distorted tetrahedral coordinated to three phosphorus atoms from three triphenylphosphine molecules and one chloride atom. In addition, all complexes have been characterized by elemental analysis, X-ray fluorescence spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy and Fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เชวง ภควัตชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ชี้แนะแนวทางในการศึกษาค้นคว้า ตรวจแก้ไข ข้อบกพร่องต่าง ๆ จนลุล่วงไปได้ด้วยดี และให้คำปรึกษาที่เป็นประโยชน์ที่ดีเสมอมา

ผู้เขียนขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ศิริโชติ ดร.เสาวนิต ทรายทอง และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.หิริหัทยา เพชรมั่ง ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบและตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ผู้เขียนขอขอบคุณ ดร.เสาวนิต ทรายทอง ผู้ซึ่งให้คำปรึกษาที่เป็นประโยชน์ในการศึกษาค้นคว้าและให้ความช่วยเหลือในการหาโครงสร้างของสารประกอบโดยใช้โปรแกรม SHELXTL NT version 6.12 และขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัย

ผู้เขียนขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำวิจัยและให้โอกาสใช้เครื่องมือในการทำวิจัย ตลอดจนบุคลากรภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ช่วยอำนวยความสะดวกในเรื่องการประสานงานต่าง ๆ

ผู้เขียนขอขอบคุณทุกๆ คนในครอบครัว เพื่อน ๆ ที่ให้กำลังใจและให้คำปรึกษาที่ดีตลอดระยะเวลาที่ทำการวิจัย

ฮุสนา พัฒนสกุลลอย

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(8)
รายการรูป	(9)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(13)
1. บทนำ	1
1.1 การตรวจเอกสาร	3
1.2 วัตถุประสงค์	19
2. วัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง	20
2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	20
2.2 สารเคมี	20
2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	21
2.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและการละลายของสารประกอบเชิงซ้อน	22
2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน	22
2.6 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR	22
2.7 การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF	22
2.8 การศึกษา ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR	23
2.9 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว	23
3. ผลการทดลอง	31
3.1 ผลการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	31
3.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน	31
3.3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน	32
3.5 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR	33
3.4 ผลการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF	39
3.6 ผลการศึกษา ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR	46
3.7 ผลการศึกษาโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว	56

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4. วิจารณ์ผลการทดลอง	72
4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	72
4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน	72
4.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR	72
4.4 การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF	76
4.5 การศึกษา ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR	77
4.6 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว	78
5. สรุปผลการทดลอง	82
บรรณนานุกรม	84
ภาคผนวก ข้อมูลผลึก	89
ประวัติผู้เขียน	115

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันสเตตและการจัดตัวของซิลเวอร์ในสารประกอบต่าง ๆ	2
3.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน	31
3.2 สมบัติทางกายภาพของลิแกนด์ และสารประกอบเชิงซ้อน	32
3.3 ผลการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง	32
3.4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน	33
3.5 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	56
3.6 ความยาวพันธะในโมเลกุล$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	57
3.7 มุมพันธะของโมเลกุล$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	57
3.8 พันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	58
3.9 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	61
3.10 ความยาวพันธะในโมเลกุล$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	62
3.11 มุมพันธะของโมเลกุล$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	62
3.12 พันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	63
3.13 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	66
3.14 ความยาวพันธะของ $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	67
3.15 มุมพันธะของสารประกอบเชิงซ้อน$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	68
3.16 พันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	68
4.1 แถบการดูดกลืนที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อนและลิแกนด์ในกลุ่มไธโอเอไมด์	73
4.2 แถบการดูดกลืนที่สำคัญในลิแกนด์ TAA อิสระและสารประกอบเชิงซ้อน	74
4.3 แถบการดูดกลืนที่สำคัญในลิแกนด์ PPh_3 อิสระและสารประกอบ	75
4.4 แถบพลังงานของธาตุที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อน	76
4.5 ค่า chemical shift ของ–(NH_2) และ C=S	78
4.6 ความยาวพันธะและมุมพันธะรอบอะตอมของซิลเวอร์	80
4.7 อันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน	81

รายการรูป

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของไธโออะเซทาไมด์ (TAA)	2
1.2 โครงสร้างของไตรฟีนิลฟอสฟีน (PPh_3)	3
1.3 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_4]^+$	4
1.4 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_2(pytH)_2]\cdot NO_3$	4
1.5 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_2(pymtH)]\cdot NO$	5
1.6 โครงสร้างของ $[Ag_2(pz)_2(PPh_3)_2]$	5
1.7 โครงสร้างของ $[Ag_2(pz)_2(PPh_3)_3]$	6
1.8 โครงสร้างของ $[Ag_2(1, 2, 3\text{-}L)(PPh_3)_2]_n$	6
1.9 โครงสร้างของ $[Ag_2(1, 2, 4\text{-}L)(PPh_3)_2]_n$	7
1.10 โครงสร้างของ $[Ag_2(Htsa)(PPh_3)_3]$	7
1.11 โครงสร้างของ $[Ag_2(tetz)(PPh_3)_2]_n$	8
1.12 โครงสร้างของ $[(PPh_3)_2Ag(I)(SO_3CF_3)]$	9
1.13 โครงสร้างของ $[\{Ph_3PAg\}_2(\mu\text{-}bpy)]ClO_4$	9
1.14 โครงสร้างของ $[\{Ph_3PAg\}_2(\mu\text{-}bpy)]_n$	10
1.15 โครงสร้างของ $[\{Ph_3PAg(NO_3)\}_2(\mu\text{-}bpy)]_n$	10
1.16 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)(pymtH)Br]_2$	11
1.17 โครงสร้างของ $[Ag(tmhd)(PPh_3)]$	12
1.18 โครงสร้างของ$[Ag(S\text{-}tmhd)(PPh_3)]$	12
1.19 โครงสร้างของ $[Ag_3(\mu\text{-}bim)_3(PPh_3)_5]$	13
1.20 โครงสร้างของ$[Ag_2(im)_2(PPh_3)_3]_n$	13
1.21 โครงสร้างของ$[Ag(im)(PPh_3)_2]_n$	14
1.22 โครงสร้างของ$[Ag(TAMTTO)(PPh_3)_2]NO_3$	14
1.23 โครงสร้างของ $[Ag(FAMTTO)(PPh_3)_2]NO_3$	15
1.24 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_2(NMP)]$	15
1.25 โครงสร้างของ$[Ag_2(O_2CCH{=}C(CH_3)_2(PPh_3)_2]$	16

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
1.26 โครงสร้างของ $[Ag(L1)(PPh_3)_2]$	17
1.27 โครงสร้างของ$[Ag(L2)(PPh_3)_3]$	17
1.28 โครงสร้างของ$[Ag_2(L3)(PPh_3)_4(H_2O)].1.5CH_3CN.0.5H_2O$	18
1.29 โครงสร้างของ$[Ag_4(L3)(PPh_3)_{10}].8H_2O$	18
2.1 แผนผังขั้นตอนในการศึกษาโครงสร้างผลึก	24
2.2 การเม้าท์ผลึก	25
2.3 แสดงการติดตั้งผลึกบนหัวโกนิโอมิเตอร์	26
2.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ รุ่น SMART APEX	28
2.5 แกนหมุนของเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์	29
2.6 แผนผังการหาโครงสร้างโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ SHELXTL NT version 6.12	30
3.1 FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์	34
3.2 FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน	35
3.3 FT-IR สเปกตรัมของในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	36
3.4 FT-IR สเปกตรัมของในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	37
3.5 FT-IR สเปกตรัมของในสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	38
3.6 XRF สเปกตรัมของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	39
3.7 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์, ฟอสฟอรัสและ คลอรีนในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	40
3.8 XRF สเปกตรัมของของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	41
3.9 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์และฟอสฟอรัสในสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	42
3.10 XRF สเปกตรัมของโบรมีนในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	43

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.11 XRF สเปกตรัมของของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน {[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$][$Ag(PPh_3)_3Cl$]}·0.5CH_3OH	44
3.12 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์, ฟอสฟอรัสและ คลอรีนในสารประกอบเชิงซ้อน {[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$][$Ag(PPh_3)_3Cl$]}·0.5CH_3OH	45
3.13 ^{1}H NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ใน DMSO-d_6	46
3.14 ^{1}H NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนใน DMSO-d_6	47
3.15 ^{1}H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$] ใน $CDCl_3$	48
3.16 ^{1}H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$] ใน $CDCl_3$	49
3.17 ^{1}H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน {[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$][$Ag(PPh_3)_3Cl$]}·CH_3OHใน $CDCl_3$	50
3.18 ^{13}C NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ใน DMSO-d_6	51
3.19 ^{13}C NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนใน DMSO-d_6	52
3.20 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$] ใน $CDCl_3$	53
3.21 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$] ใน $CDCl_3$	54
3.22 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน {[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$][$Ag(PPh_3)_3Cl$]}·0.5CH_3OHใน $CDCl_3$	55
3.23 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TTA)Cl$]	58
3.24 อันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน [$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$]	59
3.25 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$] ในหน่วยเซลล์ พล็อตตามแกน *a*	59
3.26 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$] ในหน่วยเซลล์ พล็อตตามแกน *b*	60
3.27 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$] ในหน่วยเซลล์ พล็อตตามแกน *c*	60

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.28 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	63
3.29 อันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนที่ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	64
3.30 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ ในหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *a*	64
3.31 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ ในหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *b*	65
3.32 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ ในหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *c*	65
3.33 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot CH_3OH$	69
3.34 อันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	70
3.35 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ในหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *a*	70
3.36 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ในหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *b*	71
3.37 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ในหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *c*	71

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

K	=	เคลวิน
kJ	=	กิโลจูล (kilo joule)
mg	=	มิลลิกรัม
keV	=	kilo electron volt
mmol	=	มิลลิโมล
PPh_3	=	triphenylphosphine
TAA	=	thioacetamide
pytH	=	pyridine-2-thione
pymtH	=	pyrimidine-2-thione
Hpz	=	pyrazole
tetz	=	tetrazole
bpy	=	4, 4′-bipyridine
pymtH	=	pyrimidine-2-thione
tmhdH	=	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione
S-tmhdH	=	5, mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-one
TAMTTO	=	6-methyl-4-[thiophene-2-yl-methylene-amino]-3-thioxo-[1,2,4]-triazin-3,4-dihydro(2H)-5-one
DMSO-d_6	=	hexadeutero-dimethyl sulphoxide
$CDCl_3$	=	Deuterium Chloroform

บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

โดยทั่วไปสารประกอบโคออร์ดิเนชัน(coordination compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) จะประกอบด้วยอะตอมหรือไอออนของโลหะอยู่กลางโมเลกุล เรียกว่า โลหะศูนย์กลาง (central metal) ซึ่งโลหะส่วนใหญ่เป็นโลหะทรานซิชัน (transition metal) ทั้งนี้เนื่องจากโลหะทรานซิชันมีออร์บิทัล (orbital) ที่ว่างอยู่ จึงสามารถเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับกลุ่มของไอออนหรือโมเลกุลต่างๆได้ดี โดยไอออนหรือโมเลกุลที่ล้อมรอบอยู่เรียกว่า ลิแกนด์ (ligand) ซึ่งจะต้องมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) อย่างน้อยที่สุด 1 คู่ เพื่อที่จะนำมาสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ร่วมกับโลหะศูนย์กลาง (ฑวัต ชีวะเกตุ, 2546) ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเกลือของซิลเวอร์(I) ซึ่งมีแอนไอออนเป็นคลอไรด์ โบรไมด์ และไอโอไดด์ กับลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน (triphenylphosphine) และไธโออะเซทาไมด์ (thioacetamide)

ซิลเวอร์ (Ag) หรือเงิน เป็นธาตุตัวที่สองของหมู่ IB หรือหมู่ 11 เป็นโลหะทรานซิชันแถวที่สอง มีเลขอะตอม (atomic number) เท่ากับ 47 มีการจัดโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น [Kr] $4d^{10}$ $5s^{1}$ ถึงแม้ว่าซิลเวอร์มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ใน ns^{1} คล้ายกับโลหะอัลคาไลน์ แต่มีสมบัติที่แตกต่างกันมากเช่น มีค่า effective nuclear charge และค่าพลังงานไอออไนซ์เซชันสูงกว่ามาก เลขออกซิเดชันของซิลเวอร์ คือ +1, +2 และ +3 แต่ที่พบมากที่สุดคือ +1 ซึ่งในธรรมชาติส่วนใหญ่จะพบซิลเวอร์อยู่ในรูปของสารประกอบ เช่น argentite (Ag_2S), horn silver (AgCl) และ pyrargyrite (Ag_3SbS_3) นอกจากนี้ ยังมีสารประกอบซิลเวอร์อีกหลายชนิดที่มีสภาวะออกซิเดชัน (oxidation state), เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) และรูปทรงเรขาคณิต (geometry) ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตาราง 1.1

ซิลเวอร์(I) จัดเป็น soft acid จึงเกิดโคออร์ดิเนชันกับ soft base ligand ได้ดี ตัวอย่างเช่น ลิแกนด์ที่มีอะตอมซัลเฟอร์(S) ฟอสฟอรัส(P) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) กับลิแกนด์เหล่านี้จัดเป็นสารประกอบที่น่าสนใจทั้งทางด้านรูปร่างและรูปทรงเรขาคณิต โดยมีรูปร่างแบบโมโนเมอร์(monomers) โอลิโกเมอร์ (oligomers) และโพลิเมอร์ (polymers) (Wu, *et al*., 2003) จากการศึกษาโครงสร้างสารประกอบ

เชิงซ้อนของซิลเวอร์(I) พบว่าการจัดตัวของอะตอมซิลเวอร์(I) มีหลายแบบแต่ที่พบมากมี 2 แบบ คือทรงสี่หน้า (tetrahedral) และสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal) A

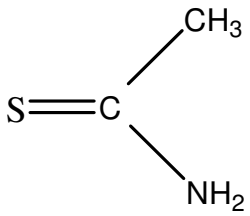
ตาราง 1.1 แสดงออกซิเดชันสเตตและการจัดตัวของซิลเวอร์ในสารประกอบต่างๆ

Oxidation state	Coordination number	Geometry	Examples
Ag^{I}, d^{10}	2[a]	Linear	$[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, AgSCN
	3	Trigonal	$[Ag(PCy_2Ph)_3]BF_4$
	4[a]	Tetrahedral	$[Ag(SCN)_4]^{3-}$,$[AgI(PR_3)]_4$, $[Ag(py)_4]^+$, $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$
	5	Distorted pentagonal plane	$[Ag(L)]^{+}$ [b]
	5	Pentagonal pyramidal	$[Ag(L)]_2^{2+}$ [b]
	6	Octahedral	AgF, AgCl, AgBr (NaCl structure)
Ag^{II}, d^9	4	Planar	$[Ag(py)_4]$
	6	Distorted Octahedral	$Ag(2,6\text{-pyridinedicarboxylate})_2.H_2O$
Ag^{III}, d^8	4	Planar	AgF^-_4, $[Ag(ebbg)_2]^{3+}$ [c]
	6	Octahedral	$[Ag(IO_6)_2]^{7-}$, Cs_2KAgF_6

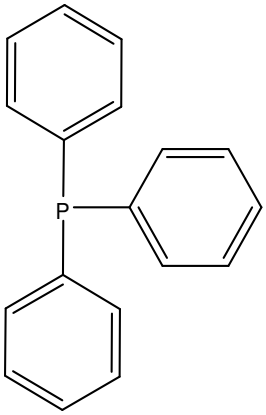
[a]Most common states [b]L is an N_5 macrocycle [c]$ebbg_2$ = ethylenebis(biguanide)

ที่มา : Cotton and Wilkinson, 1998 : 940

ไธโออะเซทาไมด์ (thioacetamide) และไตรฟีนิลฟอสฟีน (triphenylphosphine) จัดเป็น soft donor ligand ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 1.1 และ 1.2 ตามลำดับ



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของไธโออะเซทาไมด์ (TAA)



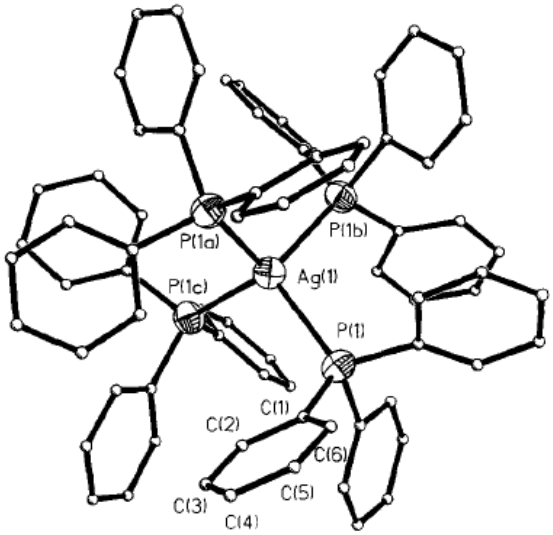
รูปที่ 1.2 โครงสร้างของไตรฟีนิลฟอสฟีน (PPh_3)

จากรูปที่ 1.1 และ 1.2 จะเห็นได้ว่าลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์และไตรฟีนีลฟอสฟีนมีทั้งอะตอมซัลเฟอร์(S) ไนโตรเจน(N) และฟอสฟอรัส(P) ที่สามารถเกิดพันธะกับโลหะซิลเวอร์ได้ จึงเป็นลิแกนด์ที่น่าสนใจ

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการสังเคราะห์ ศึกษาโครงสร้าง และศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I)เฮไลด์ (AgX ; X = Cl, Br) กับลิแกนด์ประเภทซับสติติวเตดไธโอยูเรีย คือ ไธโออะเซทาไมด์ และ ลิแกนด์ฟอสฟีน คือ ไตรฟีนีลฟอสฟีน ในลักษณะลิแกนด์ผสม (mixed ligand) กับโลหะซิลเวอร์(I) และได้ศึกษาโครงสร้างผลึกของคอบเปอร์(I)โบรไมด์ (CuBr) กับลิแกนด์ทั้งสองซึ่งเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[M(PPh_3)_2(TAA)X]$ โดยที่ M = Ag(I), Cu(I) และ X = Cl, Br

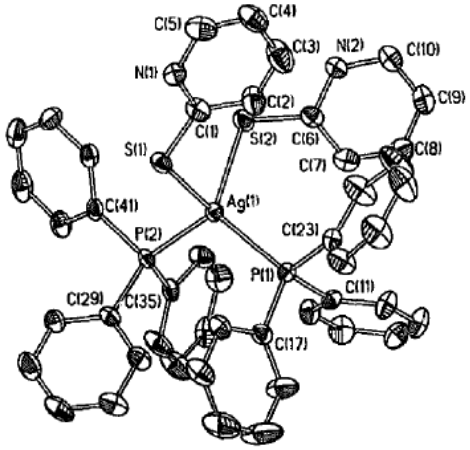
การตรวจเอกสาร

ในปี 1996 Long และคณะ (Long *et al*., 1996) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $Ag(PPh_3)_2NO_3$ กับ ลิแกนด์ ($K_4Mo(CN)_8$) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนมีสูตรทั่วไปคือ $[Ag(PPh_3)_4]_2Mo_6O_{19}\cdot 3CH_2Cl_2$ และศึกษาลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ ตกผลึกอยู่ในระบบ cubic หมู่ปริภูมิ $Fm3m$, a = 24.500(3) Å และ Z = 4 โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 1.3



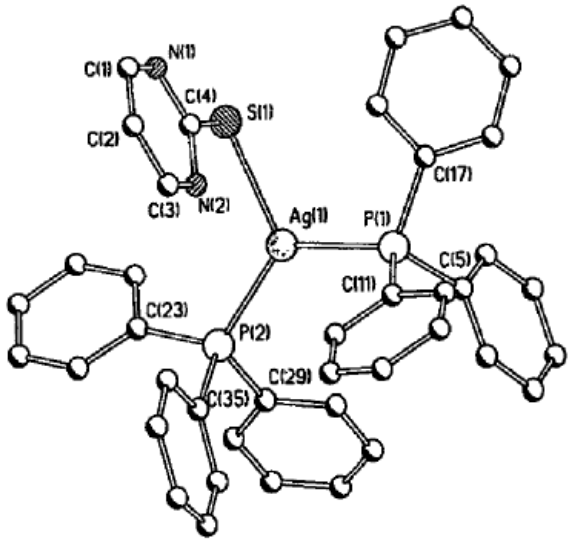
รูปที่ 1.3 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_4]^+$

ในปี 1997 Aslanidis และคณะ (Aslanidis *et al*., 1997) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์(I) ไนเตรต กับลิแกนด์ heterocyclic thiones (pytH = pyridine-2-thione, pymtH = pyrimidine-2-thione) และ triphenylphosphine พบว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(pytH)_2]NO_3$(1) และ $[Ag(PPh_3)_2(pymtH)_2]NO_3$(2) ศึกษาลักษณะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน(1) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P2_1/c$, a = 12.588(3), b = 18.234(1), c = 18.527(5) Å, β = 96.29(2)° และ Z = 4 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.4



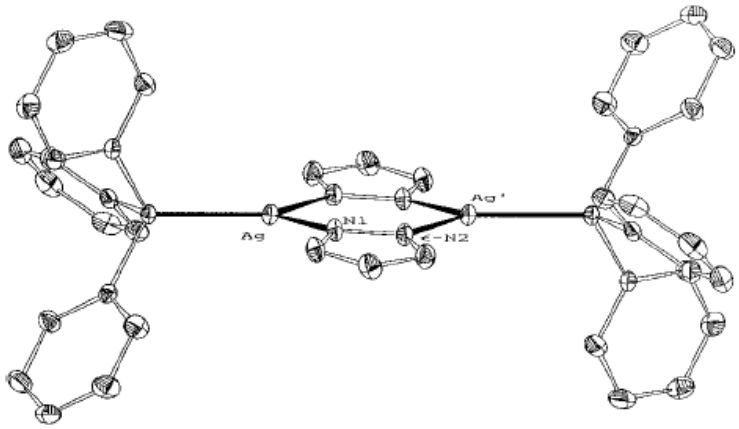
รูปที่ 1.4 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_2(pytH)_2]NO_3$

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ a = 10.084(2), b = 13.508(3), c = 14.326(3) Å, α = 77.43(2), β = 78.77(2), γ = 79.14(2)° , Z = 2, โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.5



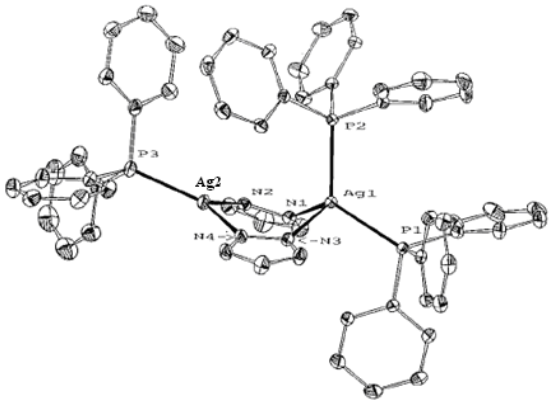
รูปที่ 1.5 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_2(pymtH)_2]NO_3$

ในปี 1997 Attilio และคณะ (Attilio *et al*., 1997) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง ซิลเวอร์(I) ไพราโซเลต กับ triphenylphosphine เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนไดนิวเคลียร์ $[Ag_2(pz)_2(PPh_3)_2]$ (1) และ $[Ag_2(pz)_2(PPh_3)_3]$ (2) (Hpz = pyrazole) ทำการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี ^{31}P NMR และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน(1) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 9.567(2), b = 11.440(2), c = 10.073(2) Å, α = 93.59(4), β = 101.32(4), γ = 90.10(4)° , Z = 4, R = 0.0662 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.6



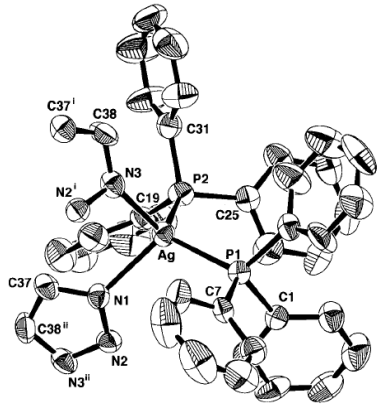
รูปที่ 1.6 โครงสร้างของ $[Ag_2(pz)_2(PPh_3)_2]$

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 9.752(2), b = 14.136(2), c = 20.450(2) Å, α = 101.84(1), β = 99.83(2), γ = 100.68(2)°, Z = 2, R = 0.0225 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.7



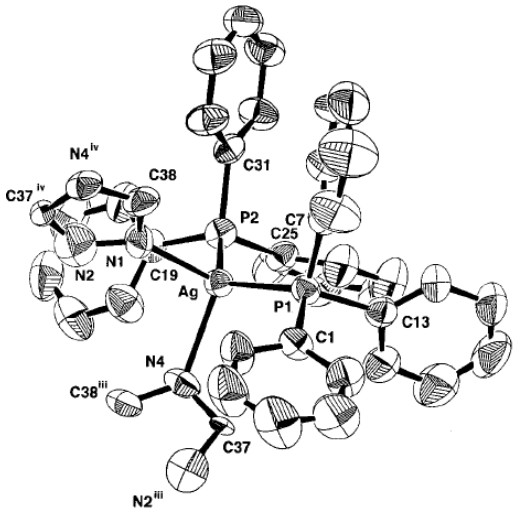
รูปที่ 1.7โครงสร้างของ $[Ag_2(pz)_2(PPh_3)_3]$

ในปี 1998 Nomiya และคณะ (Nomiya *et al*., 1998) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโพลิเมอร์ $[Ag(1, 2, 3\text{-}L(PPh_3)_2]_n$ (1) และ $[Ag(1, 2, 4\text{-}L(PPh_3)_2]_n$ (2)(HL = triazole) จากปฏิกริยาระหว่าง$[Ag(1, 2, 3\text{-}L)]_n$ กับ triphenylphosphine และ $[Ag(1, 2, 4\text{-}L)]_n$ กับ triphenylphosphine ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี TG/DTA, FT-IR, NMR และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน(1) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ Cc, a = 23,792 (4), b = 15.651(6), c = 9.119(5) Å, β = 100.06(3)°, Z = 4, R = 0.052 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.8



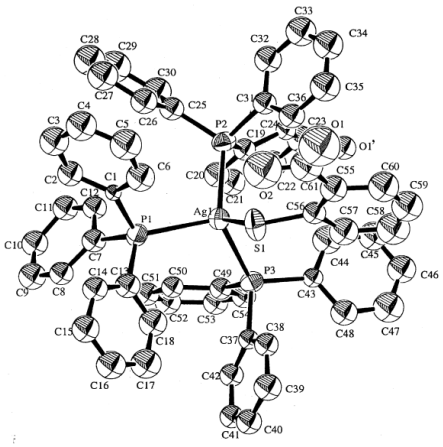
รูปที่ 1.8 โครงสร้างของ $[Ag(1, 2, 3\text{-}L(PPh_3)_2]_n$

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P2_1/n$, a = 14.59(5), b = 9.526(6), c = 24.617(3) Å, β = 93.01(2)° , Z = 4, R = 0.055 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.9



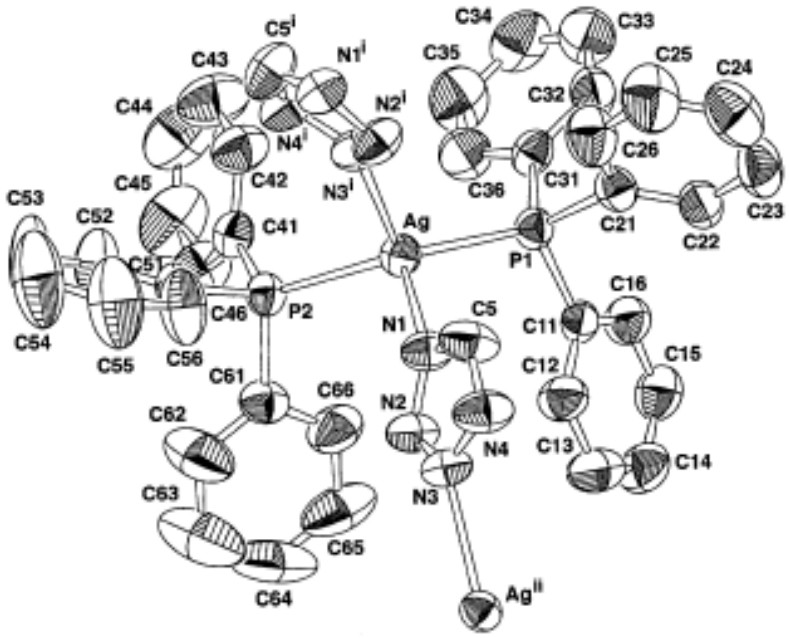
รูปที่ 1.9 โครงสร้างของ $[Ag(1, 2, 4\text{-}L(PPh_3)_2]_n$

ในปี 1998 Nomiya และคณะ (Nomiya *et al*., 1998) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(Htsa)(PPh_3)_3]$ (H_2tsa = *o*-$HS(C_6H_4)CO_2H$) จากปฏิกริยาระหว่าง $[AgCl(PPh_3)_2]_2$ กับ H_2tsa ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี TG/DTA, FT-IR, NMR และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(Htsa)(PPh_3)_3]$ ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P2_1/n$, a = 10.74(1), b = 24.993(3), c = 19.864(3) Å, β = 105.30(4), Z = 4, R = 0.086 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.10



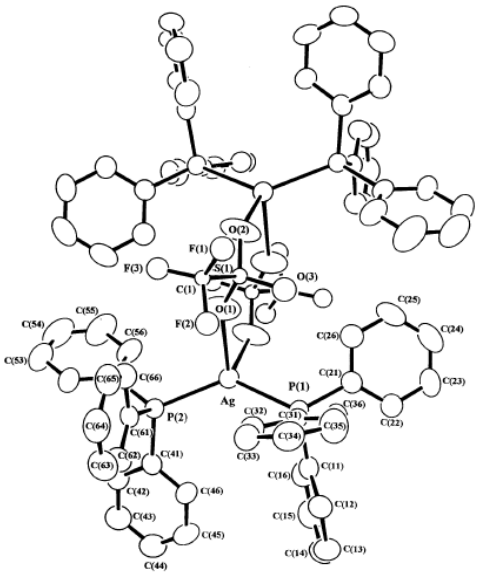
รูปที่ 1.10 โครงสร้างของ $[Ag(Htsa)(PPh_3)_3]$

ในปี 2000 Nomiya และคณะ (Nomiya *et al*., 2000) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I) ไนเตรต กับลิแกนด์ผสมของ tetrazole กับ triphenylphosphine เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(tetz)(PPh_3)_2]_n$ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี TG/DTA, NMR และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(tetz)(PPh_3)_2]_n$ ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P2_1/n$, a = 14.587(2), b = 9.471(3), c = 24.653(2) Å, β = 92.104(9)°, Z = 4, R = 0.044 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.11



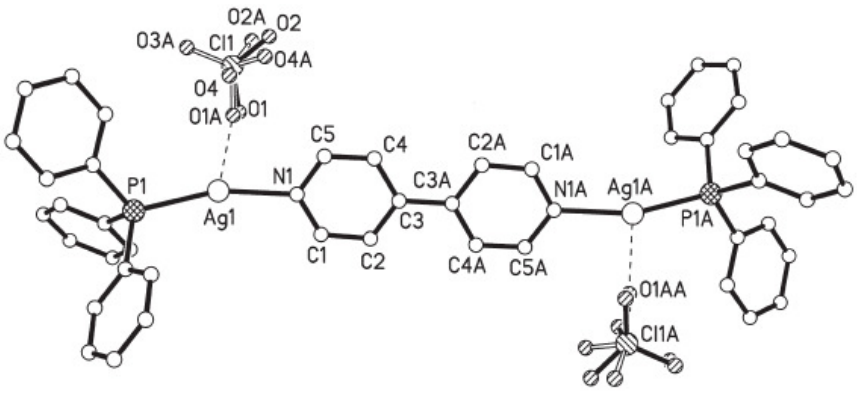
รูปที่ 1.11 โครงสร้างของ $[Ag(tetz)(PPh_3)_2]_n$

ในปี 2000 Lettko และคณะ (Lettko *et al*., 2000) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[(PPh_3)_2Ag(I)(SO_3CF_3)]$ จากปฏิกริยาระหว่าง $[Ag(I)(SO_3CF_3)]$ กับ triphenylphosphine ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี ^{31}P NMR และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 12.368(5), b = 12.707(7), c = 13.309(3) Å, α = 71.93(3), β = 62.57(3), γ = 70.59(4)°, Z = 1, R = 0.05 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.12



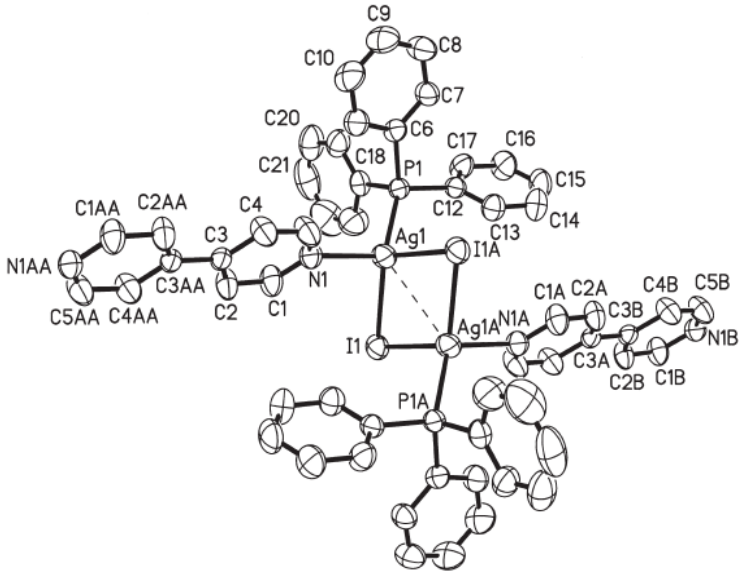
รูปที่ 1.12 โครงสร้างของ $[(PPh_3)_2Ag(I)(SO_3CF_3)]$

ในปี 2000 Sampanthar และคณะ (Sampanthar *et al.*, 2000) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\{Ph_3PAg\}_2(\mu\text{-bpy})]ClO_4$(1), $[\{Ph_3PAg\}_2(\mu\text{-bpy})]_n$(2) และ $[\{Ph_3PAg(NO_3)\}_2(\mu\text{-bpy})]_n$(3) โดยสังเคราะห์จาก AgX (AgX = ClO_4^-, I^-, NO_3^-) กับลิแกนด์ 4, 4′-bipyridine (bpy) และ triphenylphosphine ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน (1) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูม $P2_1/c$, a = 12.1423(2), b = 9.9180(1), c = 18.9714(2) Å , β = 100.713(1), Z = 2, R = 0.0904 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.13



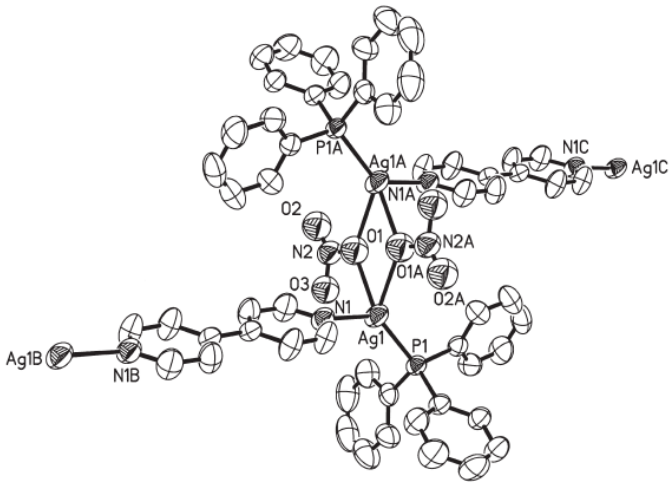
รูปที่ 1.13 โครงสร้างของ $[\{Ph_3PAg\}_2(\mu\text{-bpy})]ClO_4$

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูม $P\bar{1}$, a = 9.2630(2), b = 9.7394(1), c = 13.2724(2) Å, α = 104.76(1), β = 108.86(1), γ = 93.092(4)°, Z = 1, R = 0.0431 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.14



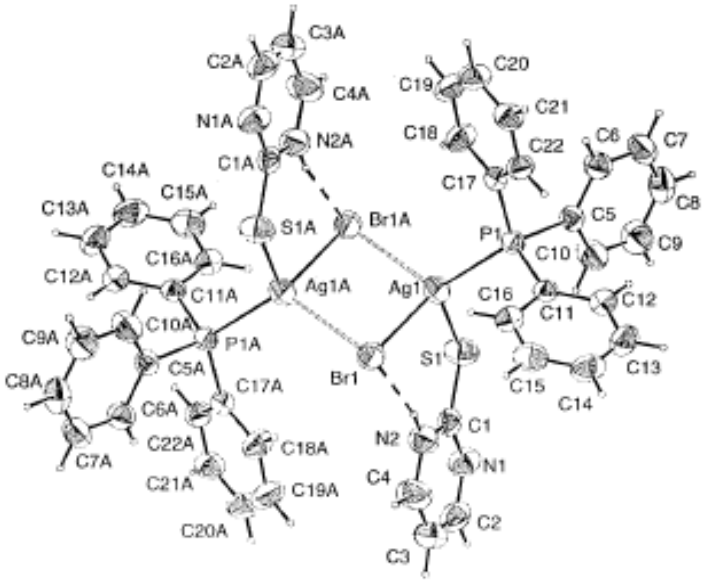
รูปที่ 1.14 โครงสร้างของ $[\{Ph_3PAg\}_2(\mu\text{-bpy})]_n$

สารประกอบเชิงซ้อน(3) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูม $P\bar{1}$, a = 9.2402(3), b = 10.1426(3), c = 12.6894(4) Å, α = 75.462(1), β = 75.020(1), γ = 83.260(1)°, Z = 1, R = 0.0571 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.15



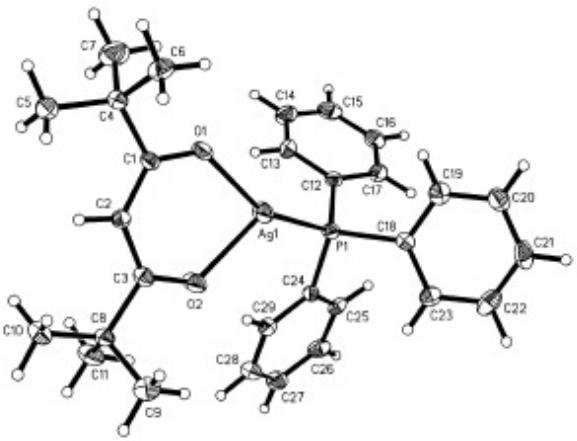
รูปที่ 1.15 โครงสร้างของ $[\{Ph_3PAg(NO_3)\}_2(\mu\text{-bpy})]_n$

ในปี 2000 Cox และคณะ (Cox *et al*., 2000) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน Ag(I)Br กับลิแกนด์ pyrimidine-2-thione (pymtH) และ triphenylphosphine เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)(pymtH)Br]_2$ ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $C2/c$, a = 27.284(3), b = 9.219(2), c = 18.465(2) Å, β = 108.44(2)°, Z = 4, R = 0.033 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.16



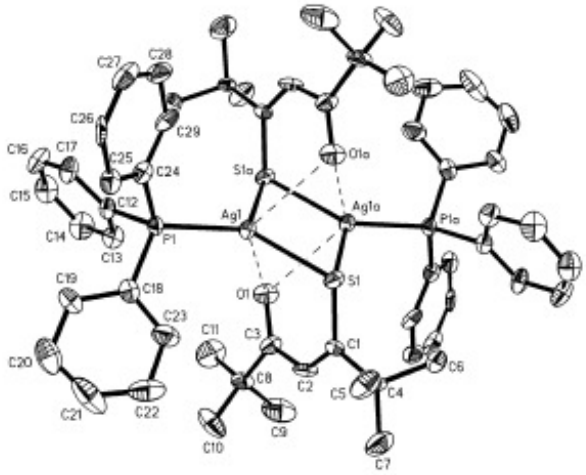
รูปที่ 1.16โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)(pymtH)Br]_2$

ในปี 2002 Ngo และคณะ (Ngo *et al*., 2002) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $Ag(I)NO_3$ กับลิแกนด์ 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione (tmhdH), 5,mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-one (S-tmhdH)และ triphenylphosphine เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(tmhd)(PPh_3)]$(1) และ $[Ag(S\text{-}tmhd)(PPh_3)]$(2) ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน(1) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูม $P2_1/c$, a = 13.253(6), b = 11.756(3), c = 17.722(5) Å, β = 102.40(3)°, Z = 4, R = 0.0422 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.17



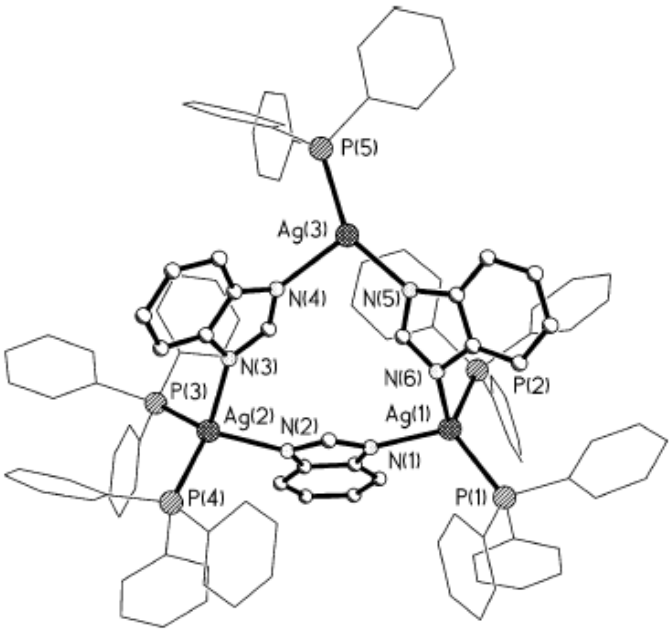
รูปที่ 1.17 โครงสร้างของ [Ag(tmhd)(PPh_3)]

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูม $P\bar{1}$, a = 11.194(3), b = 13.639(3), c = 20.431(5) Å, α = 75.32(2), β = 78.37(2), γ = 72.37(2)°, Z = 2, R = 0.0817 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.18



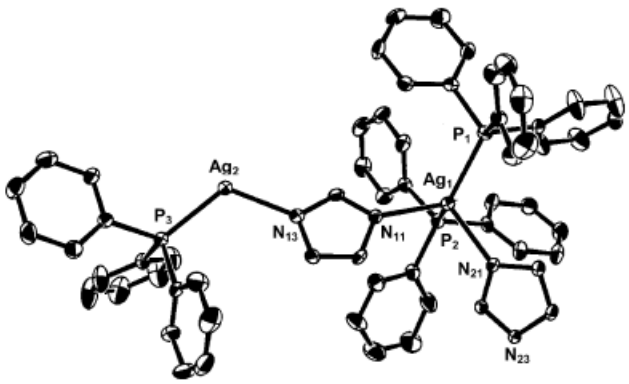
รูปที่ 1.18 โครงสร้างของ [Ag(S-tmhd)(PPh_3)]

ในปี 2003 Wu และคณะ (Wu *et al*., 2003) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Ag_3(μ-bim)$_3$(PPh_3)$_5$] จากปฏิกริยาระหว่าง [Ag(bim)]$_n$ กับ triphenylphosphine ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี IR, UV/VIS และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 19.325(2), b = 23.416(7), c = 25.724(3) Å, α = 66.197(2), β = 76.557(2), γ = 75.323(2)°, Z = 4, R = 0.0536 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.19



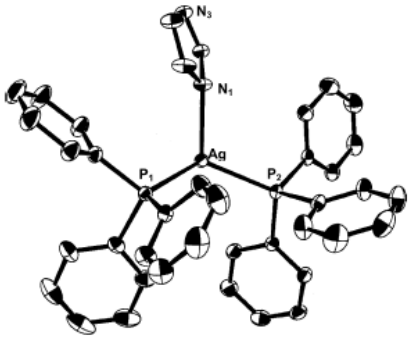
รูปที่ 1.19 โครงสร้างของ $[Ag_3(\mu\text{-bim})_3(PPh_3)_5]$

ในปี 2004 Attilio และคณะ (Attilio *et al*., 2004) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag_2(im)_2(PPh_3)_3]_n$(1) และ $[Ag(im)(PPh_3)_2]_n$(2) จากปฏิกริยาระหว่าง $[Ag(bim)]_n$ กับ triphenylphosphine ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน(1) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P2/_1c$, a = 10.678(1), b = 39.858(2), c = 13.310(2) Å, β = 91.31(1)°, Z = 4, R = 0.0433 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.20



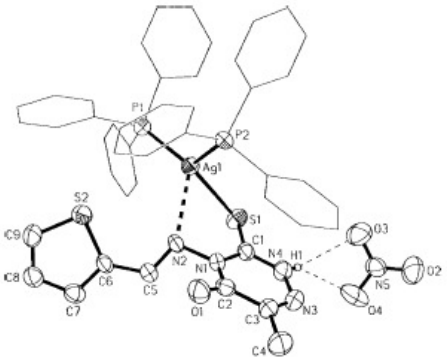
รูปที่ 1.20 โครงสร้างของ $[Ag_2(im)_2(PPh_3)_3]_n$

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P2/_1n$, a = 14.561(1), b = 9.674(2), c = 24.463(2) Å, β = 91.56(2)°, Z = 4, R = 0.0263 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.21



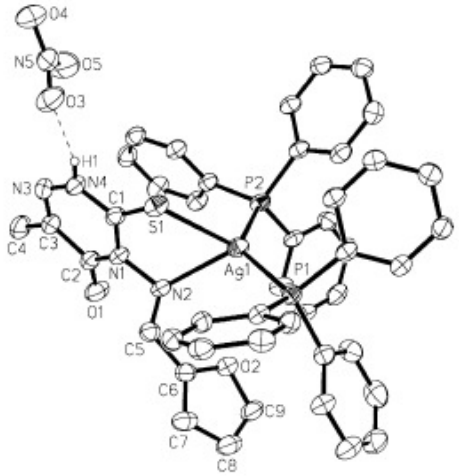
รูปที่ 1.21 โครงสร้างของ $[Ag(im)(PPh_3)_2]_n$

ในปี 2004 Gassemzadeh และคณะ (Gassemzadeh *et al*., 2004) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(TAMTTO)(PPh_3)_2]NO_3$(1) และ $[Ag(FAMTTO)(PPh_3)_2]NO_3$(2) จากปฏิกริยาระหว่าง $[Ag(PPh_3)_2NO_3]$ กับลิแกนด์ 6-methyl-4-[thiophene-2-yl-methylene-amino]-3-thioxo-[1,2,4]-triazin-3,4-dihydro(2H)-5-one(TAMTTO) และ 4-[furan-2-yl-methylene-amino]-6-methyl-3-thioxo-[1,2,4]-triazin-3,4-dihydro(2H)-5-one(FAMTTO) ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน(1) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 1151.1(1), b = 1225.1(2), c = 1887.4(3) Å, α = 78.04(1), β = 86.20(1), γ = 76.03(1)°, Z = 2 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.22



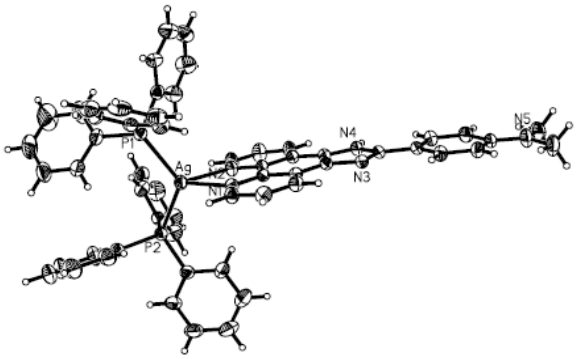
รูปที่ 1.22 โครงสร้างของ $[Ag(TAMTTO)(PPh_3)_2]NO_3$

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 1189.7(2), b = 1387.8(2), c = 1410.9(2) Å, α = 94.74(2), β = 95.12(2), γ = 112.41(2)°, Z = 2 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.23



รูปที่ 1.23 โครงสร้างของ $[Ag(FAMTTO)(PPh_3)_2]NO_3$

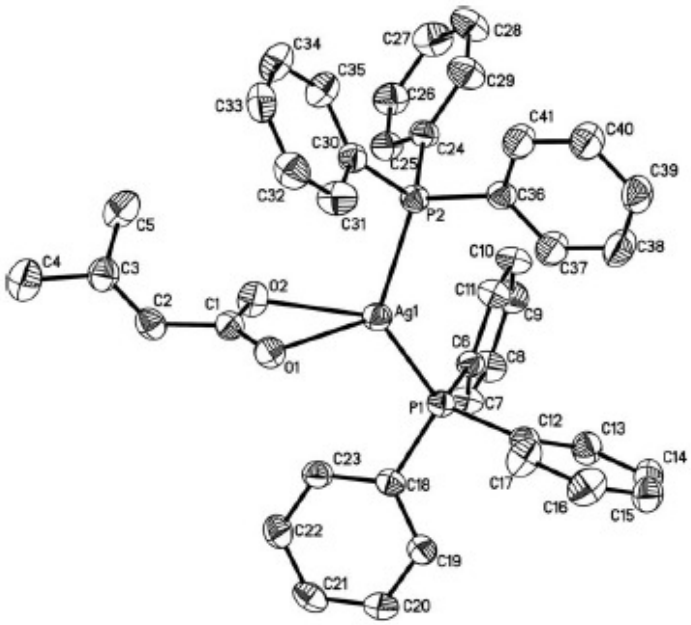
ในปี 2005 Wei และคณะ (Wei *et al*., 2005) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(NMP)]$ จากปฏิกริยาระหว่าง $[Ag(PPh_3)_2NO_3]$ กับลิแกนด์ 2-(4-Dimethylaminophenyl)imidazo(4,5-f)(1,10)phenantroline) (NMP) ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี elemental analysis, IR และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 10.971(4), b = 14.472(5), c = 20.053(1) Å, α = 96.475(3), β = 97.895(2), γ = 111.252(5)°, Z = 2 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.24



รูปที่ 1.24 โครงสร้างของ $[Ag(PPh_3)_2(NMP)]$

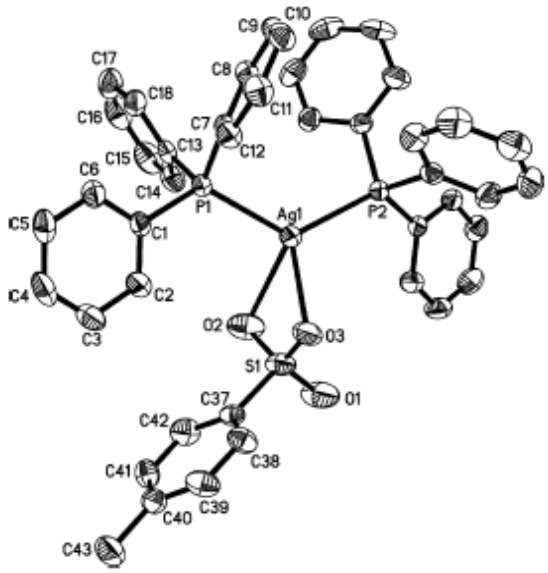
ในปี 2005 Han และคณะ (Han *et al*., 2005) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง silver α, β - unsaturated carboxylate กับ triphenylphosphine เกิดเป็นสารประกอบ

เชิงซ้อน $[Ag_2(O_2CCH=C(CH_3)_2(PPh_3)_2]$ ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ $P2(1)/c$, $a = 16.766(2)$, $b = 7.1793(13)$, $c = 21.026(3)$ Å, $\beta = 107.89(2)^{\circ}$, $Z = 4$ โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.25



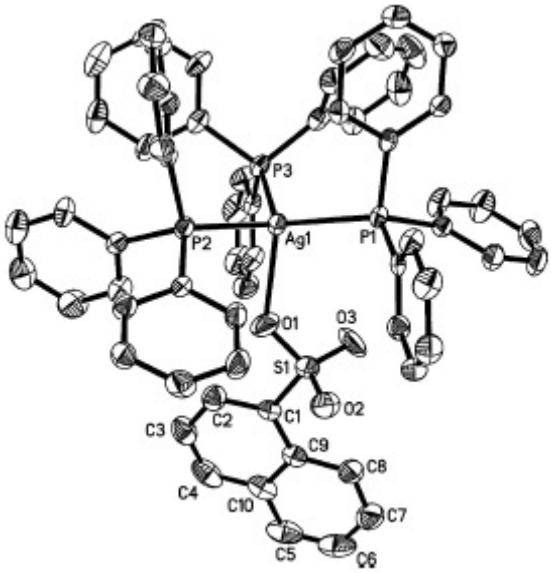
รูปที่ 1.25 โครงสร้างของ $[Ag_2(O_2CCH=C(CH_3)_2(PPh_3)_2]$

ในปี 2006 Li และคณะ (Li *et al*., 2006) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิลเวอร์คาร์บอเนต โดยใช้ลิแกนด์แบบ mixed ligand คือ sulfonate (p-toluenesulfonate = L1, 1-naphthalenesulfonate = L2, 3-carboxylate-4-hydroxybenzenesulfonate = L3) และ triphenylphosphine เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(L1)(PPh_3)_2]$ (1), $[Ag(L2)(PPh_3)_3]$(2), $[Ag_2(L3)(PPh_3)_4(H_2O)].1.5CH_3CN.0.5H_2O$(3), $[Ag_4(L3)(PPh_3)_{10}].8H_2O$ (4) ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งมีข้อมูลผลึกดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อน(1) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ$P2_1/c$, $a = 15.619(5)$, $b = 12.921(5)$, $c = 19.429(5)$ Å, $\beta = 108.572(5)^{\circ}$, $Z = 4$ โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.26



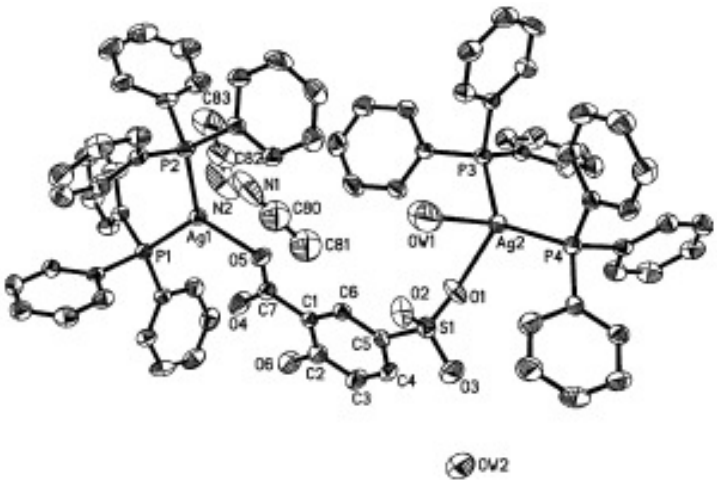
รูปที่ 1.26 โครงสร้างของ $[Ag(L1)(PPh_3)_2]$

สารประกอบเชิงซ้อน(2) ตกผลึกอยู่ในระบบ monoclinic หมู่ปริภูมิ$P2_1/n$, a = 13.020(2), b = 24.695(4), c = 16.425(3) Å, β = 95.623(4)°, Z = 4 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.27



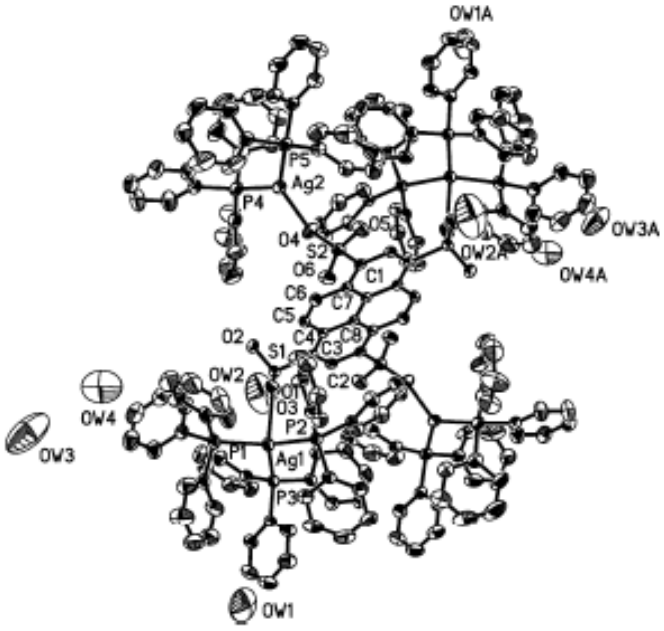
รูปที่ 1.27 โครงสร้างของ $[Ag(L2)(PPh_3)_3]$

สารประกอบเชิงซ้อน(3) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 12.602 (5), b = 13.376(5), c = 26.011(5) Å, α = 76.466(5), β = 76.910(5), γ = 61.914(5)° , Z = 2 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.28



รูปที่ 1.28 โครงสร้างของ $[Ag_2(L3)(PPh_3)_4(H_2O)].1.5CH_3CN.0.5H_2O$

สารประกอบเชิงซ้อน(4) ตกผลึกอยู่ในระบบ triclinic หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$, a = 13.3518(6), b = 19.6573(8), c = 20.0069(1) Å, α = 60.943(1), β = 85.559(1), γ = 80.269(1)° , Z = 1 ดังแสดงในรูปที่ 1.29



รูปที่ 1.29 โครงสร้างของ $[Ag_4(L3)(PPh_3)_{10}].8H_2O$

1.3 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I) กับลิแกนด์ ไธโออะเซทาไมด์ และ ไตรฟีนิลฟอสฟีน โดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดผลึกเดี่ยว
2. ศึกษาสมบัติทางเคมีและคุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้
3. ศึกษาองค์ประกอบของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีและวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ
4. หาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) บนผลึกเดี่ยว และคำนวณหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบ โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบเอ็กซ์ทอล (Xtal version 3.7) และระบบเซลเลกซ์ (Shelxtl NT version 6.12)

บทที่ 2

วัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง

2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

2.2.1 เทอร์โมมิเตอร์, Gallenkamp, England 0-360 °C

2.2.2 หลอดคาปิลลารี ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.1-0.2 มิลลิเมตร

2.2.3 Capillary melting point apparatus, Thomas Hoover, Unimelt 0-360 °C

2.2.4 Hot plate stirrer with magnetic bar

2.2.5 X-ray fluorescence spectrometer model PW 2400, Philips

2.2.6 Fourier transfrom infrared spectrometer, model 783, Perkin - Elmer

2.2.7 Fourier transfrom NMR spectrometer 500 MHz, Model UNITY INOVA, Varian

2.2.8 Bruker SMART APEX CCD diffractometer

2.2.9 CHNS-O Analyzer, model Flash 112 Series EA, Thermo finningan

2.2.10 Fiber glass, 0.1-0.4 mm. (in diameter)

2.2.11 กล้องจุลทรรศน์ Bin Steriom VT II, Olympus

2.2.12 ดินน้ำมัน

2.2.13 กาวติดผลึก

2.2 สารเคมี

2.1.1 ไธโออะเซทาไมด์, C_2H_5NS, purum Fluka Chemical, Buchs, Switzerland

2.1.2 ไตรฟีนิลฟอสฟีน, $C_{18}H_{18}P$, purum Fluka Chemical, Buchs, Switzerland

2.1.3 ซิลเวอร์(I) คลอไรด์, CuCl, L.R. grade Fluka Chemical, Buchs, Switzerland

2.1.4 ซิลเวอร์(I) โบรไมด์, CuBr, L.R. grade Fluka Chemical, Buchs, Switzerland

2.1.5 เอทานอล, C_2H_5OH, A.R. grade จาก Lab-Scan Analytical Science

2.1.6 อะซีโตไนไตรด์, CH_3CN, A.R. grade จาก Lab-Scan Analytical Science

2.1.7 อะซิโตน, CH_3COCH_3, A.R. grade จาก Lab-Scan Analytical Science

2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

2.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$

สัดส่วนโมลของ AgCl : PPh_3 : TAA เท่ากับ 1 : 3 : 3

ละลาย PPh_3 0.55 กรัม (2.10 มิลลิโมล) ลงไปในตัวทำละลายอะซิโตน ปริมาตร 30 มิลลิลิตร ทำการ รีฟลักซ์จนละลายหมด จะได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเติม AgCl 0.10 กรัม (0.69 มิลลิโมล) ลงในสารละลาย PPh_3 จะได้สารละลายสีเขียวอ่อน ทำการรีฟลักซ์ต่อที่อุณหภูมิประมาณ 65^0 C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีขาวขุ่น เติม TAA 0.15 กรัม (2.05 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย สีของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงเป็นใสไม่มีสี ทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้สารละลายใสไม่มีสี นำสารละลายมากรองจะได้สารละลายใสไม่มีสี วางไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกรูปเหลี่ยมทำการกรองแยกผลึกออกมาด้วยวิธีลดความดัน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว 193-195 ^{0}C

2.3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$

สัดส่วนโมลของ AgBr : PPh_3 : TAA เท่ากับ 1 : 3 : 3

ละลาย PPh_3 0.42 กรัม (1.60 มิลลิโมล) ลงไปในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรด์ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร ทำการรีฟลักซ์จนละลายหมด จะได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเติม AgBr 0.10 กรัม (0.53 มิลลิโมล) ลงในสารละลาย PPh_3 จะได้สารละลายสีเขียวอ่อน ทำการรีฟลักซ์ต่อที่อุณหภูมิประมาณ 70^0 C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีขาวขุ่น เติม TAA 0.12 กรัม (1.64 มิลลิโมล) ลงไปในสารละลาย สีของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงเป็นใสไม่มีสี ทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้สารละลายใสไม่มีสี นำสารละลายมากรองจะได้สารละลายใสไม่มีสี วางไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกรูปเหลี่ยมทำการกรองแยกผลึกออกมาด้วยวิธีลดความดัน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว 185-187 ^{0}C

2.3.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\} \cdot 0.5CH_3OH$

สัดส่วนโมลของ AgCl : PPh_3 : TAA เท่ากับ 1 : 3 : 2.5

ละลาย PPh_3 0.55 กรัม (2.10 มิลลิโมล) ลงไปในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรด์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ทำการรีฟลักซ์จนละลายหมด จะได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเติม AgCl 0.10 กรัม (0.69 มิลลิโมล) ลงในสารละลาย PPh_3 จะได้สารละลายสีเขียวอ่อน ทำการรีฟลักซ์ต่อที่อุณหภูมิประมาณ 70^0 C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีขาวขุ่น เติมสารละลาย TAA (TAA 0.13 กรัม (1.78 มิลลิโมล) ละลายในตัวทำละลายเมทานอล ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงไปในสารละลาย สีของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงเป็นใสไม่มีสี ทำการรีฟลักซ์ต่อเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้

สารละลายใสไม่มีสี นำสารละลายมากรองจะได้สารละลายใสไม่มีสี วางไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จะมีผลึกรูปเหลี่ยมทำการกรองแยกผลึกออกมาด้วยวิธีลดความดัน ผลึกที่ได้มีจุดหลอมเหลว 177-179 ^{0}C

2.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

สมบัติทางกายภาพที่ได้ทำการศึกษาได้แก่สี ลักษณะผลึก จุดหลอมเหลว และการละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

2.4.1 สีและลักษณะผลึกสังเกตได้ด้วยตาเปล่า

2.4.2 จุดหลอมเหลว นำไปวัดด้วยเครื่อง capillary melting point

2.4.3 การละลาย โดยละลายสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายชนิดต่างๆ จากนั้นสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น

2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

หาปริมาณของธาตุคาร์บอน(C), ไฮโดรเจน(H), ซัลเฟอร์(S) และไนโตรเจน(N) ในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เครื่อง CHN-O Analyzer, Ce Flash 1112 Series EA ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.6 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญทั้งในลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้ KBr discs การศึกษาครั้งนี้ได้ใช้เครื่อง Infrared Spectrophotometer, Perkin-Elmer 783 ของภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.7 การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF

นำผลึกที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบว่าผลึกที่ได้เป็นผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งจะให้สเปกตรัมของธาตุ ซิลเวอร์(Ag) ,ฟอสฟอรัส(P) , ซัลเฟอร์(S) และเฮไลด์(Cl และ Br) โดยใช้เครื่อง X-ray fluorescence, Phillips PW 2400 spectrometer ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.8 การศึกษา ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ของ ^{1}H NMR สเปกตรัมและ ^{13}C NMR

สเปกตรัมของลิแกนด์อิสระเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน ศึกษาโดยใช้ตัวทำละลาย dimethylsulfoxide-d_6 (DMSO-d_6) และ deuterium chloroform ($CDCl_3$)

2.9 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีการเลียวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยการเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์และหาโครงสร้างด้วยโปรแกรมคอมพิว
เตอร์ระบบ Xtal version 3.7 และ SHELXTL version 6.12 ในการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีทางรังสีเอกซ์ ประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญดังนี้

1) การเลือกผลึกและการเม้าท์ผลึก
2) การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบน ข้อมูลที่ได้มีทั้งตำแหน่งและความเข้มของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากผลึก
3) การศึกษาเพื่อหาโครงสร้างอย่างคร่าวๆ แล้วใช้โครงสร้างที่ได้นี้คำนวณหาความเข้มของการสะท้อนของรังสีเอกซ์เพื่อเปรียบเทียบกับความเข้มที่วัดได้ ก็อาจได้โครงสร้างคร่าวๆซึ่งจะต้องทำให้มีความถูกต้องมากขึ้น
4) การกระทำให้โครงสร้างมีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น (refinement) เป็นขั้นตอนของการขัดเกลาโครงสร้างหรือปรับปรุงโครงสร้างให้มีความถูกต้องมากที่สุด

โดยในการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีทางรังสีเอกซ์มีขั้นตอนแสดงดังรูป 2.1

2.9.1 การเลือกผลึก (Crystal selection)

การเลือกผลึกเป็นขั้นตอนที่สำคัญมากเพราะข้อมูลดิฟแฟรกชันที่ได้จะขึ้นอยู่กับคุณภาพของผลึก ถ้าเลือกผลึกได้ดี ข้อมูลดิฟแฟรกชันก็จะดีสามารถที่จะหาหน่วยเซลล์ได้ เพื่อให้ได้ข้อมูลดิฟแฟรกชันที่ดี มีสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึง 2 อย่างคือ

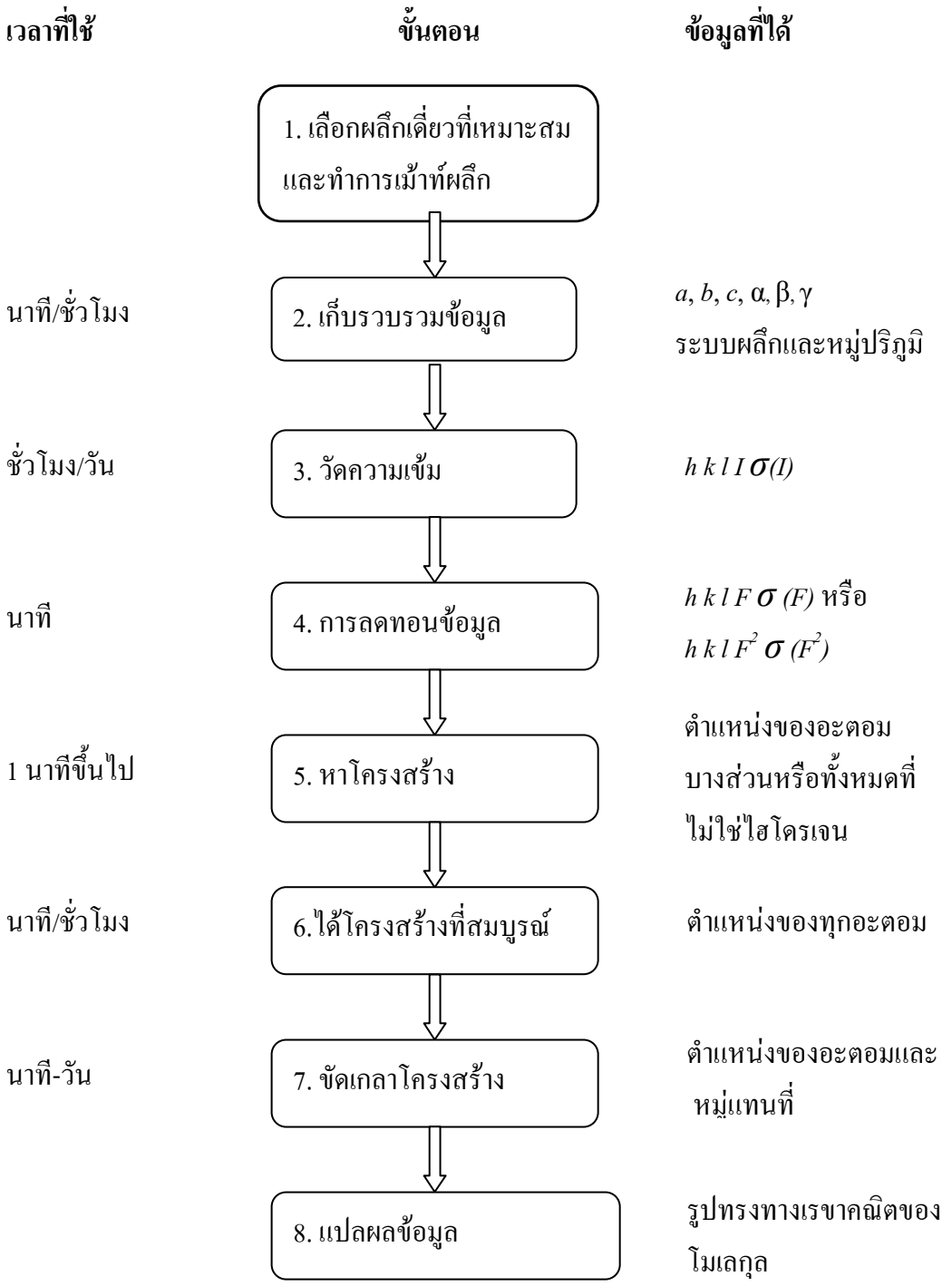
2.9.1.1 ต้องเป็นผลึกเดี่ยว

คือ ผลึกจะต้องมีโครงสร้างภายในของโมเลกุล หรืออิออน หรืออะตอมที่จัดตัวอย่างเป็นระเบียบสม่ำเสมอ ไม่เป็นผลึกแฝด (twinned crystal) เช่นไม่มีรอยแตกร้าว หรือเป็นผลึกบกพร่อง

2.9.1.2 ผลึกต้องมีขนาดและรูปร่างเหมาะสม

คือ ผลึกจะต้องไม่ใหญ่เกินลำรังสีเอกซ์ที่เข้ามา ไม่เช่นนั้นจะมีบางส่วนของผลึกไม่ถูกรังสีเอกซ์ตกกระทบเลย ขนาดของผลึกไม่เล็กจนให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมามีค่าต่ำเกินไป โดยขนาดของผลึกที่เหมาะสมจริงๆนั้นหาได้จากการพิจารณาความ

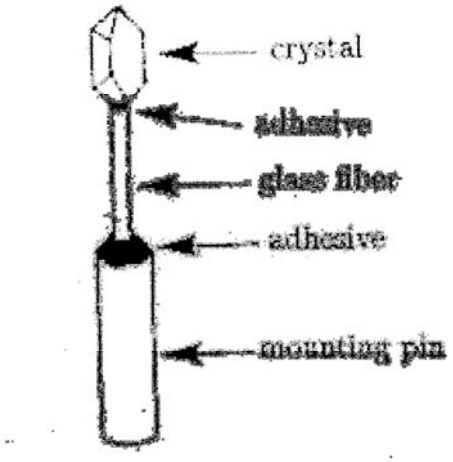
เหมาะสมที่สุด (optimum thickness) ของผลึกในรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นต่างๆ และมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ขนาดของผลึกมีความยาวไม่เกิน 0.4 มิลลิเมตร



รูปที่ 2.1 แผนผังขั้นตอนในการศึกษาโครงสร้างผลึก (Clegg, 1998)

2.9.2 การเม้าท์ผลึก (crystal mounting)

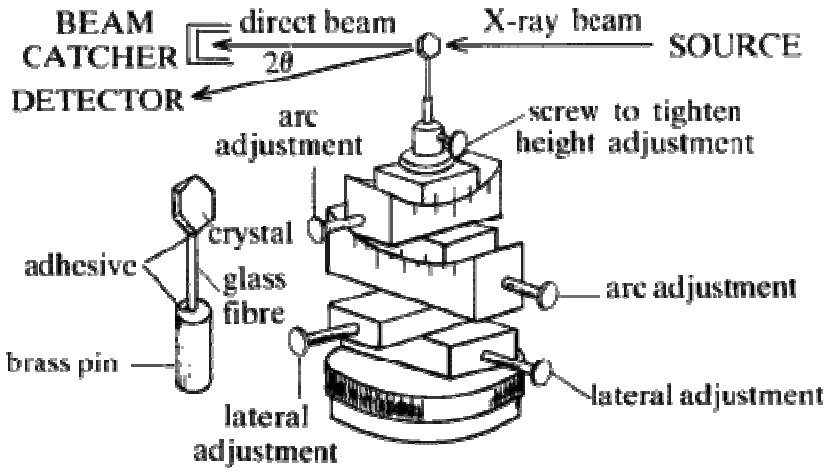
การเม้าท์ผลึก คือ การทำให้ผลึกอยู่กับที่ เพื่อให้สามารถปรับผลึกให้อยู่ในแนวเส้นตรงและอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลางของกล้องถ่ายภาพเอกซเรย์ได้ง่ายขึ้น เพื่อที่จะเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบน โดยมีวิธีการคือ นำผลึกที่เลือกไว้ไปติดกับปลายข้างหนึ่งของใยแก้ว (fiber glass หรือ quartz fiber) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าผลึกเล็กน้อย โดยใยแก้วที่ใช้จะมีความยาวโดยประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้กาวติด กาวที่ใช้ต้องไม่ละลายผลึก และติดไว้บนหมุดทองเหลือง (brass pin) ที่มีความยาวประมาณ 10-15 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเม้าท์ผลึก

สำหรับการติดผลึกนั้นขึ้นอยู่กับรูปร่างของผลึกและแกนของผลึกที่ต้องการจะติด การติดจะกระทำโดยการใช้กล้องจุลทรรศน์แบบ 2 ตา เช่นถ้าผลึกเป็นแบบรูปเข็ม (needle) เรามักจะติดไปตามแกนเข็ม (needle axis) ซึ่งแกนดังกล่าวนี้จะใช้เป็นแกนหมุนของผลึกต่อไป ถ้าเป็นพวกผลึกที่มีหลายๆ หน้า (polygon) มักจะติดไปตามหน้าที่ยาวที่สุดเป็นต้น

การติดผลึกนั้นกระทำได้โดยเริ่มจากการวางผลึกที่เลือกเอาไว้ลงบนแผ่นสไลด์ที่วางอยู่บนแท่นกระจกของกล้องจุลทรรศน์ที่ปรับโฟกัสจนเห็นผลึกที่ชัดเจน จากนั้นก็แตะปลายของใยแก้วที่เตรียมไว้กับกาว (adhesive) แล้วนำไปแตะกับผลึกโดยให้แกนของใยแก้วมีทิศขนานไปกับแกนของผลึกที่ต้องการจะติด จากนั้นก็ปรับผลึกให้อยู่ในทิศที่ต้องการขณะที่กาวยังไม่แห้ง และเมื่อกาวแห้งผลึกก็จะติดแน่นกับใยแก้ว จากนั้นก็นำผลึกที่ติดเสร็จแล้วไปใส่ไว้บนหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer head) ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการติดตั้งผลึกบนหัวโกนิโอมิเตอร์

2.9.3 การเก็บข้อมูลดิฟแฟรกชันและการหาหน่วยเซลล์

การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกประกอบด้วย 3 ขั้นตอนสำคัญดังนี้คือ

1. การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลดิฟแฟรกชัน ข้อมูลที่ได้มีทั้งตำแหน่งและความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากผลึก

2. การศึกษาเพื่อหาโครงสร้างอย่างคร่าวๆ แล้วใช้โครงสร้างที่ได้นี้คำนวณหาความเข้มของการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์เพื่อเปรียบเทียบกับความเข้มที่วัดได้จากการทดลองในขั้นตอนที่ 1 โครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณความเข้มนั้นเป็นโครงสร้างผลึกที่กำลังศึกษาอยู่ อย่างไรก็ตาม โครงสร้างที่ได้นี้เป็นโครงสร้างคร่าวๆเท่านั้น ยังมีความถูกต้องน้อย ขั้นตอนต่อไปจะต้องขัดเกลาหรือปรับปรุงให้ได้โครงสร้างที่ถูกต้อง

3. การทำให้โครงสร้างถูกต้องมากยิ่งขึ้น (refinement) เป็นขั้นตอนของการขัดเกลาหรือปรับปรุงเพื่อให้โครงสร้างคร่าวๆที่หามาได้จากขั้นที่ 2 มีโครงสร้างใหม่ที่ให้ความเข้มของการสะท้อนสอดคล้องมากที่สุดกับความเข้มที่ได้จากการทดลอง ซึ่งควรอยู่ในขอบเขตของการคลาดเคลื่อนทางการทดลองเท่านั้น

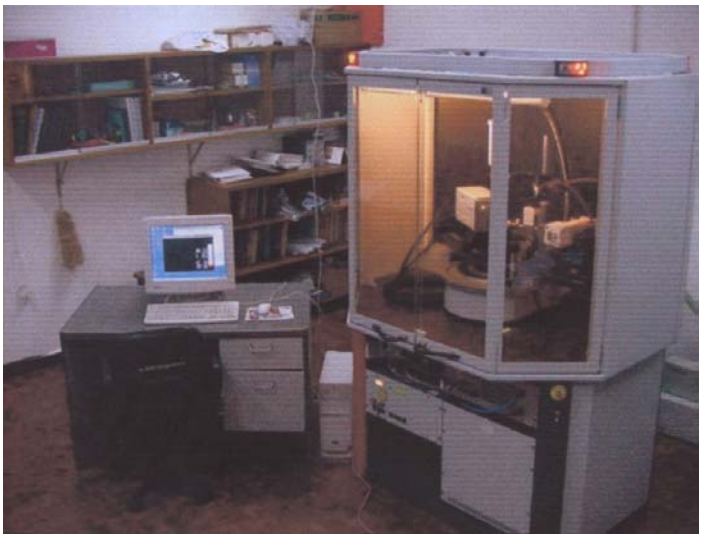
2.9.4 วิธีการเก็บข้อมูล (Data collection methods)

การเลือกใช้วิธีการในการเก็บข้อมูลดิฟแฟรกชัน ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อได้เปรียบเสียเปรียบรวมทั้งความเหมาะสมกับลักษณะงานแตกต่างกันออกไป ในที่นี้จะกล่าวถึงวิธีการ ที่นิยมใช้ทั่วไป ซึ่งอาจจัดวิธีต่างๆเหล่านี้ให้อยู่ในเทคนิคที่ต่างกัน 2 แบบ ซึ่งเทคนิคที่ต่างกันขึ้นอยู่กับลักษณะของผลึก คือ เทคนิคดิฟแฟรกชันสำหรับผลึกเดี่ยว และเทคนิคดิฟแฟรกชันสำหรับผง สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้จะใช้เทคนิคดิฟแฟรกชันสำหรับผลึกเดี่ยว

2.9.5 เทคนิคดิฟแฟรกชันสำหรับผลึกเดี่ยว (Single-crystal diffraction techniques)

การเลือกใช้เทคนิคนี้ ผลึกที่ใช้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ผลึกเดี่ยว หมายถึง ของแข็งซึ่งภายในมีการจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบของอะตอม โมเลกุลหรืออิออน ซ้ำซ้อนต่อเนื่องกันไปเรื่อยๆในสามมิติ ดังนั้นต้องมีการทดสอบผลึกว่าเป็นผลึกเดี่ยวหรือไม่ โดยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยคร่าวๆ ของผลึกก่อนเก็บข้อมูล และนอกจากนี้สมบัติทางการเลี้ยวเบนเหล่านี้ ยังเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการวิเคราะห์โครงสร้างอีกด้วย โดยในการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนสำหรับผลึกเดี่ยวมีวิธีการดังนี้

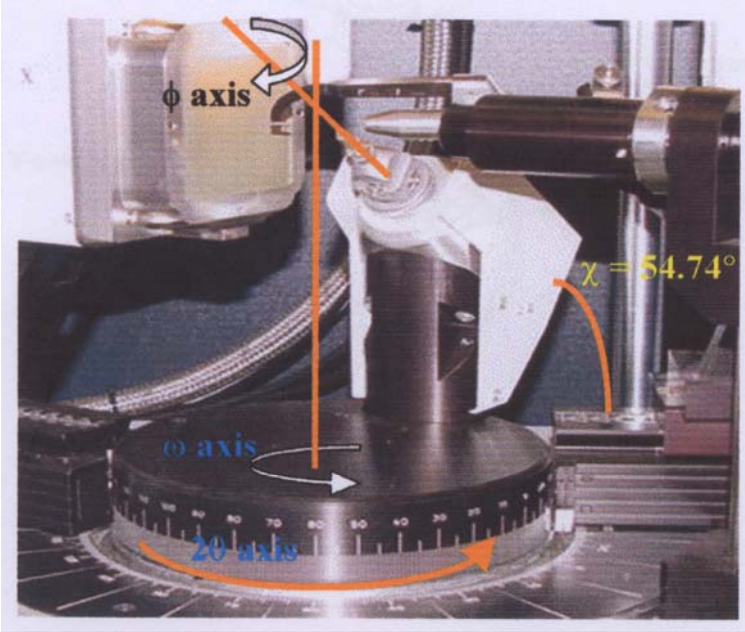
ขั้นตอนแรกผลึกจะถูกติดตั้งไว้บนหัวโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) ที่ตรงปลายโดยใช้สกรูยึดไว้ การวางผลึก ให้ผลึกด้านที่มีพื้นที่ผิวมากหันไปยังด้านที่รังสีตกกระทบ ปรับผลึก (aligned) ในแนวตั้ง (vertical) และแนวนอน (horizontal) ให้เหมาะสม โดยการปรับที่สกรู X, Y และ Z จากนั้นนำไปเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (รูปที่ 2.4) โดยใช้รังสีเอกซ์จาก K_{α} ของโมลิบดินัม ซึ่งมีความยาวคลื่น 0.71073 Å



รูปที่ 2.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ รุ่น SMART APEX

หลังจากนั้นนำผลึกที่เม้าท์แล้วมาติดตั้งที่หัวโกนิโอมิเตอร์ ปรับตำแหน่งผลึกให้เหมาะสม โดยข้อมูลดิฟแฟรกชันที่ต้องการคือตำแหน่งและความเข้มของของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาในทิศทางต่างๆ กัน ในการวัดความเข้มรีเฟรกชันจะใช้วิธี rotation ซึ่งควบคุมการหมุนของผลึกและตัวตรวจวัด (detector) ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เมื่อฉายรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น 0.7107 Å (Mo - K_α) ไปยังผลึกจะเกิดรังสีสะท้อนอันเนื่องจากอะตอมในผลึกผ่านไปยังตัวตรวจวัด ขณะที่ฉายรังสี ตัวตรวจวัดจะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม 0 - 28° เพื่อบันทึกค่าความเข้มของรีเฟรกชัน โดยในทางปฏิบัติจะเก็บข้อมูลของแลตทิซในระนาบส่วนกลับ (reciprocal lattice plane) ในขณะที่ผลึกหมุนไป 3 แกนที่เป็นอิสระต่อกันและอยู่ในแนวรังสีเอกซ์ ด้วยมุม ω, ϕ และ χ (รูปที่ 2.5) ข้อมูลที่ได้จะเป็นข้อมูลจาก 3 มิติ ถูกบันทึกไว้เป็นเฟรม ๆ (frame) โดยจากตำแหน่งของรีแฟรกชันที่หาออกมาได้ชุดหนึ่งจะถูกนำมาใช้ในการสร้างหน่วยเซลล์ (unit cell) ในระบบที่เหมาะสม ซึ่งจะได้ข้อมูลเบื้องต้นของผลึก เช่น ความยาวด้านทั้งสาม (*a*, *b*, *c*), มุมระหว่างด้านทั้งสาม (α, β, γ), ระบบผลึก และปริมาตรของหน่วยเซลล์

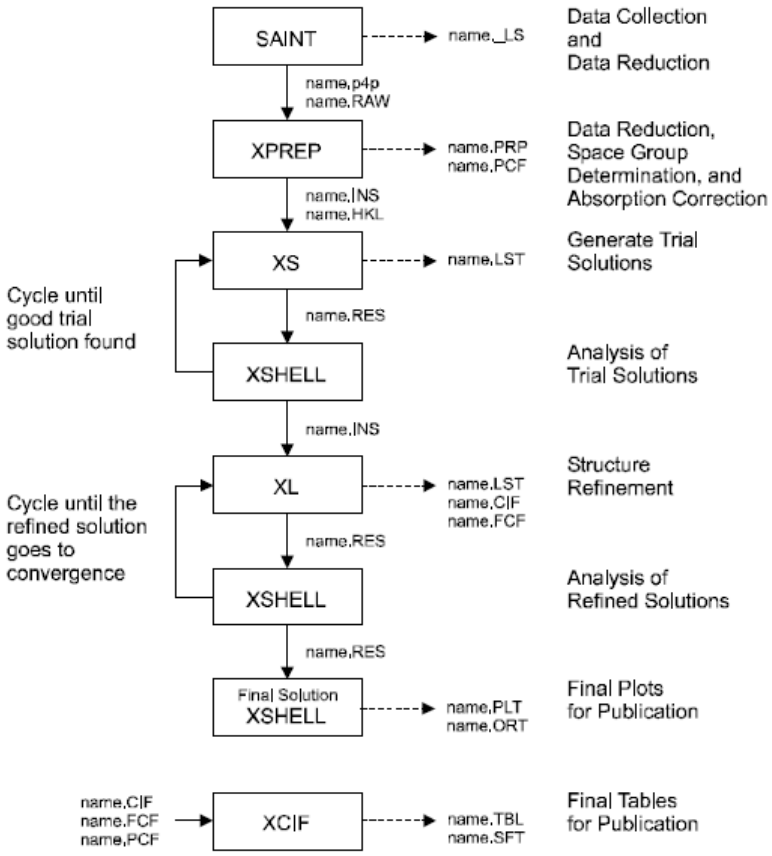
จากข้อมูลการเลี้ยวเบนเบื้องต้น ตรวจสอบระบบผลึกและเซลล์พารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ที่ได้ เมื่อพิจารณาแล้วหน่วยเซลล์สอดคล้องกับโครงสร้างที่จะหา ก็จะทำการเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนทั้งหมด จากนั้นจึงนำข้อมูลความเข้มพร้อมตำแหน่งที่ได้ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกต่อไป



รูปที่ 2.5 แกนหมุนของเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์

2.9.6 การหาโครงสร้างโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ SHELXTL NT version 6.12

สามารถทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกมาคำนวณโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป SHELXTL NT version 6.12 (Sheldrick, 2008) โดยมีขั้นตอนแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนผังการหาโครงสร้างโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ SHELXTL NT version 6.12 (Sheldrick, 2008)

บทที่ 3

ผลการทดลอง

3.1 ผลการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ในครั้งนี้ สังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างเกลือของซิลเวอร์(I) เฮไลด์ (AgX ; X = Cl, Br) กับลิแกนด์ไธโอยูเรียไมด์ (TAA) และไตรฟีนิลฟอสฟีน (PPh_3) ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมดังแสดงในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

สารตั้งต้น	สัดส่วนโมล	ตัวทำละลาย (mL)	อุณหภูมิ ($^{\circ}$c)	สารประกอบที่ได้
AgCl :PPh_3 :TAA	1 : 3 : 3	Acetone (30)	65	$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$
AgBr :PPh_3:TAA	1 : 3 : 3	Acetonitrile(30)	70	$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$
AgCl :PPh_3 :TAA	1 : 3 : 2.5	Acetonitrile(20) Methanol(10)	70	$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ $[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$

3.2.ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

จากการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

ตาราง 3.2 สมบัติทางกายภาพของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	สมบัติทางกายภาพ		
	ลักษณะผลึก	สี	จุดหลอมเหลว
$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	รูปเหลี่ยม	ไม่มีสี	193-195 ^{0}C
$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	รูปเหลี่ยม	ไม่มีสี	185-187 ^{0}C
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ $[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	รูปเหลี่ยม	ไม่มีสี	177-179 ^{0}C

ตาราง 3.3 ผลการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง

สารประกอบ / ตัวทำละลาย	$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ $[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$
H_2O	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CH_3OH	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
C_2H_5OH	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CH_3CN	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
CH_3COCH_3	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
$CH_3COOC_2H_5$	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
$CHCl_3$	ละลาย	ละลาย	ละลาย
CH_2Cl_2	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
n-C_6H_{12}	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
DMSO	ละลาย	ละลาย	ละลาย

3.3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

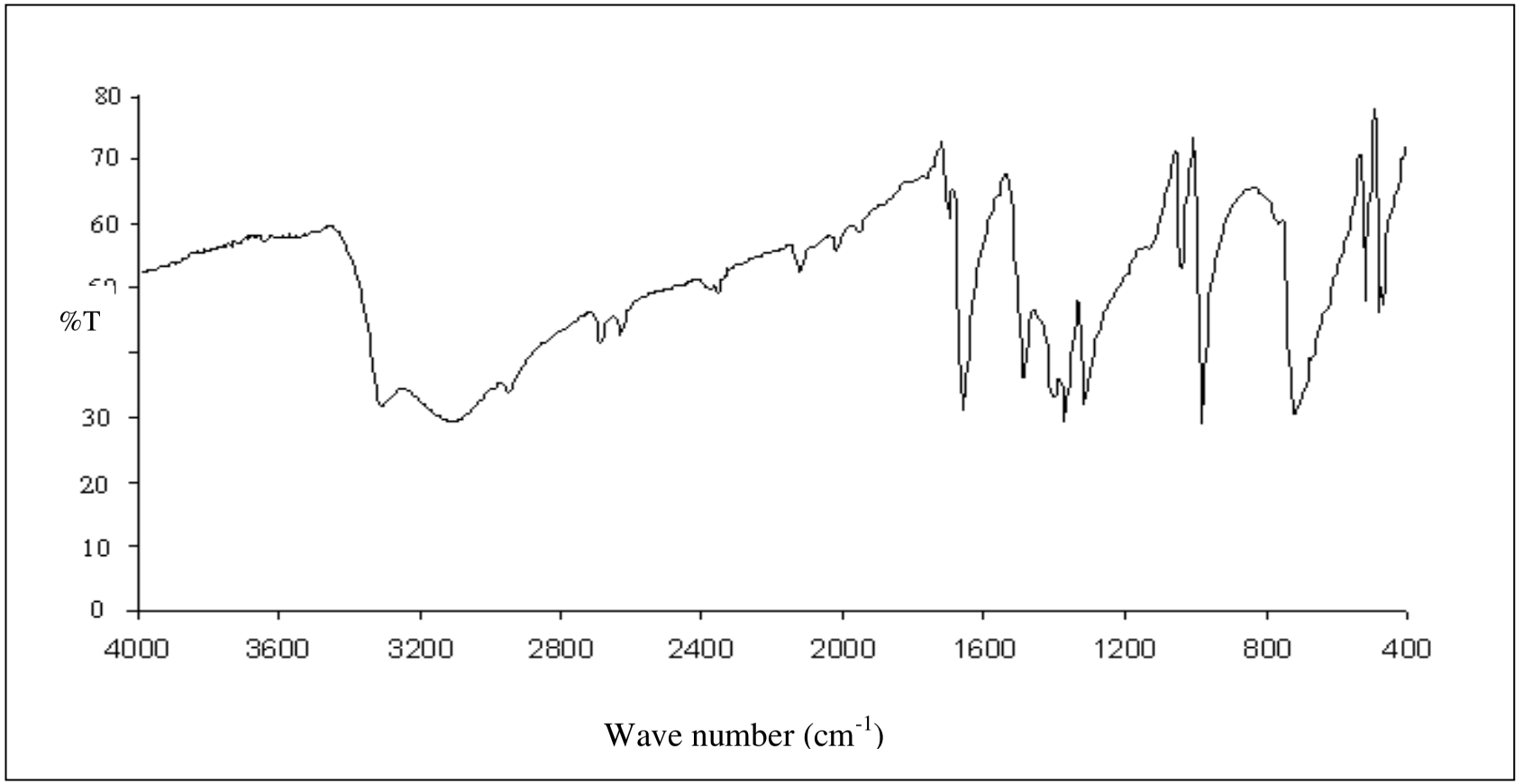
จากการหาปริมาณธาตุคาร์บอน โฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ พบว่าผลที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการคำนวณจากสูตรโมเลกุล ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตาราง 3.4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

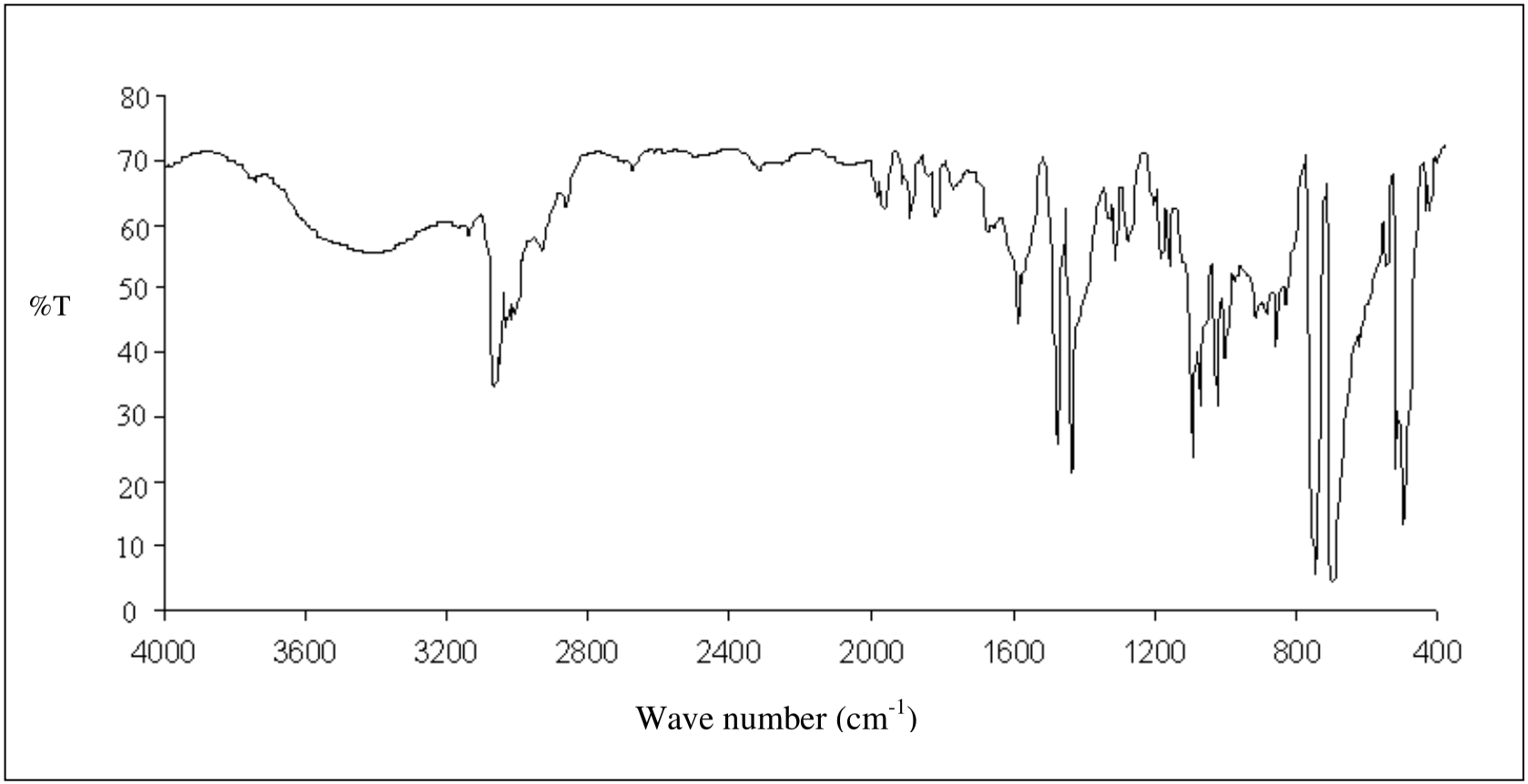
สารประกอบเชิงซ้อน (สูตรโมเลกุล)		ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ (%)			
		C	H	N	S
$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	คำนวณ	61.38	4.74	1.88	4.38
	ทดลอง	61.40	4.75	1.90	4.41
$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	คำนวณ	57.92	4.48	1.78	4.14
	ทดลอง	57.90	4.46	1.77	4.13
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	คำนวณ	65.59	4.85	0.82	1.91
$[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	ทดลอง	65.57	4.62	0.81	1.89

3.4 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR

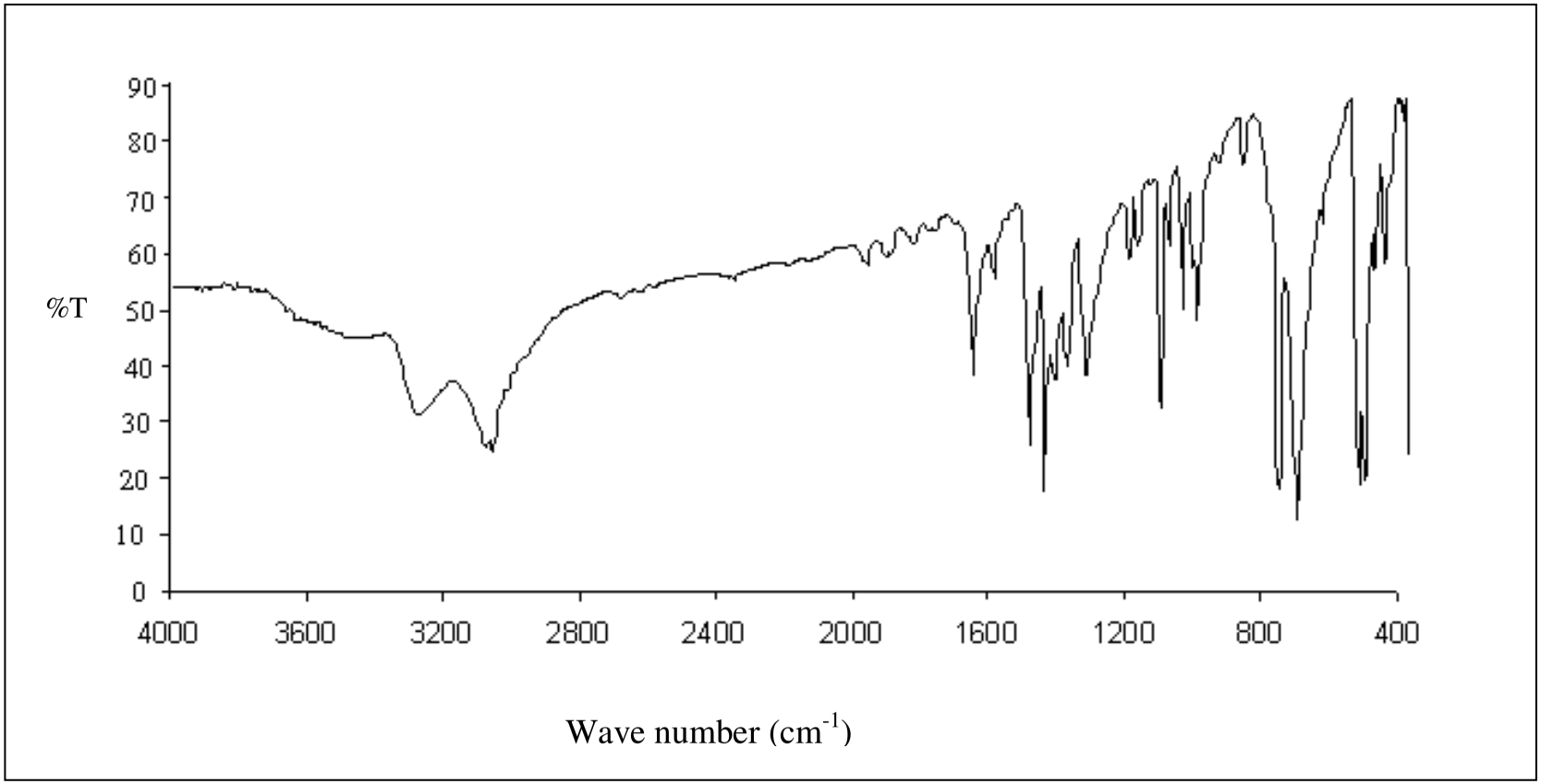
FT-IR เสปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ ไตรฟีนิลฟอสฟีนและสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 3.1-3.5



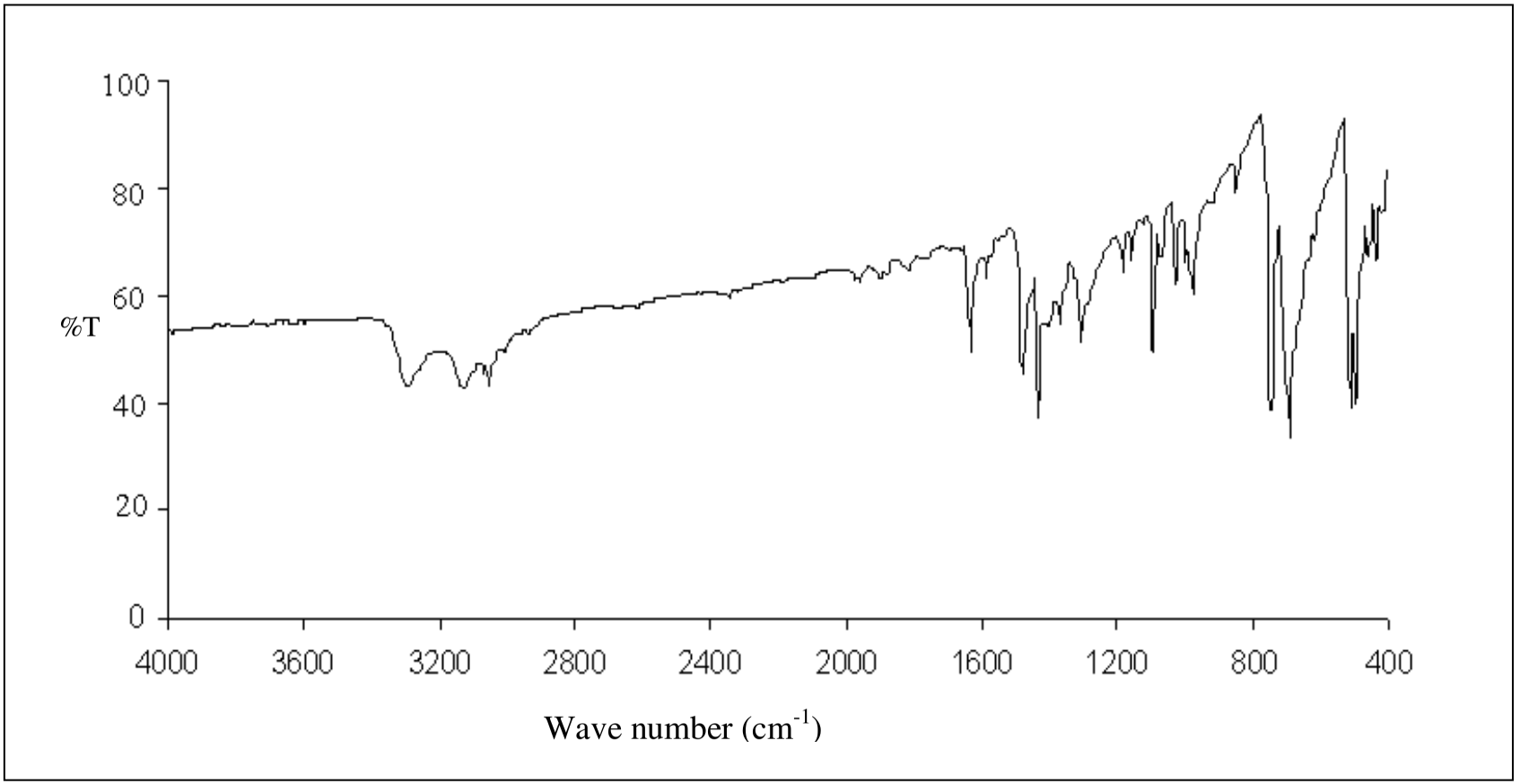
รูปที่ 3.1 FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์



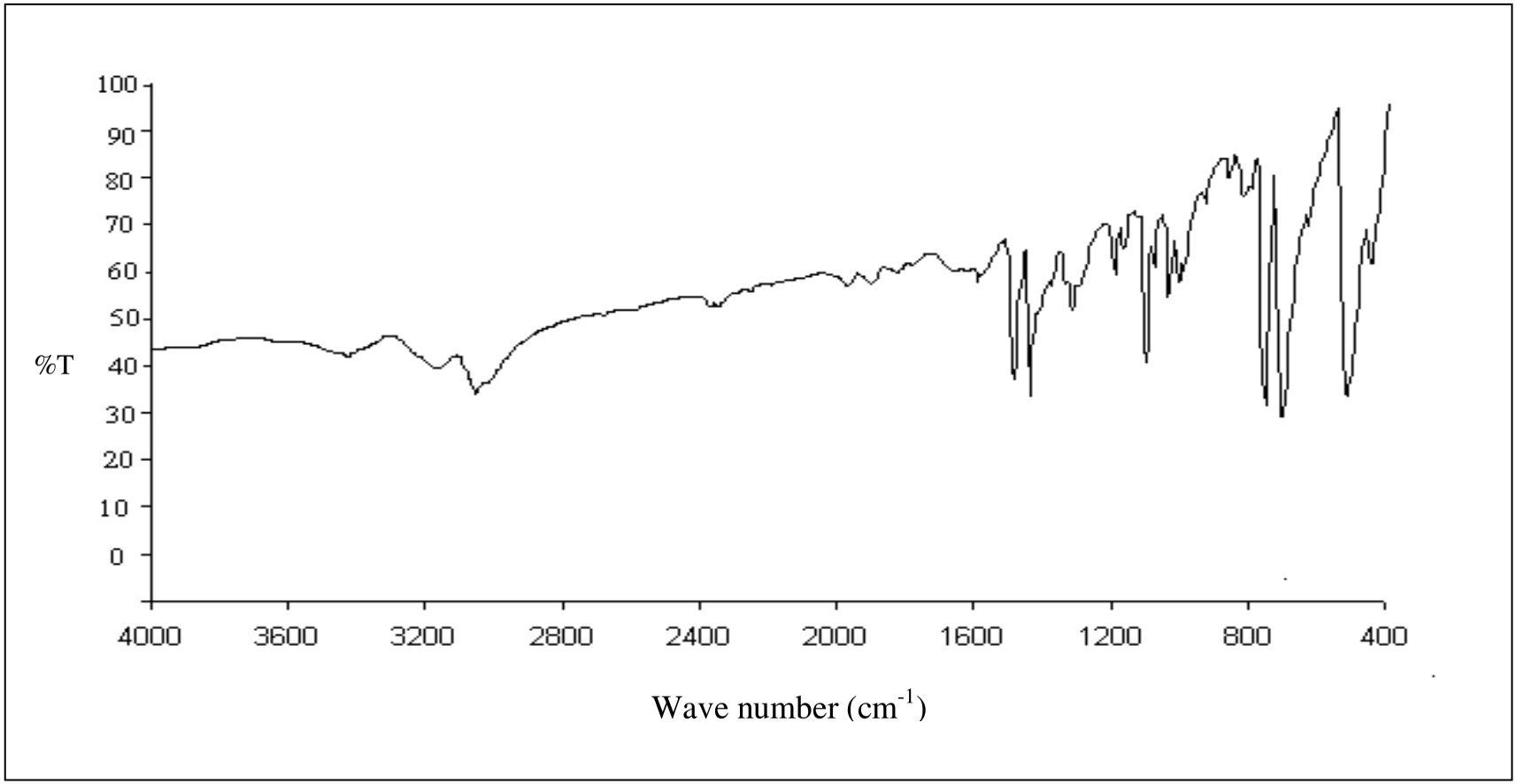
รูปที่ 3. 2 FT-IR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน



รูปที่ 3.3 FT-IR สเปกตรัมของในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$



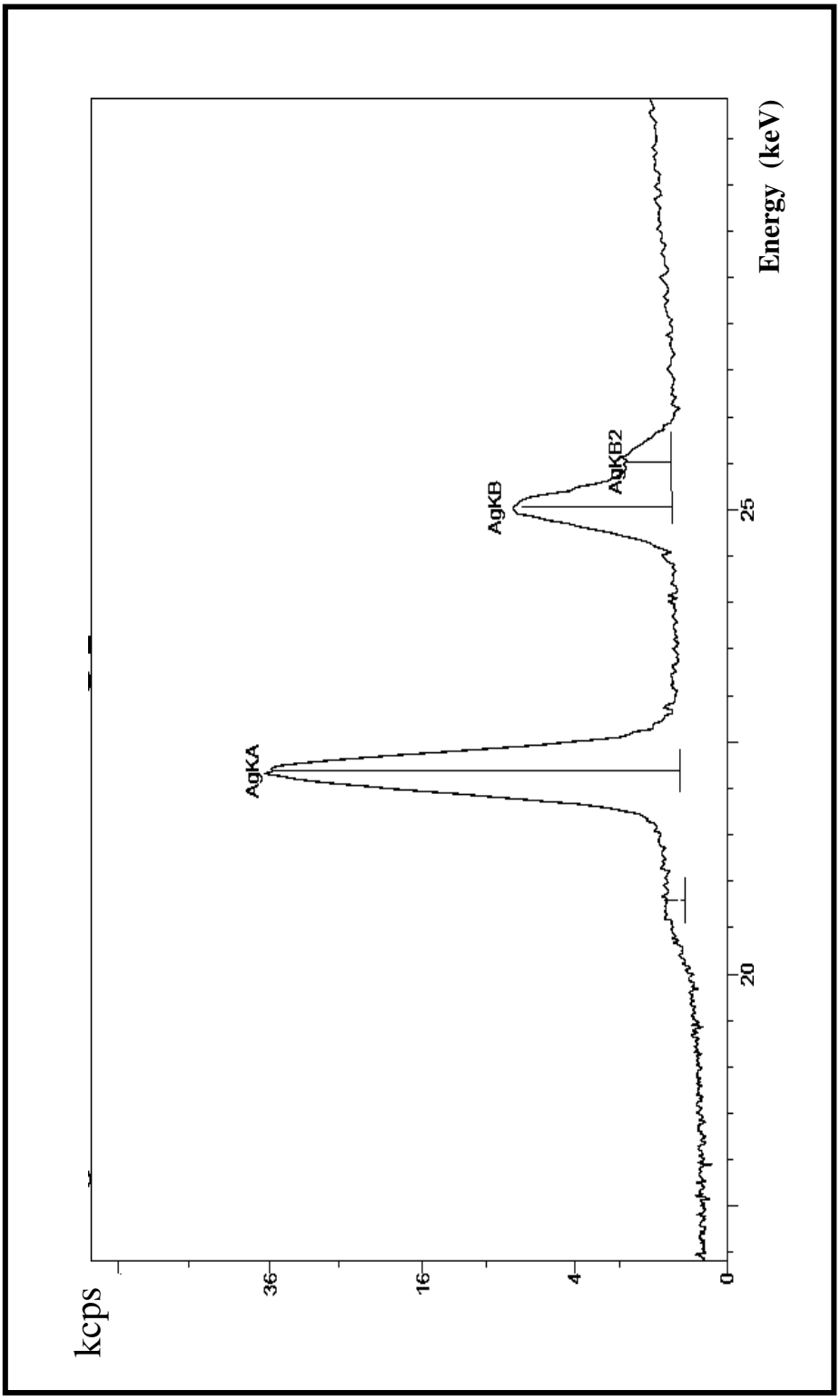
รูปที่ 3.4 FT-IR สเปกตรัมของในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$



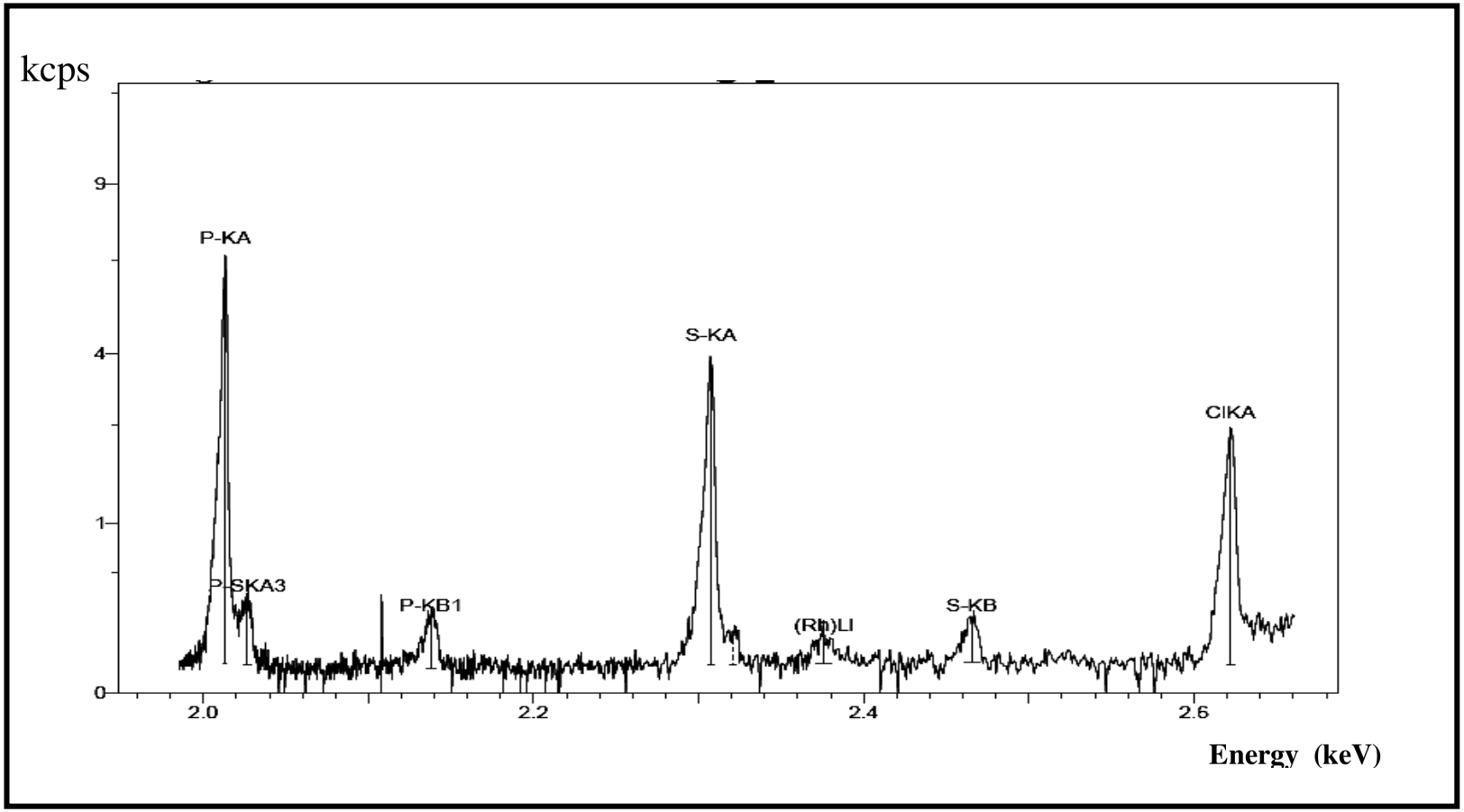
รูปที่ 3.5 FT-IR สเปกตรัมของในสารประกอบเชิงซ้อน { $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5\ CH_3OH$

3.5 ผลการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF

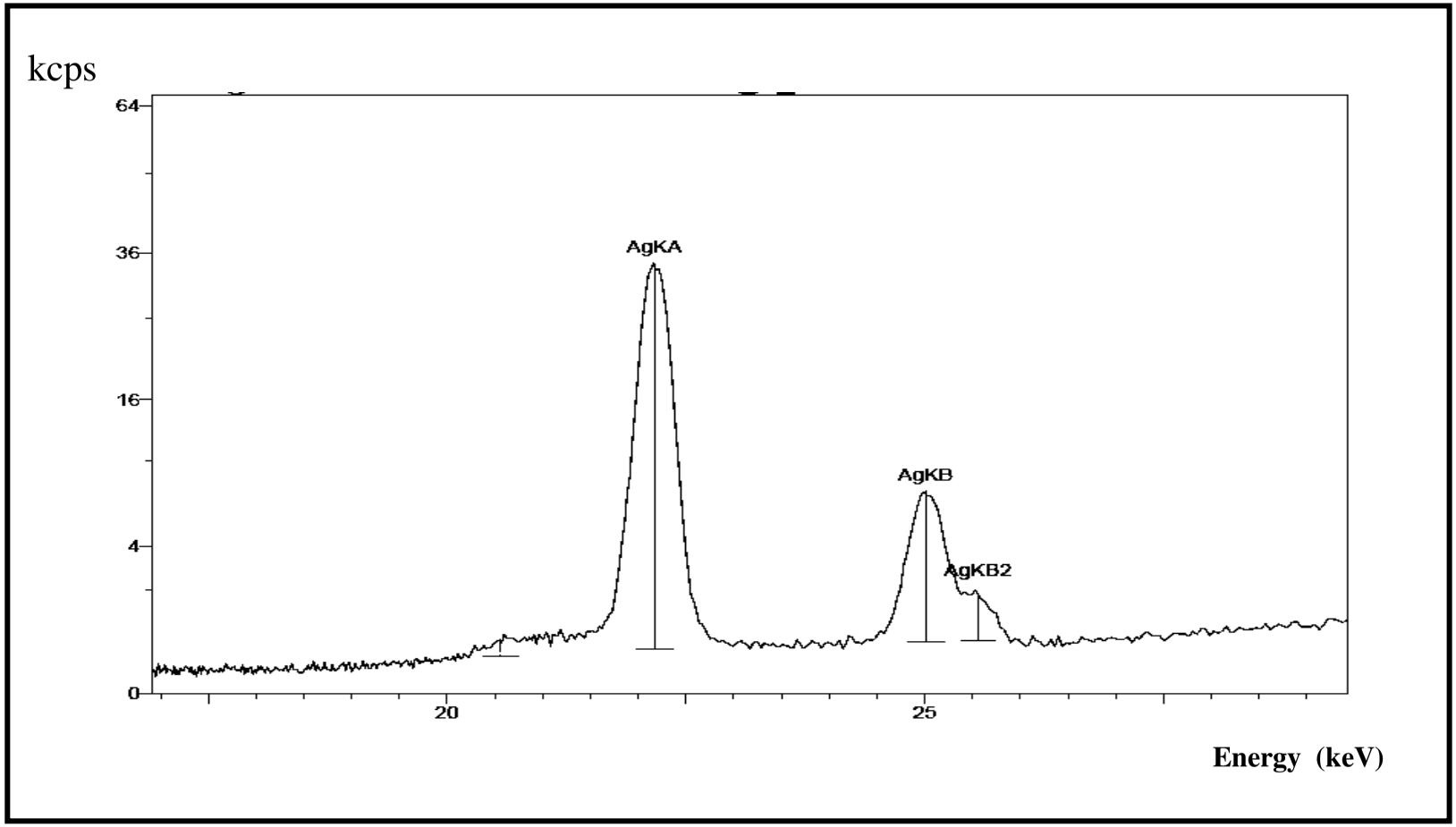
XRF เสปกตรัมของธาตุต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 3.6 – 3.12



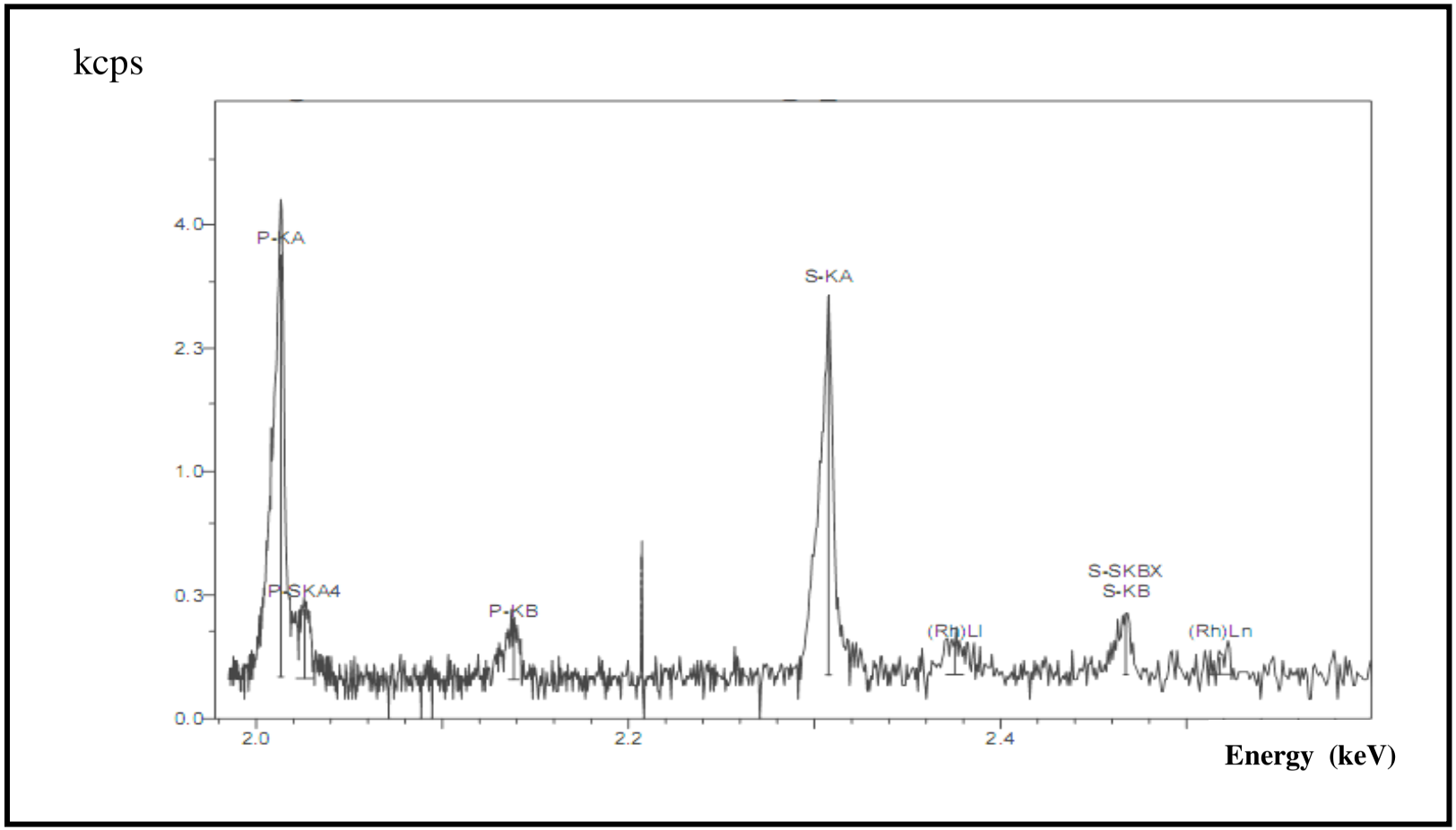
รูปที่ 3.6 XRF สเปกตรัมของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$



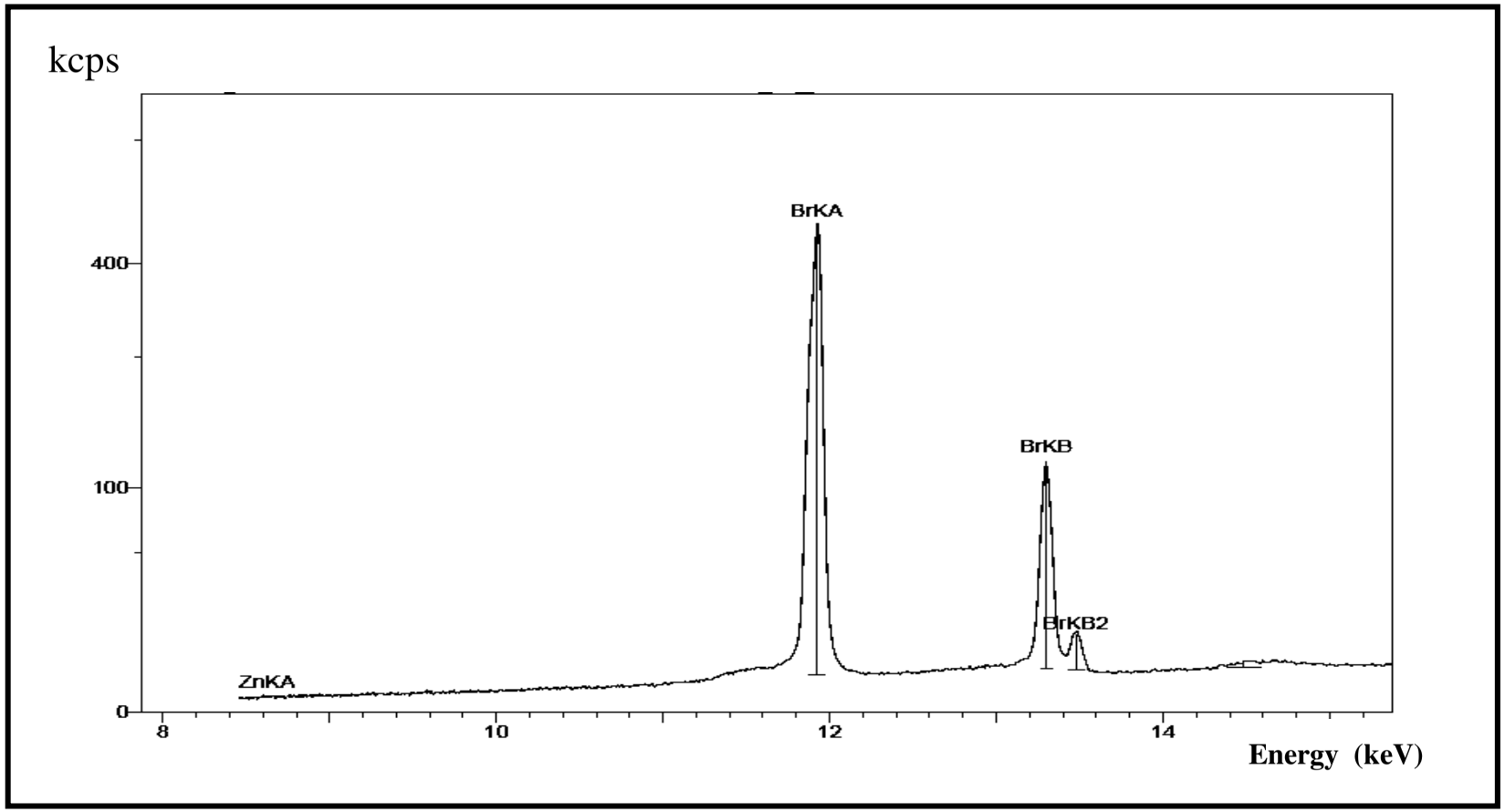
รูปที่ 3.7 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์, ฟอสฟอรัสและ คลอรีนในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$



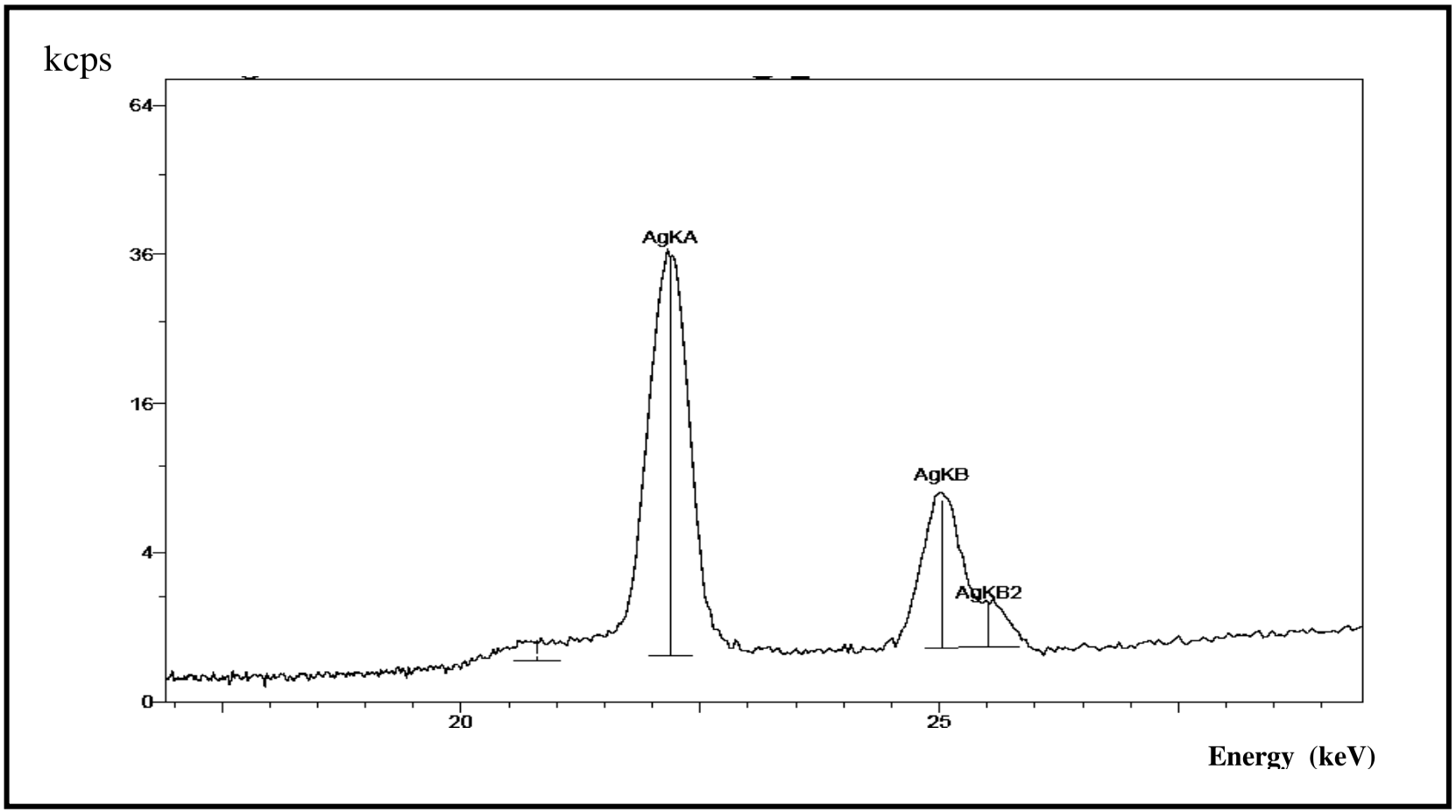
รูปที่ 3.8 XRF สเปกตรัมของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$



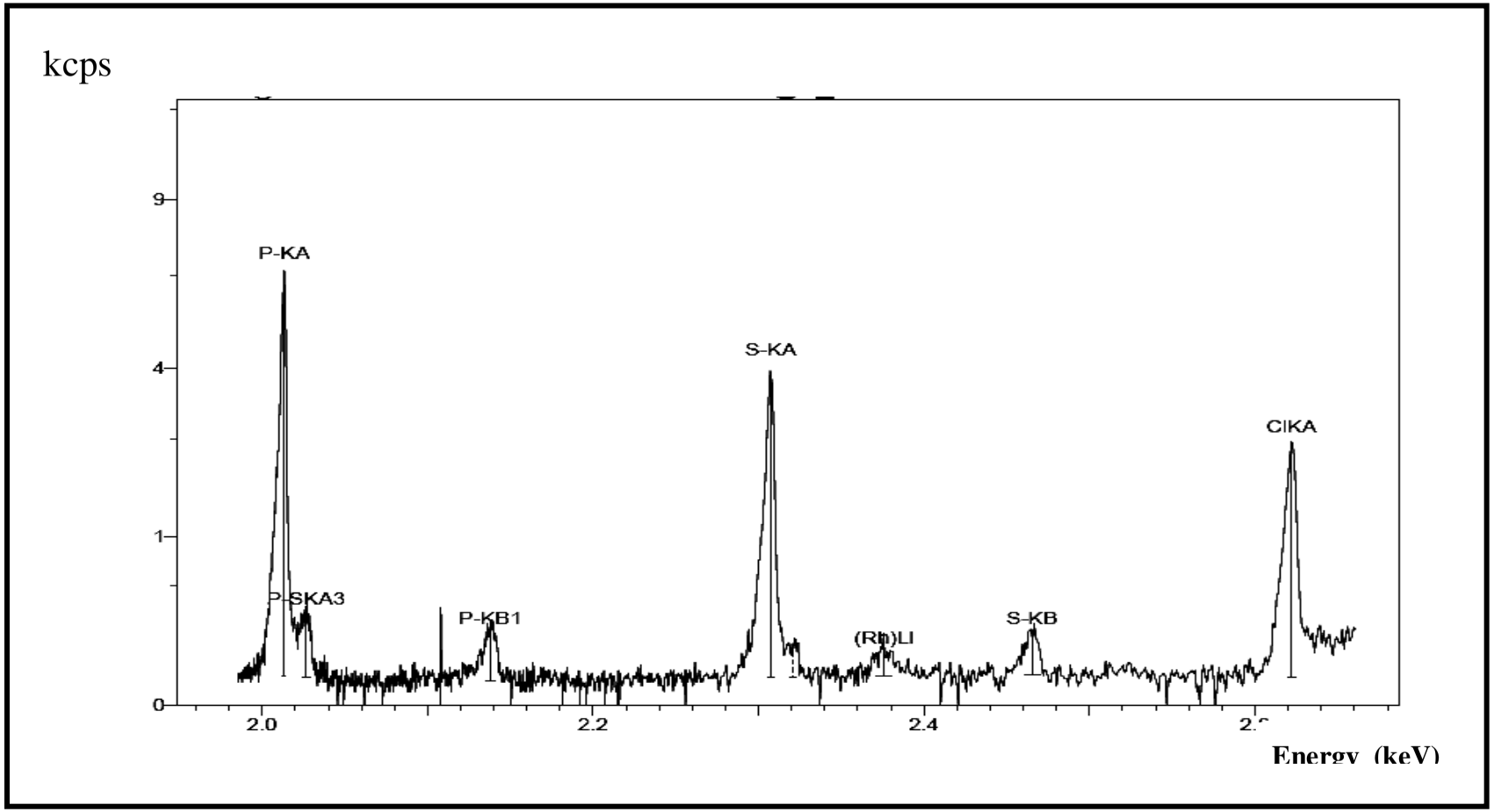
รูปที่ 3.9 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์,และ ฟอสฟอรัส ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$



รูปที่ 3.10 XRF สเปกตรัมของโบรมีนในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$



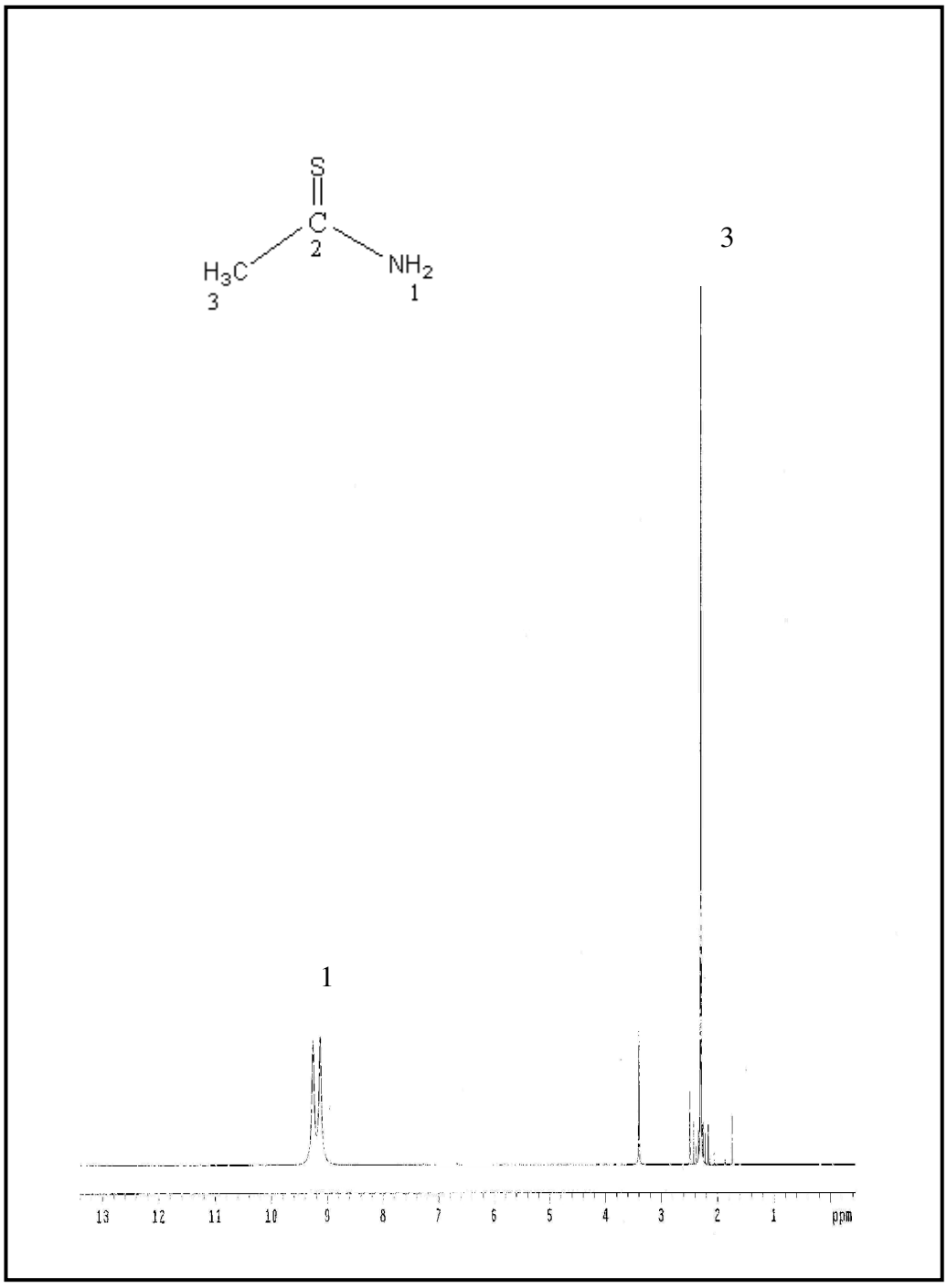
รูปที่ 3.11 XRF สเปกตรัมของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน{ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$



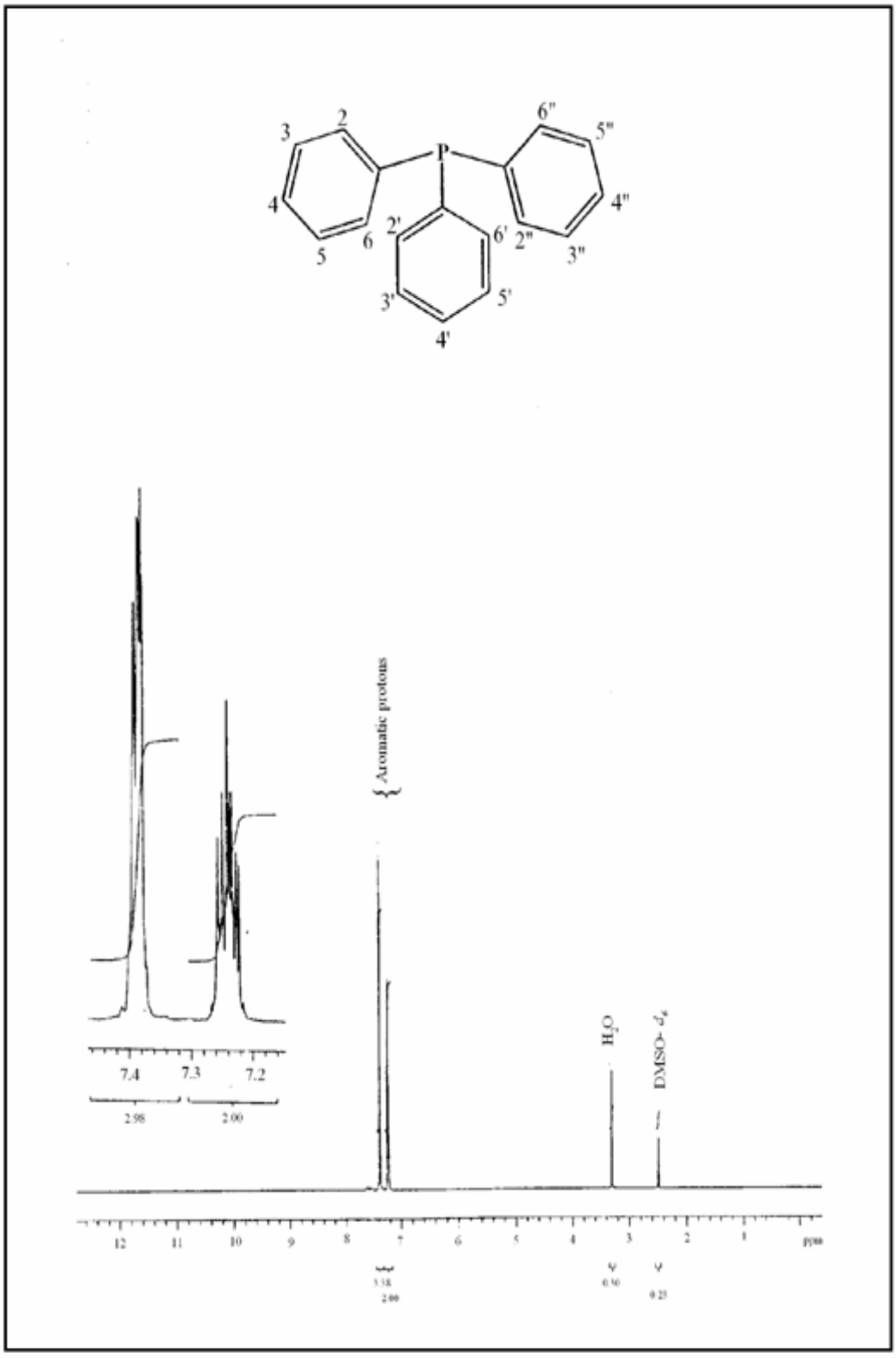
รูปที่ 3.12 XRF สเปกตรัมของซัลเฟอร์, ฟอสฟอรัสและ คลอรีนในสารประกอบเชิงซ้อน { $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$

3.6 ผลการศึกษา ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR

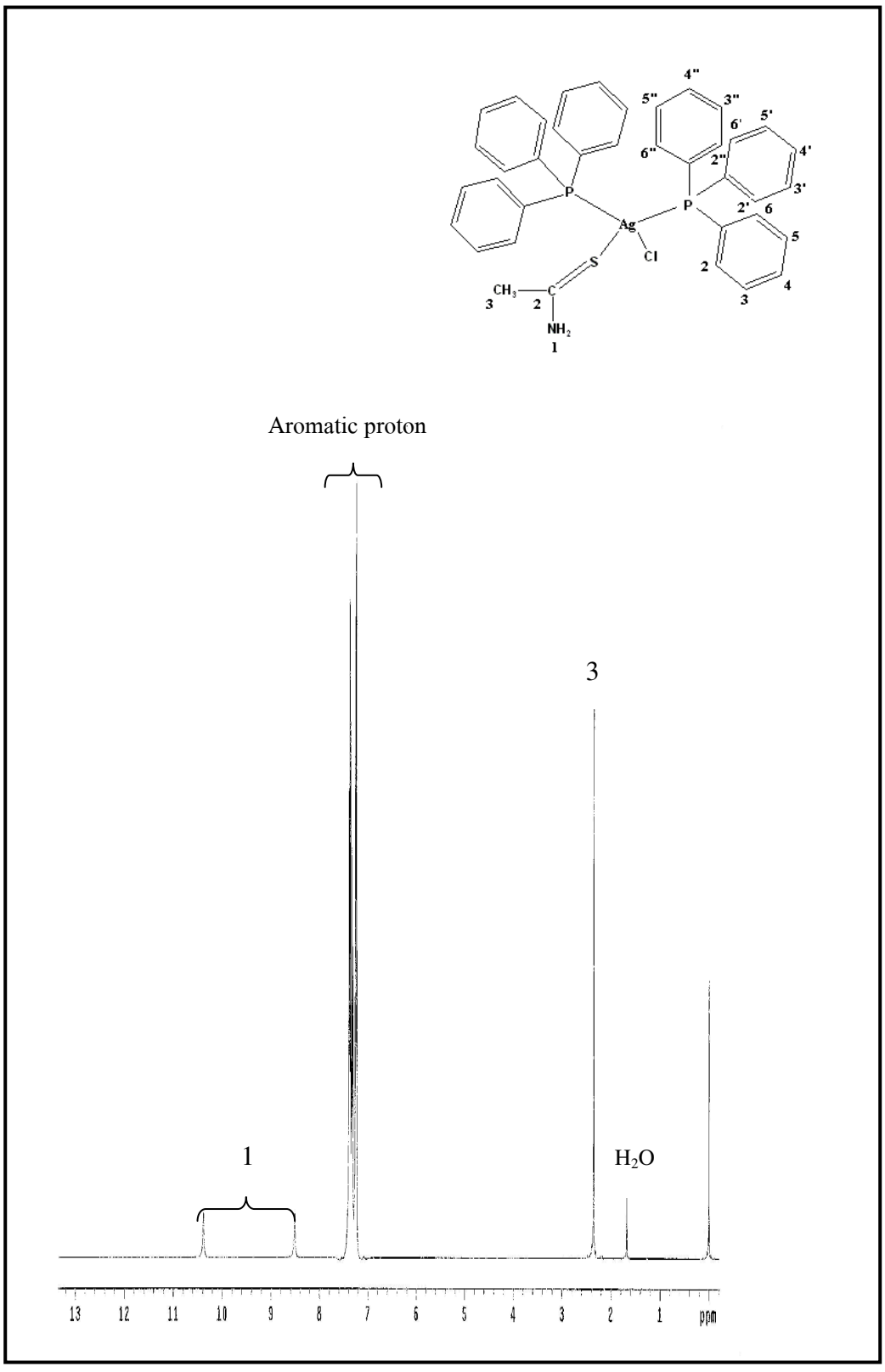
^{1}H NMR เสปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ ไตรฟีนิลฟอสฟีนและสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 3.13-3.17



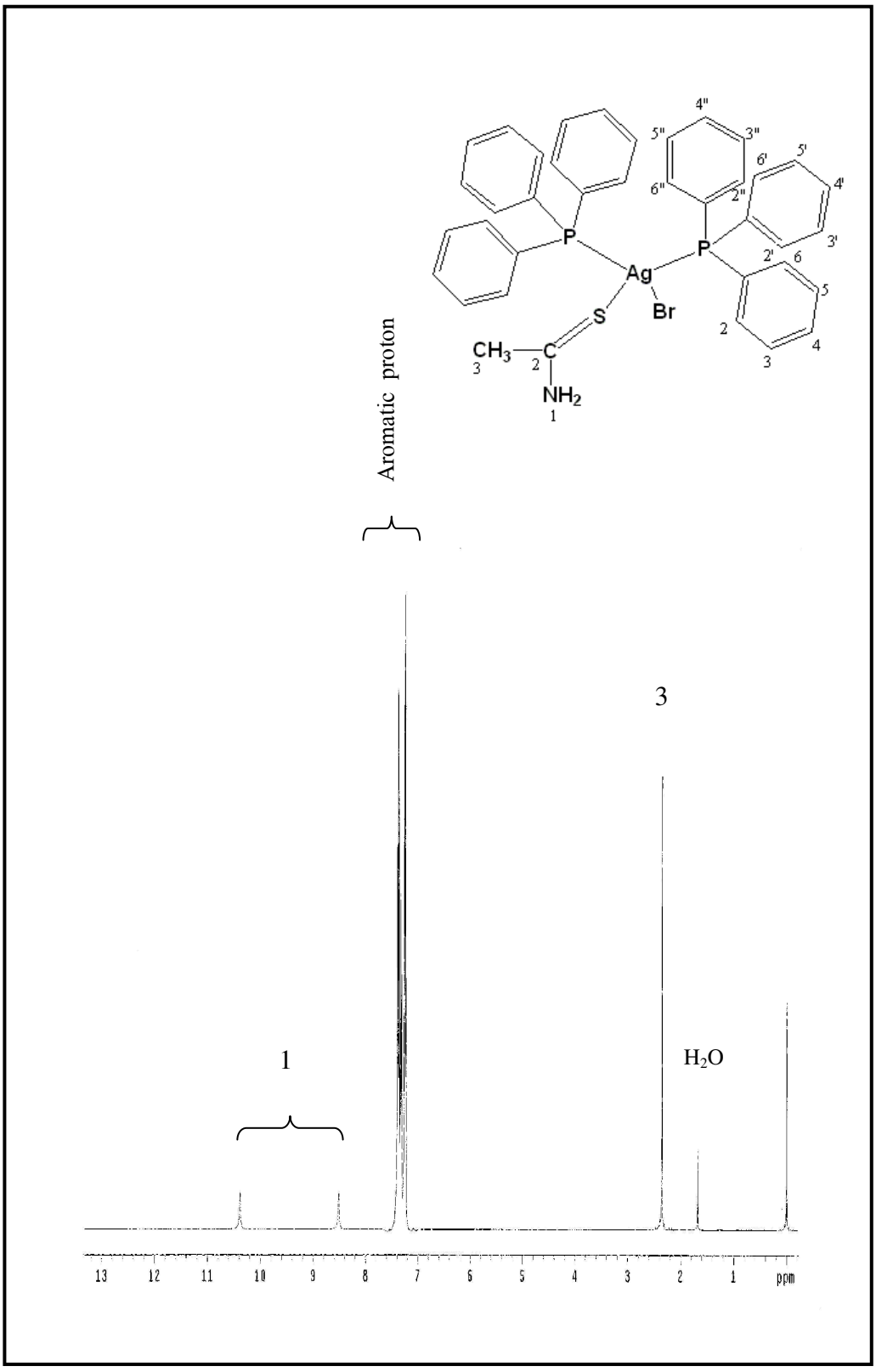
รูปที่ 3.13 ^{1}H NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ใน DMSO-d_6



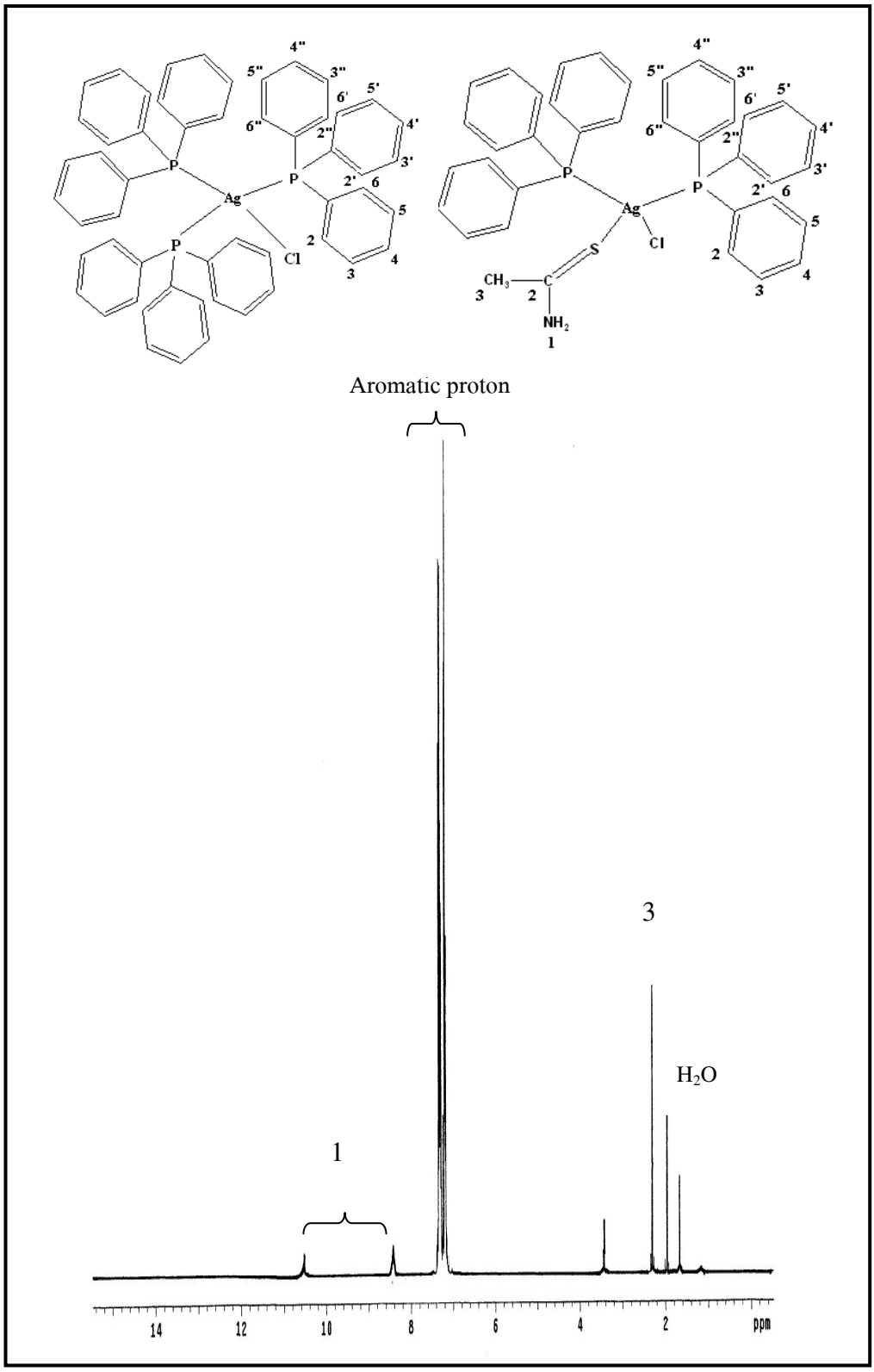
รูปที่ 3.14 ^{1}H NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนใน DMSO-d_6



รูปที่ 3.15 ^{1}H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ ใน $CDCl_3$

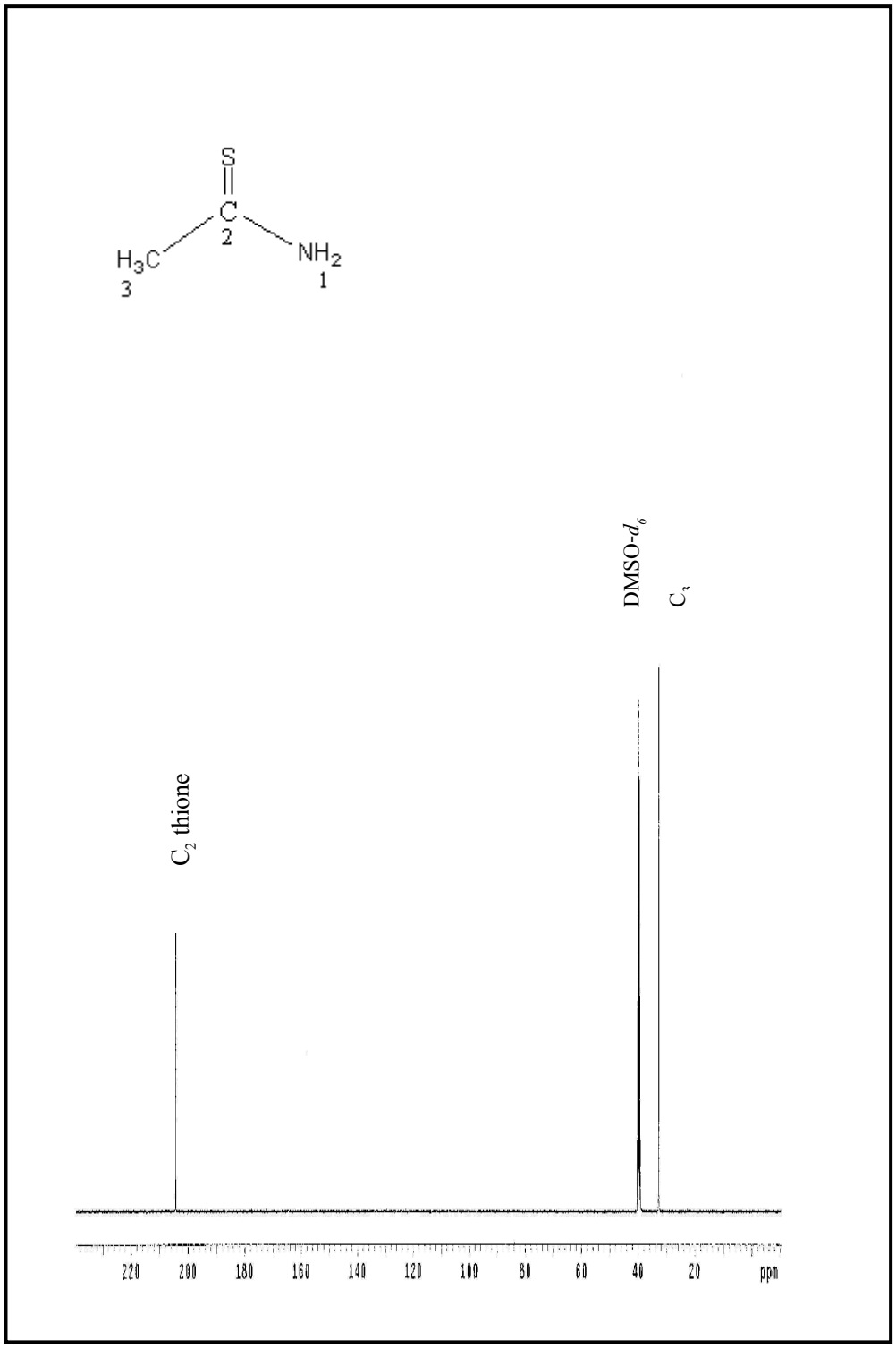


รูปที่ 3.16 ^{1}H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ใน $CDCl_3$

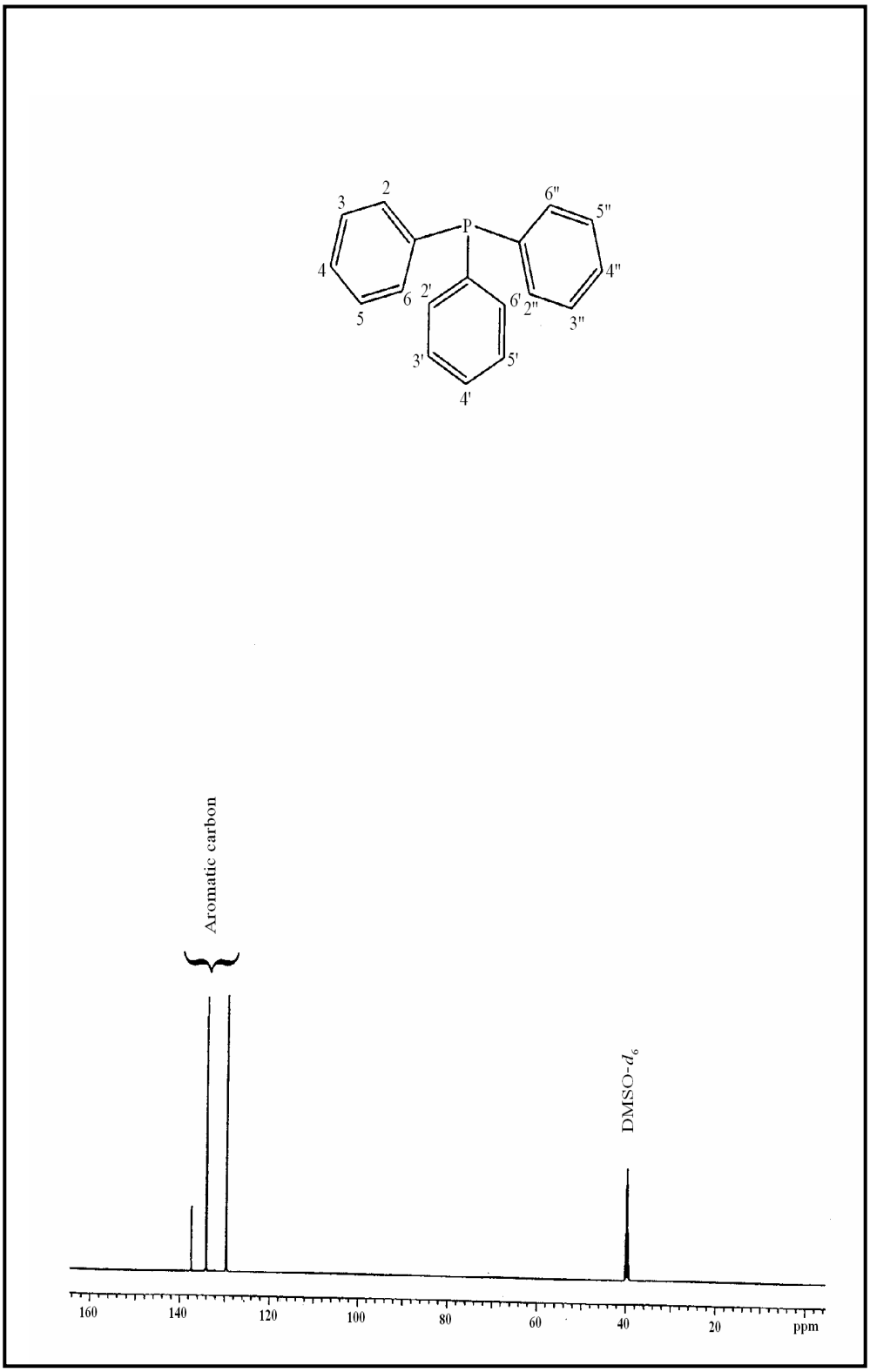


รูปที่ 3.17 ^{1}H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ใน $CDCl_3$

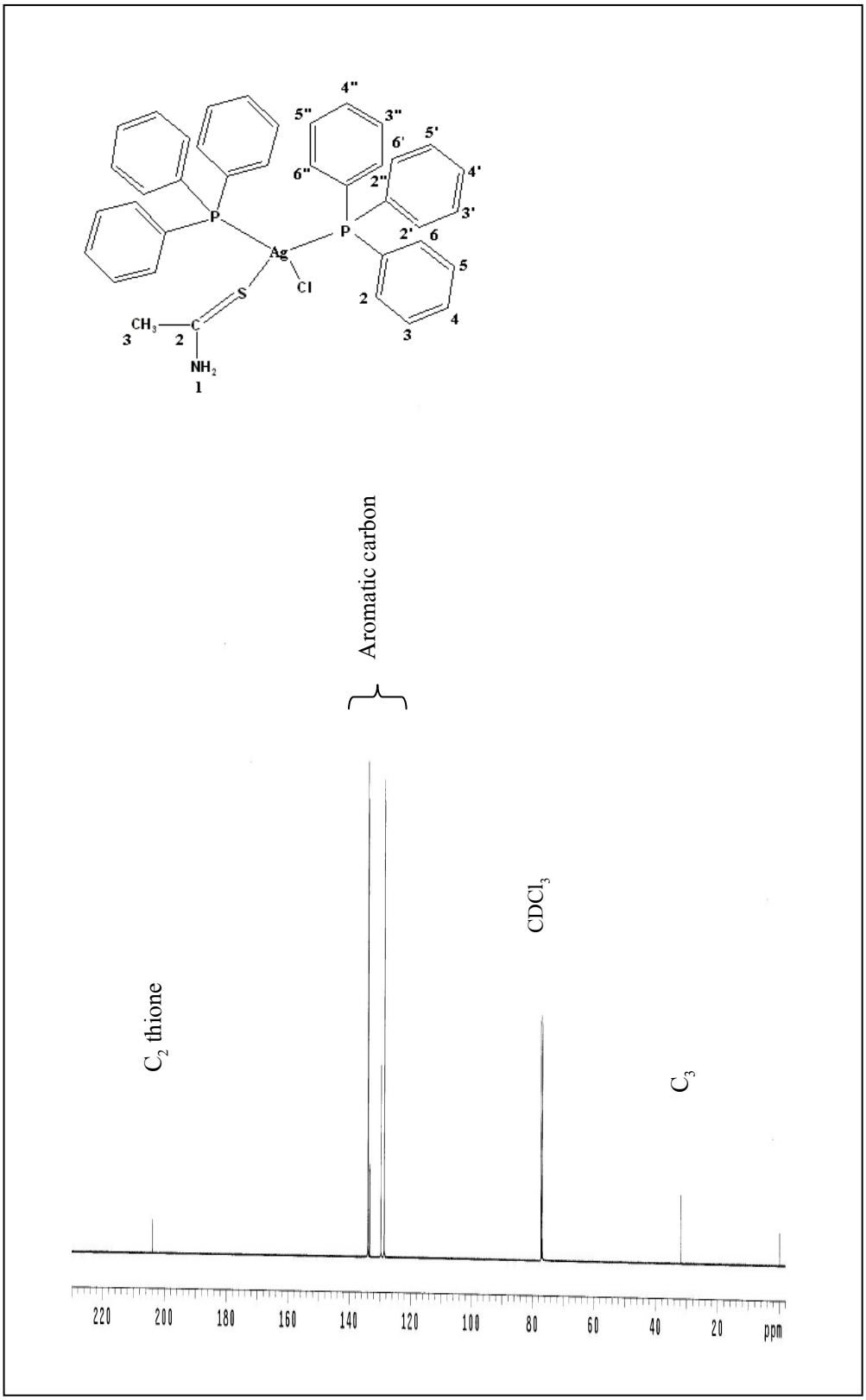
^{13}C NMR เสปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ ไตรฟีนิลฟอสฟีนและสารประกอบเชิงซ้อน แสดงดังรูปที่ 3.18-3.22



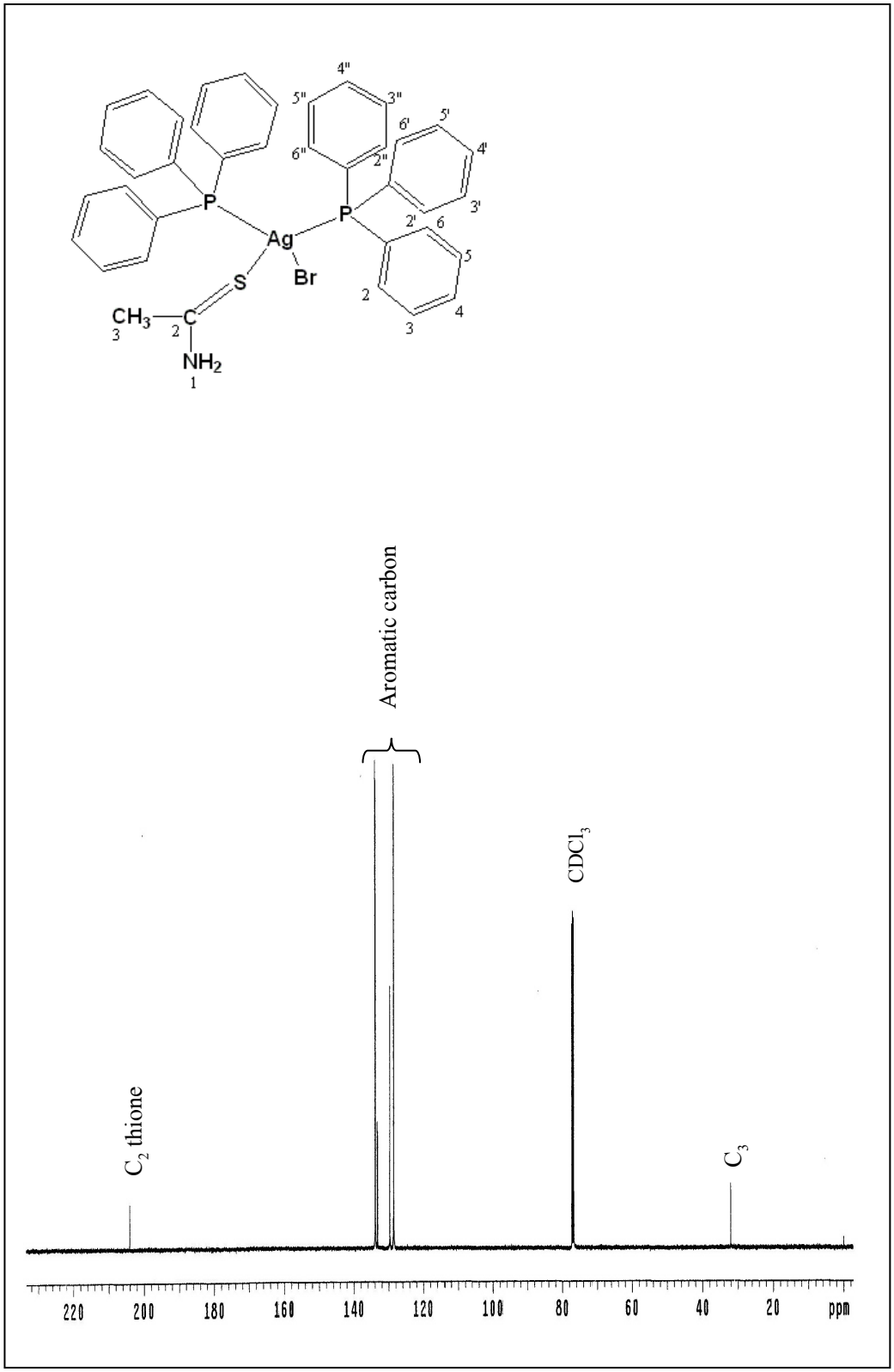
รูปที่ 3.18 ^{13}C NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ใน DMSO-d_6



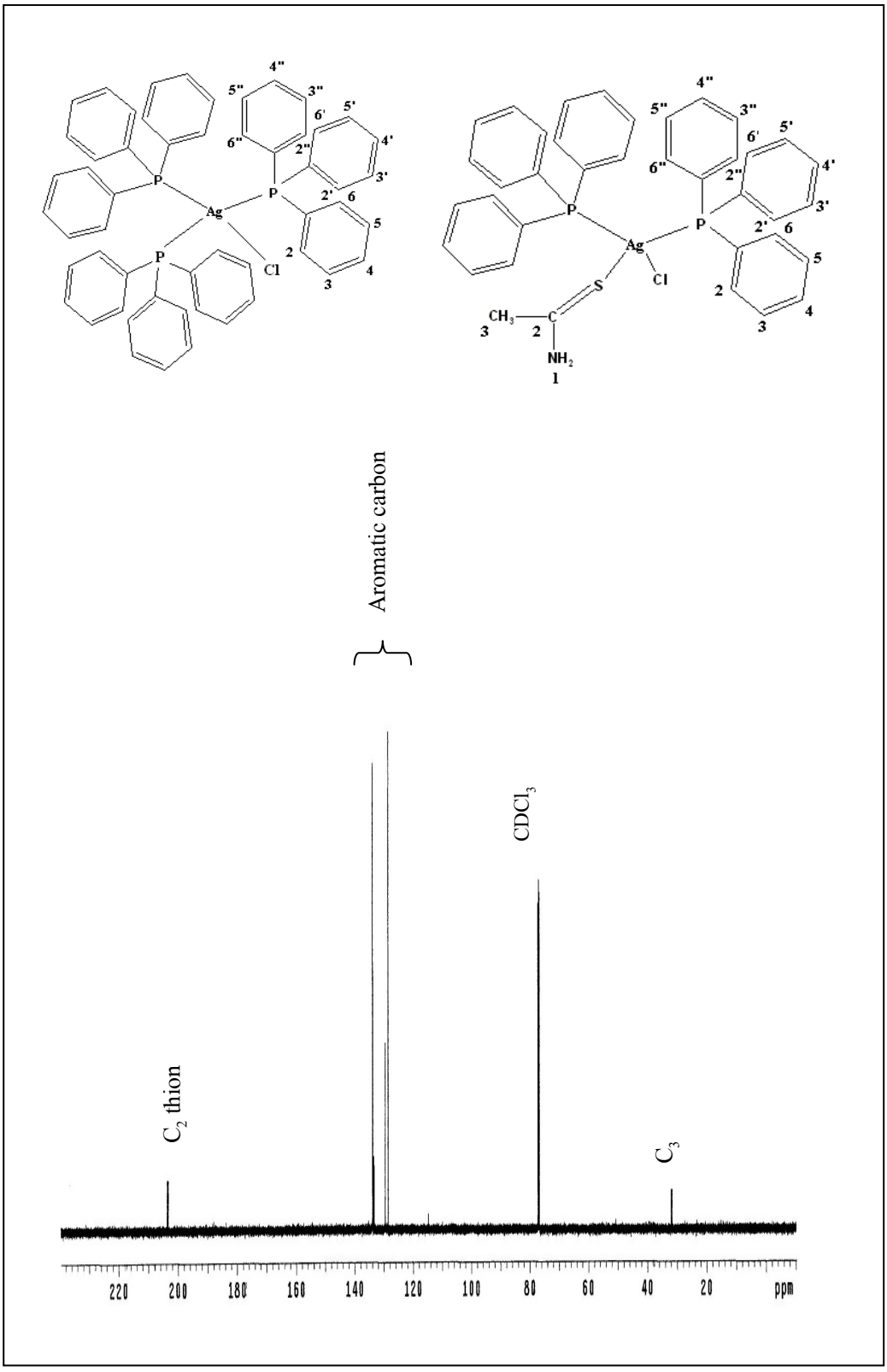
รูปที่ 3.19 ^{13}C NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนใน DMSO-d_6



รูปที่ 3.20 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ ใน $CDCl_3$



รูปที่ 3.21 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ ใน $CDCl_3$



รูปที่ 3.22 ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ใน $CDCl_3$

3.7 ผลการศึกษาโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยวโดยใช้โปรแกรม SHEL.XTL.NT version 6.12 จึงได้ข้อมูลผลึก ค่าของความยาวพันธะ มุมพันธะ และโครงสร้างของโมเลกุล ดังต่อไปนี้

ตาราง 3.5 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$

Empirical formula	$C_{38}\ H_{35}\ Ag\ Cl\ N\ P_2\ S$	
Formula weight	742.99	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 11.9140(5) Å	α= 84.854(1)°
	b = 13.2068(6) Å	β= 67.333(1)°
	c = 13.5971(6) Å	γ= 65.517(1)°
Volume	1790.43(14) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.378 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.812 mm^{-1}	
F(000)	760	
Crystal size	0.287 x 0.121 x 0.094 mm^3	
Theta range for data collection	1.63 to 25.00°	
Index ranges	-12<=h<=14, -15<=k<=15, 0<=l<=16	
Reflections collected	6318	
Independent reflections	6318 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.00฀	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.930 and 0.738	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6318 / 2 / 404	
Goodness-of-fit on F^2	1.016	
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R1$ = 0.0328, $wR2$ = 0.0784	

R indices (all data)	*R1* = 0.0382, *wR2* = 0.0811
Largest diff. peak and hole	0.344 and -0.229 e. $Å^{-3}$

ตาราง 3.6 ความยาวพันธะในโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$

พันธะ	ความยาวพันธะ [Å]
Ag(1)-P(1)	2.4544(7)
Ag(1)-P(2)	2.4875(7)
Ag(1)-S(1)	2.6099(8)
Ag(1)-Cl(1)	2.6411(7)
S(1)-C(1)	1.672(3)
P(1)-C(11)	1.824(3)
P(1)-C(31)	1.825(3)
P(1)-C(21)	1.828(3)
P(2)-C(51)	1.823(3)
P(2)-C(41)	1.823(3)
P(2)-C(61)	1.829(2)
N(1)-C(1)	1.291(4)

ตาราง 3.7 มุมพันธะของโมเลกุล$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$

พันธะ	มุมพันธะ [^{o}]
P(1)-Ag(1)-P(2)	126.25(2)
P(1)-Ag(1)-S(1)	106.84(3)
P(2)-Ag(1)-S(1)	101.55(3)
P(1)-Ag(1)-Cl(1)	111.24(2)
P(2)-Ag(1)-Cl(1)	101.47(3)
S(1)-Ag(1)-Cl(1)	108.20(2)

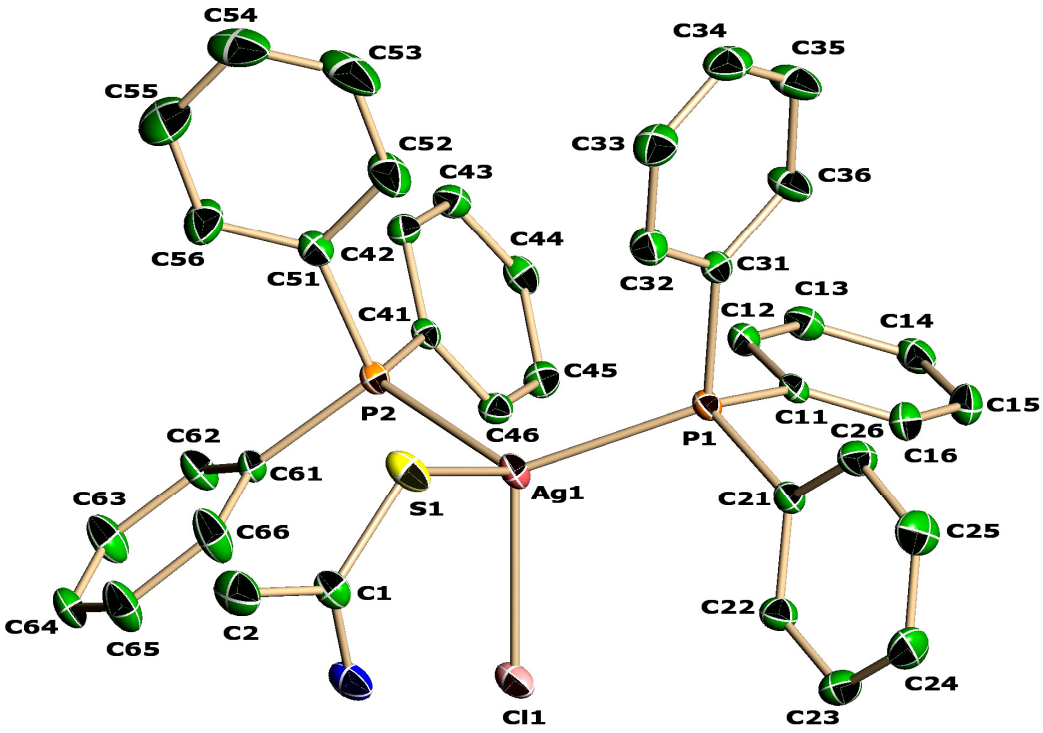
ตาราง 3.8 พันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$]

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
N(1)-H(2)...Cl(1)#1	0.883(18)	2.46(2)	3.311(3)	162(3)
N(1)-H(1)...Cl(1)	0.889(18)	2.45(2)	3.326(3)	167(3)

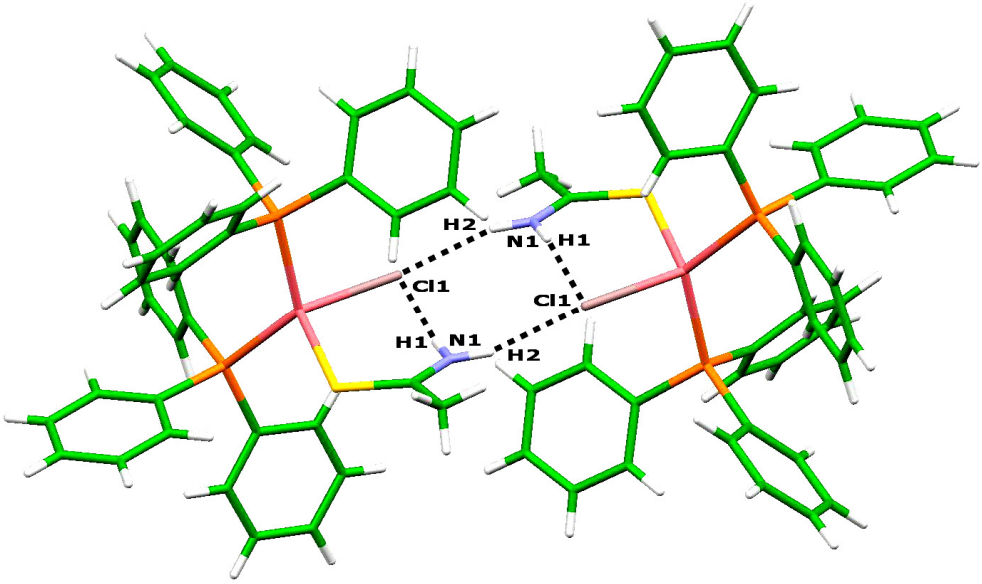
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+1,-z

หมายเหตุ D = Donor atom (อะตอมให้อิเล็กตรอน)

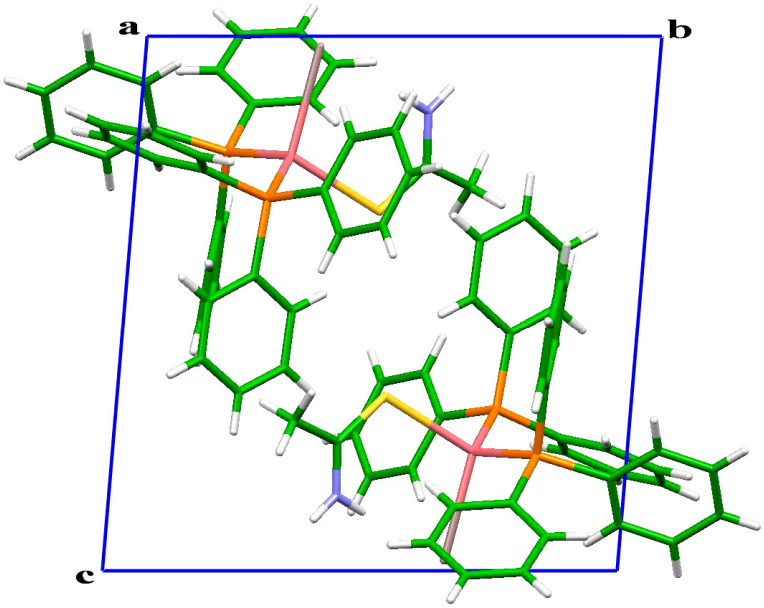
A = Acceptor atom (อะตอมรับอิเล็กตรอน)



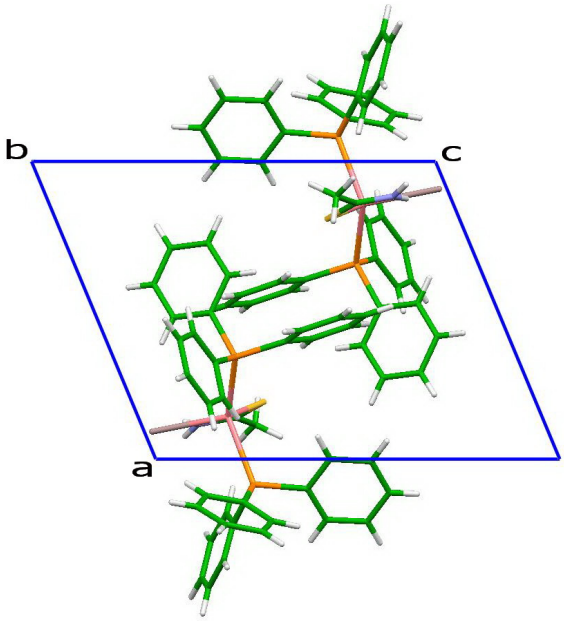
รูปที่ 3.23 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$]



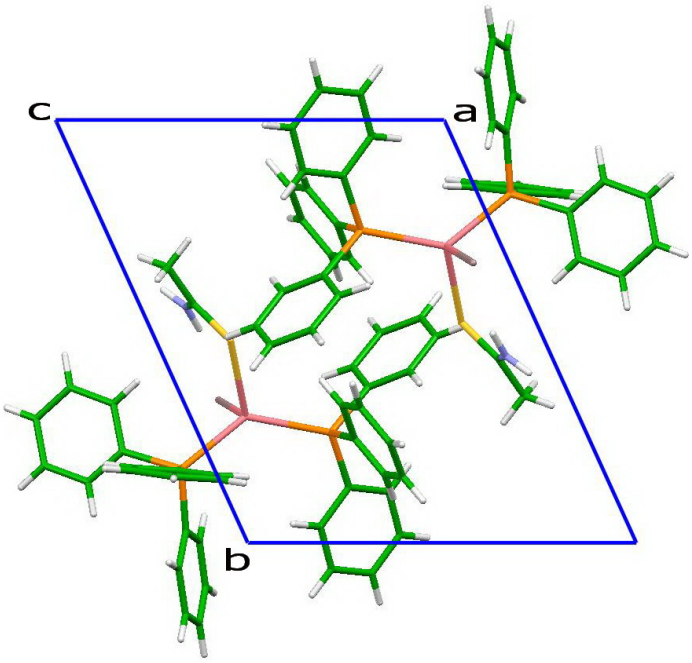
รูปที่ 3.24 อันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$



รูปที่ 3.25 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ใ นหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *a*



รูปที่ 3.26 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl)$ ในหน่วยเซลล์ พล็อตตามแกน *b*



รูปที่ 3.27 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl)$ ในหน่วยเซลล์ พล็อตตามแกน *c*

ตาราง 3.9 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$

Empirical formula	$C_{38}\ H_{35}\ Ag\ Br\ N\ P_2\ S$	
Formula weight	787.45	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 11.9203(6) Å	α= 83.9690(10)°
	b = 13.4552(6) Å	β= 67.9220(10)°
	c = 13.5651(6) Å	γ= 63.9750(10)°
Volume	1807.05(15) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.447 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.836 mm^{-1}	
F(000)	796	
Crystal size	0.208 x 0.167 x 0.12 mm^3	
Theta range for data collection	1.62 to 28.03°	
Index ranges	-15<=h<=15, -17<=k<=17, -17<=l<=17	
Reflections collected	21773	
Independent reflections	8719 [R(int) = 0.0236]	
Completeness to theta = 28.03°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.800 and 0.706	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8719 / 2 / 404	
Goodness-of-fit on F^2	1.030	
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R1$ = 0.0314, $wR2$ = 0.0736	
R indices (all data)	$R1$ = 0.0447, $wR2$ = 0.0792	
Largest diff. peak and hole	0.707 and -0.512 e. $Å^{-3}$	

ตาราง 3.10 ความยาวพันธะในโมเลกุล[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$]

พันธะ	ความยาวพันธะ [Å]
Ag(1)-P(1)	2.4585(6)
Ag(1)-P(2)	2.4887(6)
Ag(1)-S(1)	2.6072(7)
Ag(1)-Br(1)	2.7455(3)
S(1)-C(1)	1.664(3)
P(1)-C(31)	1.823(2)
P(1)-C(21)	1.824(2)
P(1)-C(11)	1.826(2)
P(2)-C(51)	1.817(2)
P(2)-C(41)	1.822(2)
P(2)-C(61)	1.826(2)
N(1)-C(1)	1.297(3)

ตาราง 3.11 มุมพันธะของโมเลกุล[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$]

พันธะ	มุมพันธะ [^{o}]
P(1)-Ag(1)-P(2)	126.66(2)
P(1)-Ag(1)-S(1)	107.92(2)
P(2)-Ag(1)-S(1)	100.90(2)
P(1)-Ag(1)-Br(1)	109.906(16)
P(2)-Ag(1)-Br(1)	99.939(16)
S(1)-Ag(1)-Br(1)	110.755(17)

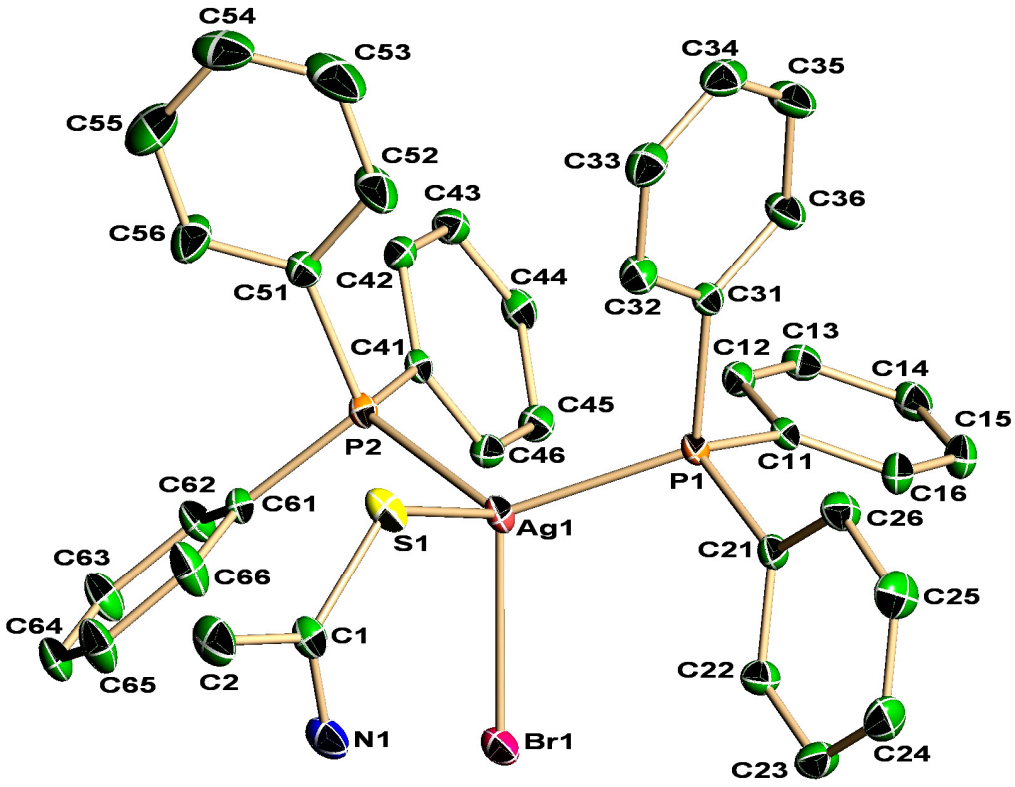
ตาราง 3.12 พันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$]

D-H...A [°]	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA)
N(1)-H(2)...Br(1)#1	0.885(17)	2.68(2)	3.461(2)	147(3)
N(1)-H(1)...Br(1)	0.881(18)	2.615(19)	3.477(2)	166(3)

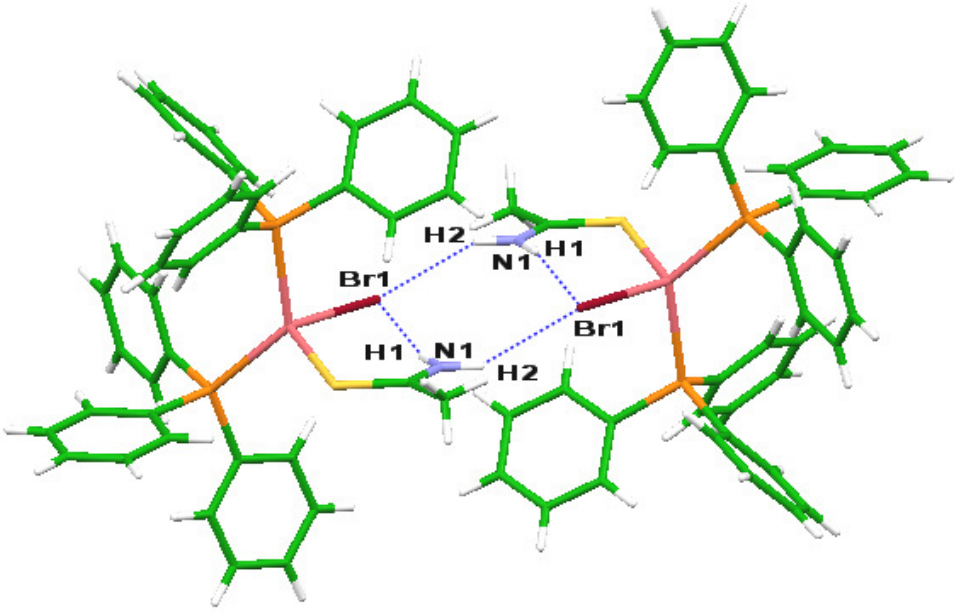
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+1,-z

หมายเหตุ D = Donor atom (อะตอมให้อิเล็กตรอน)

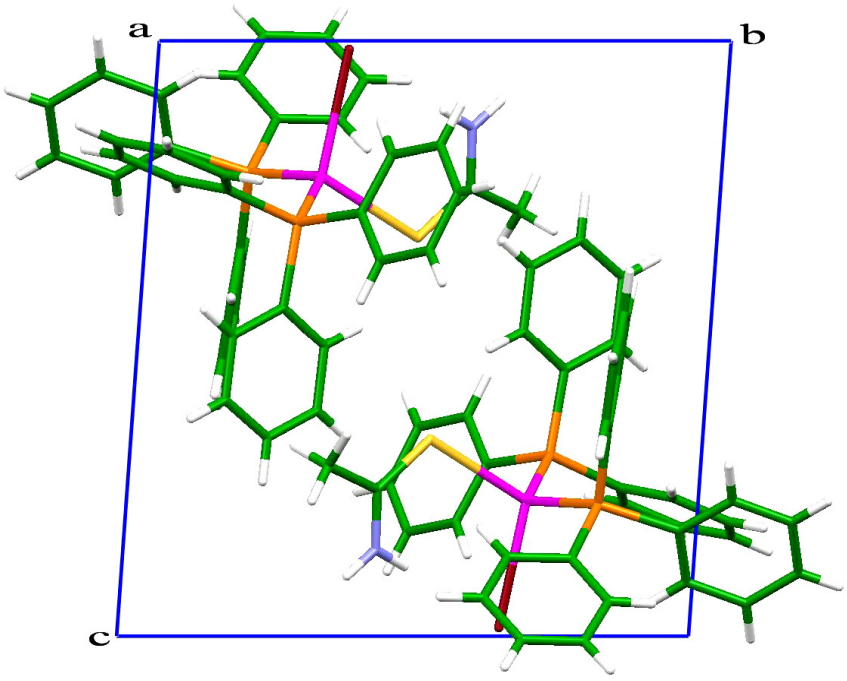
A = Acceptor atom (อะตอมรับอิเล็กตรอน)



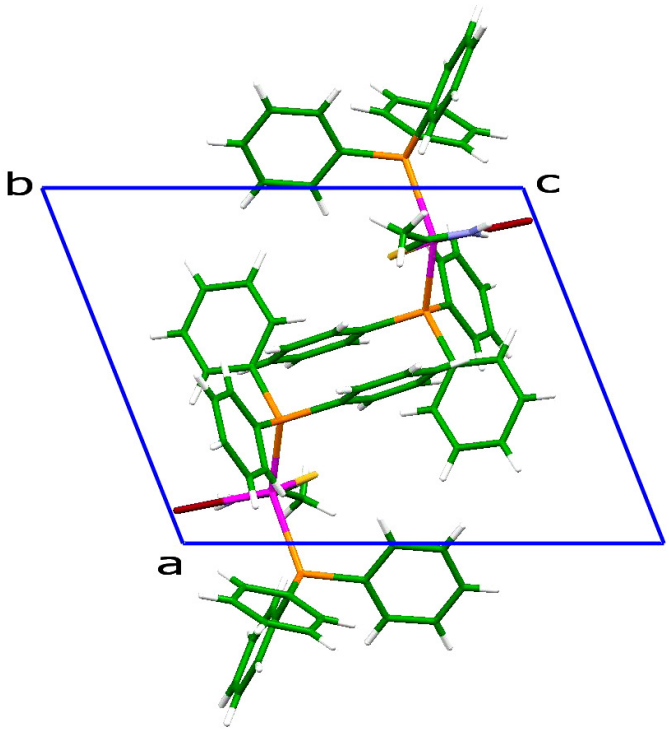
รูปที่ 3.28 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$]



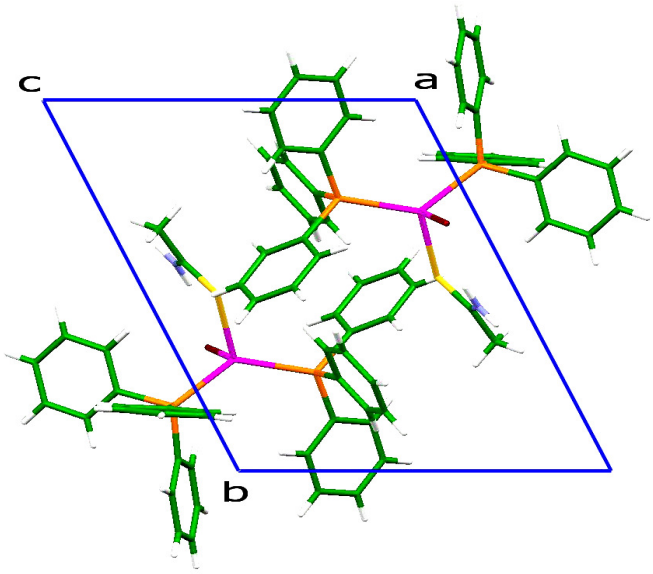
รูปที่ 3.29 อันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$]



รูปที่ 3.30 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [$Ag(PPh_3)_2(TAA)Br$) ในหน่วยเซลล์พลึอตตามแกน *a*



รูปที่ 3.31 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ ในหน่วยเซลล์พลึอตตามแกน *b*



รูปที่ 3.32 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br)$ ในหน่วยเซลล์พลึอตตามแกน *c*

ตาราง 3.13 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน

{[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl$][$Ag(PPh_3)_3Cl$]}·0.5CH_3OH

Empirical formula	C_{93} H_{82} Ag_2 Cl_2 N O P_5 S	
Formula weight	1703.15	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	*Cc*	
Unit cell dimensions	a = 18.5869(7) Å	α = 90°
	b = 19.5999(7) Å	β = 101.128(1)°
	c = 23.4557(8) Å	γ = 90°
Volume	8384.3(5)Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.349 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.698 mm^{-1}	
F(000)	3496	
Crystal size	0.253 x 0.184 x 0.114 mm^3	
Theta range for data collection	1.53 to 25.00°	
Index ranges	-22<=h<=22, -23<=k<=23, -27<=l<=27	
Reflections collected	39292	
Independent reflections	14597 [R(int) = 0.0291]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.877	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14597 / 4 / 957	
Goodness-of-fit on F^2	1.006	
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0711	
R indices (all data)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0731	
Largest diff. peak and hole	0.404 and -0.195 e. Å^{-3}	

ตาราง 3.14 ความยาวพันธะของ $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$

พันธะ	ความยาวพันธะ [Å]
Ag(1)-P(2)	2.4452(9)
Ag(1)-P(1)	2.4851(9)
Ag(1)-S(1)	2.5987(12)
Ag(1)-Cl(1)	2.6312(11)
S(1)-C(1)	1.693(4)
P(1)-C(15)	1.815(3)
P(1)-C(9)	1.823(4)
P(1)-C(3)	1.826(4)
P(2)-C(33)	1.814(4)
P(2)-C(21)	1.822(4)
P(2)-C(27)	1.834(4)
N(1)-C(1)	1.275(5)
Ag(2)-P(4)	2.5364(9)
Ag(2)-P(3)	2.5506(8)
Ag(2)-P(5)	2.5738(8)
Ag(2)-Cl(2)	2.6163(9)
P(3)-C(45)	1.825(3)
P(3)-C(51)	1.827(3)
P(3)-C(39)	1.830(3)
P(4)-C(63)	1.825(4)
P(4)-C(69)	1.826(4)
P(4)-C(57)	1.829(4)
P(5)-C(75)	1.820(4)
P(5)-C(87)	1.833(3)
P(5)-C(81)	1.843(4)

ตาราง 3.15 มุมพันธะของสารประกอบเชิงซ้อน

$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$

พันธะ	มุมพันธะ [°]
P(2)-Ag(1)-P(1)	125.43(3)
P(2)-Ag(1)-S(1)	115.76(4)
P(1)-Ag(1)-S(1)	98.77(4)
P(2)-Ag(1)-Cl(1)	103.49(3)
P(1)-Ag(1)-Cl(1)	105.28(4)
S(1)-Ag(1)-Cl(1)	106.68(4)
P(4)-Ag(2)-P(3)	114.37(3)
P(4)-Ag(2)-P(5)	115.42(3)
P(3)-Ag(2)-P(5)	112.27(3)
P(4)-Ag(2)-Cl(2)	103.66(3)
P(3)-Ag(2)-Cl(2)	104.16(3)
P(5)-Ag(2)-Cl(2)	105.42(3)

ตาราง 3.16 พันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน

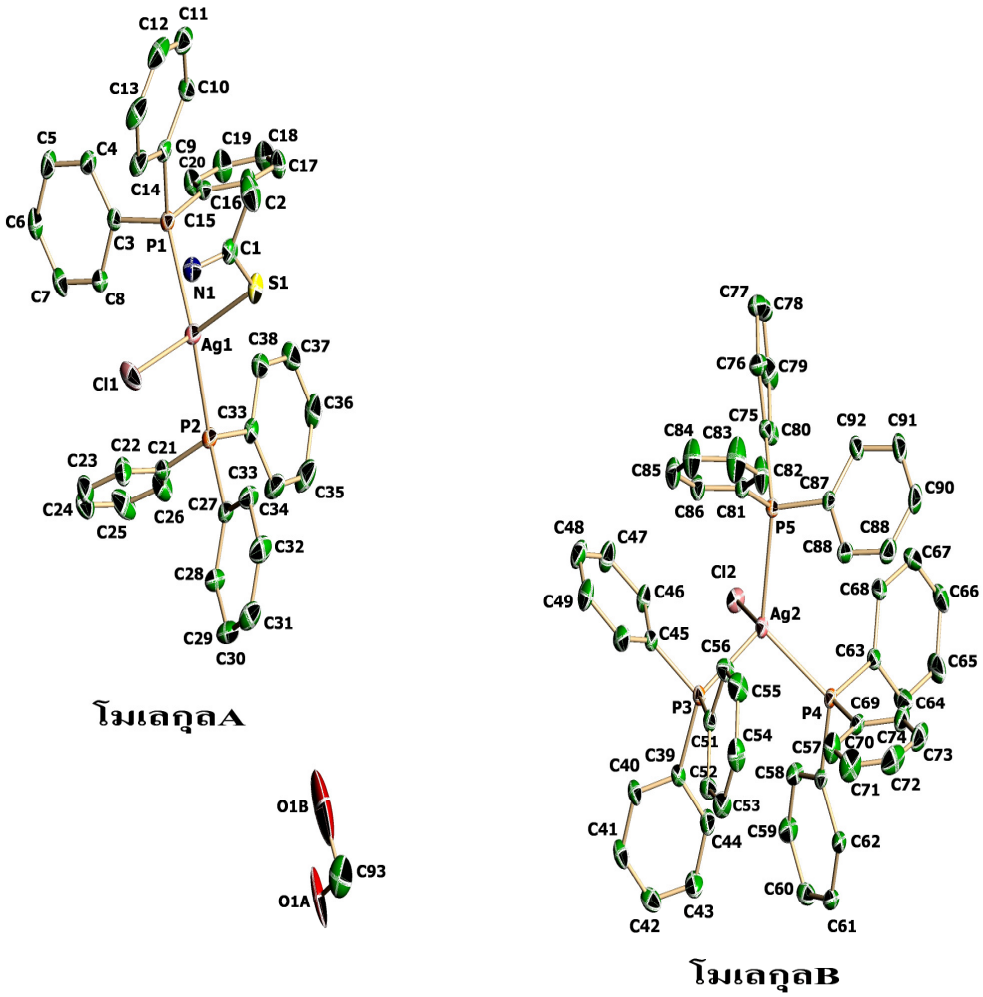
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
N(1)-H(1B)...Cl(1)	0.86	2.37	3.218(4)	168.5
N(1)-H(1A)...Cl(2)#1	0.86	2.39	3.241(3)	173.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+1,-z

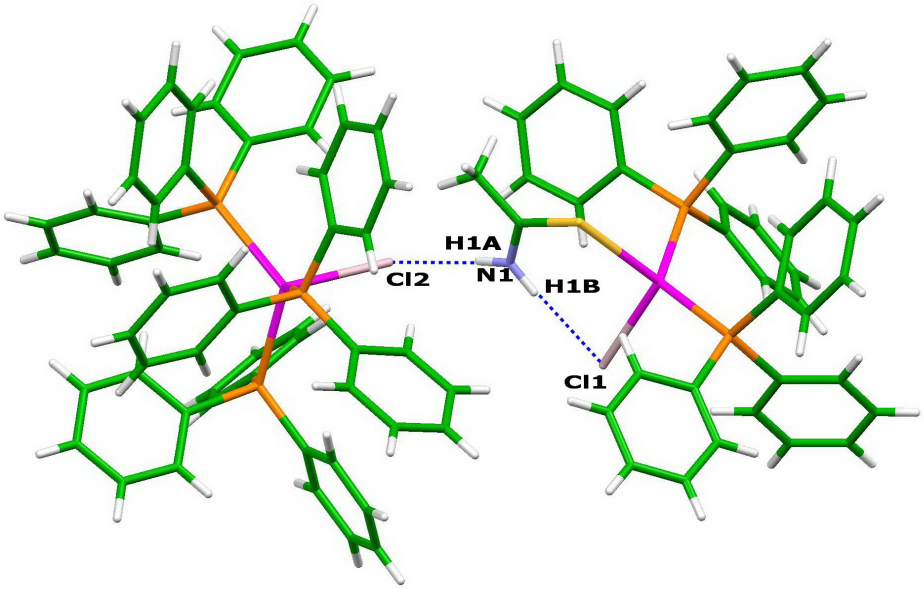
หมายเหตุ D = Donor atom (อะตอมให้อิเล็กตรอน)

A = Acceptor atom (อะตอมรับอิเล็กตรอน)

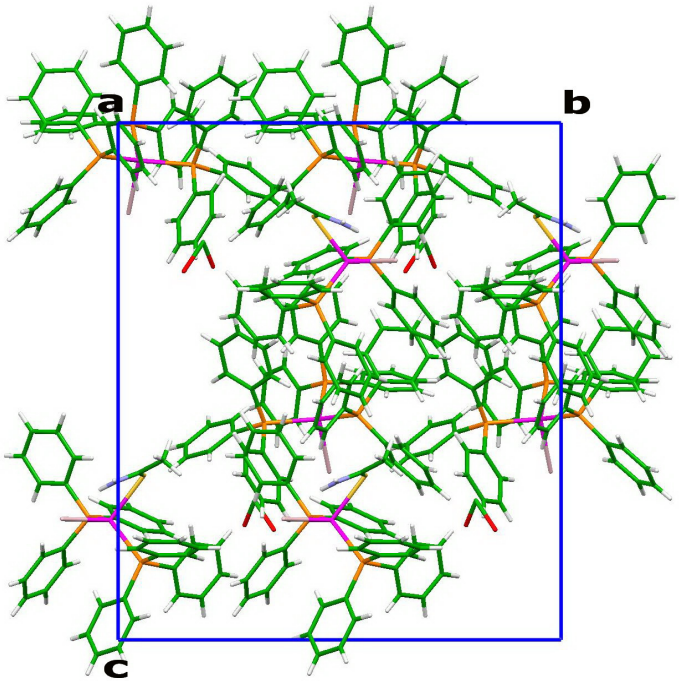


รูปที่ 3.33 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน

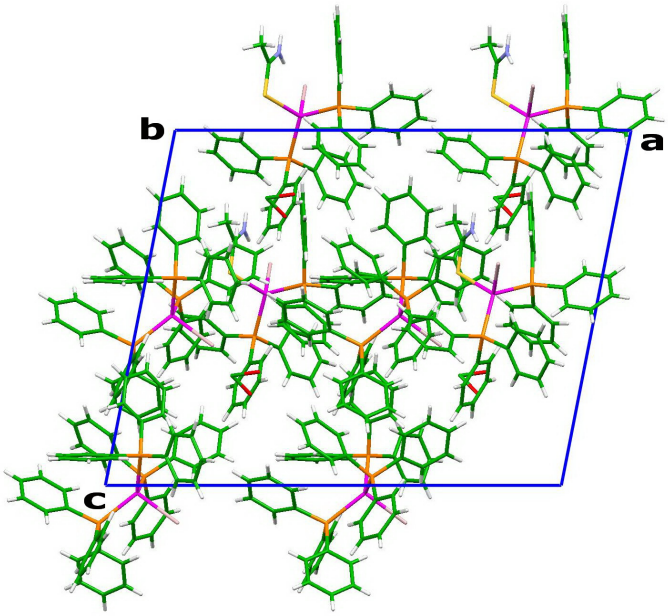
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$



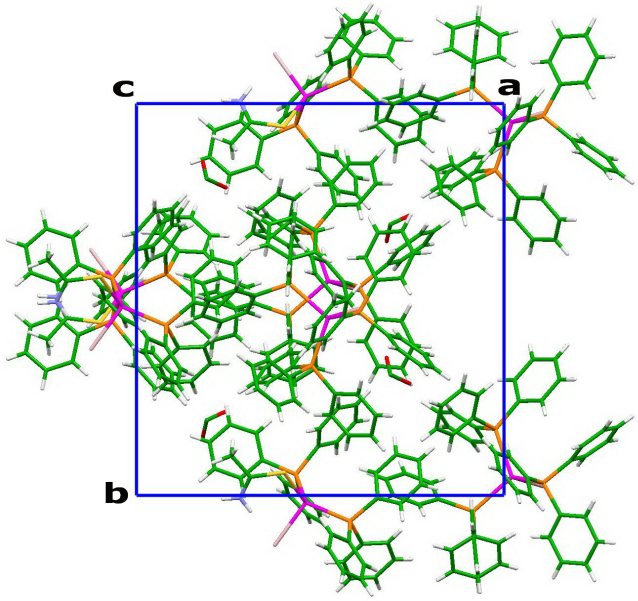
รูปที่ 3.34 อันตรกิริยาแบบพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$



รูปที่ 3.35 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ในหน่วยเซลล์พล็อตตามแกน *a*



รูปที่ 3.36 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ในหน่วยเซลล์พลึอตตามแกน *b*



รูปที่ 3.37 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ในหน่วยเซลล์พลึอตตามแกน *c*

บทที่ 4

วิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์และการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์ (I) ที่สังเคราะห์ได้มีทั้งหมด 3 สาร โดยสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างเกลือของซิลเวอร์(I) เฮไลด์ (AgX ; X = Cl, Br) กับลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ (TAA) และไตรฟีนิลฟอสฟีน (PPh_3) ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Cl]$, $[Ag(PPh_3)_2(TTA)Br]$ และ $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]\ [Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ โดยสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามมีลักษณะผลึกเป็นรูปเหลี่ยม ไม่มีสี และมีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 193-195 ^{0}C, 185-187 ^{0}C และ 177-179 ^{0}C ตามลำดับ

4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน

จากการหาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ พบว่าผลที่ได้จาการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการคำนวณจากสูตรโมเลกุล ดังแสดงในตาราง 3.4

4.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืน FT-IR

ในการศึกษาทางอินฟาเรดสเปกโทรสโกปีเป็นการศึกษาแถบการดูดกลืนพลังงานของหมู่ฟังก์ชันต่างๆในสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์อิสระว่าลิแกนด์ใช้อะตอมใดในการเกิดพันธะกับโลหะ โดยได้มีการศึกษาแถบการดูดกลืนของสารประกอบเชิงซ้อนและลิแกนด์ในกลุ่มไธโอเอไมด์ที่สำคัญ โดยแบนด์ I คือแถบการดูดกลืนของ ν (C-N)+ δ(N-H) แบนด์ II คือแถบการดูดกลืนของ ν(C=N)+ ν (C-N)+ ν(C=S) แบนด์ III คือแถบการดูดกลืนของ ν(C=S) + ν(C-N) และแบนด์ IV คือแถบการดูดกลืนของ ν(C=S) ดังตาราง 4.1

ตารางที่ 4.1 แถบการดูดกลืนที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อนและลิแกนด์ในกลุ่มไธโอเอไมด์

References	ตำแหน่งที่ดูดกลืน (cm^{-1})	แถบการดูดกลืน
Karagiannidis *et al*., 1989	2900 1510 (แบนด์ I) 1320 (แบนด์ II) 1000 (แบนด์ III) 750 (แบนด์ IV)	ν (N-H) $\delta(NH_2)$ ν(C=N)+ ν (C-N)+ ν(C=S) ν(C=S) + ν(C-N) ν(C=S)
Lecomte *et al*., 1989	3180-3130 (แบนด์ I) 1505-1515 (แบนด์ II) 1330-1250 (แบนด์ III) 1030-990 (แบนด์ IV) 900 (แบนด์ V)	ν (N-H) $\delta(NH_2)$ ν(C=N)+ ν (C-N)+ ν(C=S) ν(C=S) + ν(C-N) ν(C=S)
Hadjikakou *et al* ., 1991	3060 1525 (แบนด์ I) 1300 (แบนด์ II) 1020 (แบนด์ II) 655 (แบนด์ II)	ν (N-H) ν (C-N)+ δ(N-H) ν_s(C-N) + δ (N-H)ν(C=S) ν(C=S) + ν(C-N) ν(C=S)
Singh *et al*., 1995	1500 (แบนด์ I) 1300 (แบนด์ II) 1000 (แบนด์ III) 800 (แบนด์ IV)	ν (C-N)+ δ(N-H) ν_s(C=N) + ν(C=S) + ν(C-H) ν_s (C-N + (C-S) ν_s (C-S)
Saithong *et al*., 2008	3334-3184 1630 1537-1493 (แบนด์ I) 1276-1292 (แบนด์ II) 1027 (แบนด์ III) 779 (แบนด์ IV)	ν (N-H) $\delta(NH_2)$ δ(N-H) ν (C-N) ν (C=N) + ν(C=S) ν(C-S) + ν(C-N) ν(C=S)

จากการศึกษาแถบการดูดกลืนของสารประกอบเชิงซ้อนและลิแกนด์ในกลุ่มไธโอเอไมด์สามารถสรุปแถบการดูดกลืนที่สำคัญดังนี้

แถบการดูดกลืน	**แบนด์ที่**	**ตำแหน่งที่ดูดกลืน**
ν (N-H)		3334-2900 cm^{-1}
$\delta(NH_2)$		1630- 1505 cm^{-1}
ν (C-N)+ δ(N-H)	แบนด์ I	1537-1500 cm^{-1}
ν(C=N)+ ν (C-N)+ ν(C=S)	แบนด์ II	1330-1250 cm^{-1}
ν(C=S) + ν(C-N)	แบนด์ III	1292- 990 cm^{-1}
ν(C=S)	แบนด์ IV	900- 750 cm^{-1}

โดยแบนด์ I และ II ของไธโอเอไมด์ เป็นแถบการดูดกลืนของ ν(C-N) เป็นส่วนใหญ่ ส่วนแบนด์ III และ IV เป็นแถบการดูดกลืนของ ν(C=S) แต่แบนด์ III มี ν(C-N) ร่วมด้วยเล็กน้อย

สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ได้ศึกษาสมบัติทางอินฟาเรดสเปกโทรสโกปีของสารประกอบเชิงซ้อนและลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ และไตรฟีนิลฟอสฟีนอิสระในช่วงพลังงาน 400-4000 cm^{-1} ซึ่งผลจากการศึกษาปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญดังแสดงในตาราง 4.2 โดยลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์มีโครงสร้างได้ 2 รูปคือ thione กับ thiol แต่ผลจากอินฟาเรดสเปกตรัมสามารถบอกได้ว่าลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์อยู่ในรูปของ thione เนื่องจากไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนของ ν(S-H) ในย่านพลังงาน 2600-2500 cm^{-1} ทั้งในลิแกนด์อิสระและสารประกอบเชิงซ้อนและปรากฏแถบการดูดกลืนของ ν (N-H) และ $\delta(NH_2)$ ในย่าน 3300-3158 cm^{-1} และ 1649-1632 cm^{-1} ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 แถบการดูดกลืนที่สำคัญในลิแกนด์ TAA อิสระและสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	ประเภทการสั่น/เลขคลื่น (cm^{-1})					
	ν (N-H)	$\delta(NH_2)$	Band I	Band II	Band III	Band IV
ลิแกนด์ TAA	3300	1649	1396	1304	1028	708
$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Cl]$	3268	1643	1434	1366	996	-
$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Br]$	3290	1632	1433	1366	997	-
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ $[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	3158	1619	1434	1368	996	-

แถบการดูดกลืน ν (N-H) และ $\delta(NH_2)$ ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดปรากฏในย่านพลังงานต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์อิสระ เนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างอะตอม N-H---X (X = Cl และ Br) จึงทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบริเวณพันธะ N-H น้อยลงจากการถูกดึงอิเล็กตรอนจากอะตอม Cl และBr ซึ่งมีค่า EN สูง ส่งผลให้พันธะระหว่าง ไนโตรเจนกับไฮโดรเจนอ่อนลง พลังงานที่ใช้ในการสั่นพันธะจึงน้อยลงตามไปด้วย

ส่วนแถบการดูดกลืนของ ν(C-N) ในแบนด์ I และ II ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดปรากฏในย่านพลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับลิแกนด์อิสระ ส่วนแถบการดูดกลืนของ ν(C=S) ในแบนด์ III ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดปรากฏในย่านพลังงานต่ำลงเมื่อเทียบกับลิแกนด์อิสระ เป็นผลเนื่องมาจากโลหะซิลเวอร์เกิดการโคออร์ดิเนตกับลิแกนด์โดยผ่านอะตอมซัลเฟอร์ จึงทำให้พันธะ C=S มีความเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้นซึ่งเกิดจากการใช้อิเล็กตรอนส่วนหนึ่งในการเกิดพันธะกับโลหะ และด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ความเป็นพันธะคู่ระหว่าง C-N เพิ่มมากขึ้น ส่วนแบนด์ IV ในสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดนั้นไม่สามารถระบุแบนด์ที่ IV ของไธโอเอไมด์ได้ เนื่องจากการเกิดการซ้อนทับกันกับแถบการดูดกลืนของไตรฟีนิลฟอสฟีน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Karagiannidis (Karagiannidis *et al.,* 1990) ที่ทำการศึกษาแถบการดูดกลืนของไธโอเอไมด์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(PPh_3)_2(meimtH)Br]$ ซึ่งไม่สามารถระบุแบนด์ของไธโอเอไมด์ได้หมดเนื่องจากการซ้อนทับของไตรฟีนิลฟอสฟีน

จากการศึกษาแถบการดูดกลืนของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนซึ่งจะพบแถบการดูดกลืนที่สำคัญทั้งในลิแกนด์อิสระไตรฟีนิลฟอสฟีน และสารประกอบเชิงซ้อนดังตาราง 4.3

ตารางที่ 4.3 แถบการดูดกลืนที่สำคัญในลิแกนด์ PPh_3 อิสระและสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบ	ประเภทการสั่น/เลขคลื่น (cm^{-1})			
	ν (=C-H)	ν (C=C)	δ(=C-H) ในระนาบ	δ(=C-H) นอกระนาบ
ลิแกนด์ PPh_3	3064	1580, 1474	1088	741, 692
$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Cl]$	3052	1584, 1478	1094	742, 693
$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Br]$	3051	1584,1478	1094	742, 693
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ $[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	3049	1584, 1478	1093	742, 693

โดยเมื่อเปรียบเทียบแถบการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญทั้งในลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนอิสระและสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิด พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญ

4.4 การวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิค XRF

เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมทรีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุต่าง ๆ ในสารประกอบเชิงซ้อน โดยอาศัยหลักการที่ว่าเมื่อกระตุ้นสารตัวอย่าง (sample excitation) โดยการปล่อยอนุภาคหรือโฟตอนที่มีพลังงานสูง ซึ่งอาจเป็นอิเล็กตรอน รังสีเอกซ์ หรือรังสีแกมมา จากแหล่งอื่นไปกระทบกับอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุในสารตัวอย่าง เกิดการถ่ายทอดพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงมากพอที่จะหลุดออกเป็นอิเล็กตรอน อิสระ ทำให้เกิดที่ว่าง อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นที่สูงกว่าก็ตกลงมาแทนที่ และคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปรังสีเอกซ์ (สัมพันธ์, 2535) โดยธาตุที่ต้องการวิเคราะห์หาประกอบไปด้วย ซิลเวอร์(Ag) ซัลเฟอร์(S) ฟอสฟอรัส(P) คลอรีน(Cl) และโบรมีน(Br)

จาก XRF สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการทดลองดังรูปที่ 3.1-3.8 พบ ว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิดแสดงแถบพลังงาน ของธาตุฟอสฟอรัส(P) ซัลเฟอร์(S) คลอรีน (Cl) โบรมีน (Br) และ ซิลเวอร์(Ag) ดังตาราง 4.4 ซึ่งมีค่าตรงกับ K_{α} ของธาตุทั้งหมดที่กล่าวมา จากผลที่ได้จึงสามารถยืนยันได้ว่าในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มีธาตุเหล่านี้อยู่จริง

ตาราง 4.4 แถบพลังงานของธาตุที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อน

$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Cl]$		$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Br]$		$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ $[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	
ธาตุ	แถบพลังงาน (keV)	ธาตุ	แถบพลังงาน (keV)	ธาตุ	แถบพลังงาน (keV)
P	2.01	P	2.01	P	2.01
S	2.31	S	2.31	S	2.31
Cl	2.62	Br	11.92	Cl	2.62
Ag	22.20	Ag	22.20	Ag	22.20

4.5 การศึกษา ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR

4.5.1 ^{1}H NMR สเปกตรัม

จาก ^{1}H NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิด พบสัญญาณของโปรตอนจากลิแกนด์จำนวน 2 กลุ่ม คือโปรตอนของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนซึ่งเป็นโปรตอนบนวงแหวนอะโรมาติกเบนซีน และโปรตอนของลิแกนด์ไธโอออะเซทาไมด์ ซึ่งประกอบไปด้วยโปรตอนจาก ($-NH_2$) และโปรตอนจาก ($-CH_3$)

เมื่อเปรียบเทียบ ^{1}H NMR สเปกตรัมของสัญญาณโปรตอนบนวงแหวนอะโรมาติกเบนซีนของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนอิสระกับสารประกอบเชิงซ้อนพบว่าค่า chemical shift ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่เมื่อเปรียบเทียบ ^{1}H NMR สเปกตรัมของลิแกนด์ไธโอออะเซทาไมด์อิสระกับสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าค่า chemical shift ของโปรตอนใน $-NH_2$ ของสารประกอบเชิงซ้อนมีการเปลี่ยนแปลงแบบสนามต่ำ (down field) ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน (Satyanarayana *et al.,* 2004)

ซึ่งผลจากการที่พบสัญญาณของ–(NH_2) โปรตอนในขณะที่สัญญาณของ S-H โปรตอนไม่ปรากฏ สามารถยืนยันได้ว่าไธโอออะเซทาไมด์ทั้งในรูปของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในรูปของ thione (Skoulika *et al.,* 1991)

4.5.2 ^{13}C NMR สเปกตรัม

จาก ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิด พบสัญญาณคาร์บอนของลิแกนด์จำนวน 2 กลุ่ม คือลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนซึ่งเป็นสัญญาณคาร์บอนในวงแหวน อะโรมาติกเบนซีน และคาร์บอนของลิแกนด์ไธโอออะเซทาไมด์ ซึ่งประกอบไปด้วยคาร์บอน C=S และคาร์บอน $-CH_3$

จากการเปรียบเทียบ^{13}C NMR สเปกตรัมของสัญญาณคาร์บอนในวงแหวนอะโรมาติกเบนซีน ในสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนอิสระ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญ สำหรับค่า chemical shift ของ C=S ในสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อเทียบกับลิแกนด์ ไธโอออะเซทาไมด์อิสระ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ที่สนามสูง (upfield) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการกำบังของอิเล็กตรอนที่มากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า C=S มี bond order ที่ลดลงเนื่องจากมีการโคออร์ดิเนต โดยมีการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจาก N$\rightarrow$C เพื่อสร้างพันธะผ่านอะตอมของคาร์บอน (C=S) ผลจากตรงนี้ทำให้ C-N มีความเป็นพันธะคู่มากขึ้นและอะตอมของคาร์บอนที่ต่อกับอะตอมของซัลเฟอร์ถูกกำบังจากอิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้น ค่า chemical shift ลดต่ำลง แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่า chemical shift ของ –(NH_2) และ C=S

สารประกอบ	δ NH_2 (ppm)	δ C=S (ppm)
TAA	9.25	247
$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Cl]$	8.50, 10.40	239
$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Br]$	7.98, 9.70	240
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ $[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot CH_3OH$	8.45, 10.50	239

4.6 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

4.6.1 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ และ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ พบว่าตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก มีหมู่ปริภูมิแบบ $P\bar{1}$ มีจำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์เท่ากับ 2 มีเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 11.9140(5), b = 13.2068(6), c = 13.5971(6) Å, α = 84.854(1), β = 67.333(1), γ = 65.517(1)° และสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ ตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ มีจำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์เท่ากับ 2 มีเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 11.9203(6), b = 13.4552(6), c = 13.5651(6) Å, α = 83.9690(10), β = 67.9220(10), γ = 63.9750(10)° โดยที่สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสอง เป็น isomorphous กันมีโครงสร้างเหมือนกัน และสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน (isomorphous) กับสารประกอบเชิงซ้อนของคอบเปอร์โบรไมด์ (CuBr) กับลิแกนด์ทั้งสองคือสาร $[Cu(PPh_3)_2(TAA)Br]$ ซึ่งข้อมูลผลึกและโครงสร้างอยู่ในภาคผนวก

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองพบว่า ภายในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนประกอบด้วยลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน 2 โมเลกุล ลิแกนด์ไทโออะเซทตาไมด์ 1 โมเลกุล และเฮไลด์ 1 อะตอม ซึ่งเกิดจากพันธะระหว่างอะตอมซิลเวอร์กับอะตอมซัลเฟอร์หนึ่งพันธะ อะตอมซิลเวอร์กับไอออนของเฮไลด์หนึ่งพันธะ และอะตอมซิลเวอร์กับอะตอมฟอสฟอรัสอีกสองพันธะ จึงทำให้มีรูปทรงเรขาคณิตรอบอะตอมซิลเวอร์แบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าบิดเบี้ยว

เมื่อพิจารณาความยาวพันธะ Ag-S, Ag-P(1), Ag-P(2) และ Ag-X (X = Cl, Br) รอบอะตอมซิลเวอร์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ และ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$

ดังแสดงในตารางที่ 4.6 มีความใกล้เคียงกับความยาวพันธะรอบอะตอมของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน [AgCl(η^1-S-Hpytsc $(Ph_3P)_2$]•CH_3CN (Ag-S = 2.6284(7), Ag-P(1) = 2.4879(7), Ag-P(2) = 2.4409(7), Ag-Cl = 2.6448Å) และ [AgBr(η^1-S-Hpytsc $(Ph_3P)_2$]•CH_3CN (Ag-S = 2.6405(19), Ag-P(1) = 2.4605(19), Ag-P(2) = 2.4926(19), Ag-Br = 2.7332(Å) (Lobana *et al.,* 2008)

เมื่อพิจารณามุมรอบ ๆ อะตอมของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ และ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ พบว่าอยู่ในช่วง 100.04(9)-120.03(2) ^{o} และ 102.4(2)-122.13(7) ^{o} ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ซึ่งมีลักษณะที่เบี่ยงเบนไปจากมุมทรงสี่หน้าปกติ (109.4 ^{o}) โดยเป็นผลมาจากความเกะกะของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ [AgCl(η^1-S-Hpytsc $(Ph_3P)_2$]•CH_3CN (P(2)-Ag-P(1) = 120.03(2), P(1)-Ag-S = 102.97(2), P(2)-Ag-Cl = 109.26(2), S-Ag-Cl = 102.72(2) ^{o}) และ [AgBr(η^1-S-Hpytsc $(Ph_3P)_2$]•CH_3CN (P(2)-Ag-P(1) = 122.13(7), P(1)-Ag-S = 112.88(6), P(2)-Ag-Br = 105.50(6), S-Ag-Br = 104.30(5) ^{o})(Lobana *et al.,* 2008)

4.6.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\{Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]\ [Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$

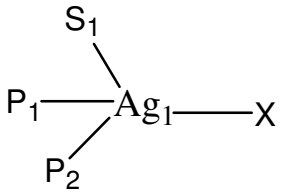
จากการศึกษาโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่าสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ตกผลึกอยู่ในระบบโมโนคลินิก หมู่ปริภูมิ *Cc* มีจำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์เท่ากับ 4 มีเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 18.5869(7), b = 19.5999(7), c = 23.4557(6) Å, α = 90, β = 101.128(1), γ = 90^o, Z = 4 โดยสารประกอบเชิงซ้อนนี้ประกอบด้วยโมเลกุลอิสระดังนี้ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ (โมเลกุล A), $[Ag(PPh_3)_3Cl]$ (โมเลกุลB) และ CH_3OH ซึ่งเป็นโมเลกุลตัวทำละลายในโครงผลึก

เมื่อพิจารณาความยาวพันธะ Ag-S, Ag-P(1), Ag-P(2) และ Ag-Cl รอบอะตอมซิลเวอร์ของสารประกอบเชิงซ้อน $\{Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl\}$(A $[Ag(PPh_3)_3Cl]$(B} $\cdot CH_3OH$ ดังแสดงในตารางที่4.6 มีความใกล้เคียงกับความยาวพันธะรอบอะตอมของซิลเวอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน [AgCl(η^1-S-Hpytsc $(Ph_3P)_2$]•CH_3CN (Ag-S = 2.6284(7), Ag-P(1) = 2.4879(7), Ag-P(2) = 2.4409(7), Ag-Cl = 2.6448Å) (Lobana *et al.,* 2008)

เมื่อพิจารณามุมรอบ ๆ อะตอมของซิลเวอร์ในโมเลกุล A พบว่าอยู่ในช่วง 102.4(2)-122.13(7) ^{o} ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่4.6 ซึ่งมีลักษณะที่คลาดเคลื่อนไปจากมุมทรงสี่หน้าปกติ (109.4 ^{o}) โดยเป็นผลมาจากความเกะกะของลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีนที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ [AgCl(η^1-S-Hpytsc $(Ph_3P)_2$]•CH_3CN (P(2)-Ag-P(1)

= 120.03(2), P(1)-Ag-S = 102.97(2), P(2)-Ag-Cl = 109.26(2), S-Ag-Cl = 102.72(2) ^{o}) (Lobana *et al.,* 2008)

ตารางที่ 4.6 ความยาวพันธะและมุมพันธะรอบอะตอมของซิลเวอร์



สารประกอบเชิงซ้อน	$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Cl]$(1)	$[Ag(PPh_3)_2(TTA)Br]$(2)	$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$(3)
Ag1-S1 Ag2-P3	2.6099(8)	2.6072(7)	2.5987(12)^{A} 2.5506(8)^{B}
Ag1-P1 Ag2-P4	2.4544(7)	2.4585(6)	2.4851(9)^{A} 2.5364(9)^{B}
Ag1-P2 Ag2-P5	2.4875(7)	2.4887(6)	2.4452(9)^{A} 2.5738(8)^{B}
Ag1-X Ag2-X	2.6411(7)	2.7455(3)	2.6312(11)$^{\mathbf{A}}$ 2.6163(9)$^{\mathbf{B}}$
P1-Ag1-P2 P3-Ag2-P4	126.25(2)	126.66(2)	125.43(3)^{A} 114.37(3)^{B}
P1-Ag1-S1 P4-Ag2-P5	106.84(3)	107.92(2)	98.77(4)^{A} 115.42(3)^{B}
P2-Ag1-S1	101.55(3)	100.90(2)	115.76(4)^{A}
P1-Ag1-X P5-Ag2-Cl2	111.24(2)	109.906(16)	105.28(4)^{A} 105.42(3)^{B}
P2-Ag1-X P3-Ag-Cl2	101.47(3)	99.939(16)	103.49(3)^{A} 104.16(3)^{B}
S1-Ag1-X	108.20(2)	110.755(17)	106.68(4)^{A}

A แทนโมเลกุล A

B แทนโมเลกุล B

นอกจากนี้ในสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิดเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง N-H---X (X=Cl, Br) จากข้อมูลพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิดพบว่าพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน (3) > (1) > (2) โดยพิจารณาจากความยาวพันธะของ H---A ในตาราง 4.7 ถ้าความยาวพันธะของ H---A มีค่าน้อยแสดงว่าพันธะมีความแข็งแรงมาก

ตารางที่ 4.7 อันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน	D-H---A	ความยาวพันธะ (Å)			มุมพันธะ(^{o})
		D-H	H---A	D---A	D-H---A
$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	N(1)-H(2)---Cl(1) #1	0.883(18)	2.46(2)	3.311(3)	162(3)
	N(1)-H(1)---Cl(1)	0.889(18)	2.45(2)	3.326(3)	167(3)
$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$	N(1)-H(2)---Br(1)#1	0.885(17)	2.68(2)	3.461(2)	147(3)
	N(1)-H(1)---Br(1)	0.881(18)	2.615(19)	3.477(2)	166(3)
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$	N(1)-H(1B)...Cl(1)	0.86	2.37	3.218(4)	168.5
$[Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$	N(1)H(1A)...Cl(2)#1	0.86	2.39	3.241(3)	173.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+1,-z

หมายเหตุ D = Donor atom (อะตอมให้อิเล็กตรอน)

A = Acceptor atom (อะตอมรับอิเล็กตรอน)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์(I) เฮไลด์(AgX, X = Cl, Br) กับลิแกนด์ไตรฟีนิลฟอสฟีน (PPh_3) และลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ (TAA) ได้สารประกอบเชิงซ้อน 3 สาร ได้แก่ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$, $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ และ $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot CH_3OH$ พร้อมทั้งสามารถศึกษาโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่า สารประกอบเชิงซ้อน$[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$ และ $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$ มีโครงสร้างเหมือนกัน (isomorphous) คือ ตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลีนิก มีหมู่ปริภูมิแบบ $P\bar{1}$ มีเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 11.9140(5), b = 13.2068(6), c = 13.5971(6) Å, α = 84.854(1), β = 67.333(1), γ = 65.517(1)°, Z = 2 และ a = 11.9203(6), b = 13.4552(6), c = 13.5651(6) Å, α = 83.9690(10), β = 67.9220(10), γ = 63.9750(10)°, Z = 2 โดยมีรูปทรงเรขาคณิตรอบอะตอมซิลเวอร์แบบทรงสี่หน้าบิดเบี้ยวซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะกับฟอสฟอรัสสองอะตอม จากลิแกนด์ PPh_3 สองโมเลกุล ซัลเฟอร์หนึ่งอะตอม จากลิแกนด์ TAA หนึ่งโมเลกุลและอะตอมของเฮไลด์อีกหนึ่งอะตอม และสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]\ [Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ ตกผลึกอยู่ในระบบ ระบบโมโนคลินิก มีหมู่ปริภูมิแบบ Cc มีเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 18.5869(7), b = 19.5999(7), c = 23.4557(6) Å, α = 90, β = 101.128(1), γ = 90°, Z = 4 โดยสารประกอบเชิงซ้อน $\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]\ [Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot 0.5CH_3OH$ โมเลกุล A มีรูปทรงเรขาคณิตแบบทรงสี่หน้าบิดเบี้ยว เกิดจากการสร้างพันธะกับฟอสฟอรัสสองอะตอม ลิแกนด์ PPh_3 สองโมเลกุล ซัลเฟอร์หนึ่งอะตอม ลิแกนด์ TAA หนึ่งโมเลกุล และอะตอมของเฮไลด์อีกหนึ่งอะตอม ส่วนโมเลกุล B มีรูปทรงเรขาคณิตแบบทรงสี่หน้าบิดเบี้ยวเกิดจากการสร้างพันธะกับฟอสฟอรัสสามอะตอมจากลิแกนด์ PPh_3 สามโมเลกุล และอะตอมของเฮไลด์อีกหนึ่งอะตอม

และได้ศึกษสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ และศึกษาองค์ประกอบของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคทางเอกซเรย์ฟูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี เทคนิคฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีและวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละของธาตุที่เป็น

องค์ประกอบของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ชนิดเพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ซึ่งพบว่าข้อมูลที่ได้สอดคล้องกัน

ข้อเสนอแนะสำหรับผู้สนใจที่จะทำวิจัยต่อไป

1. ควรใช้แอนไอออนอื่น ๆ แทนเฮไลด์ เช่น ไนเตรด (NO_3^-), ไธโอไซยาเนต (SCN^-), ซัลเฟต (SO_4^{2-})
2. นำสารประกอบเชิงซ้อนไปทดสอบสมบัติอื่นๆ เช่น สมบัติทางไฟฟ้า แม่เหล็ก การยับยั้งเชื้อรา แบคทีเรีย การฆ่าแมลงและวัชพืช

บรรณานุกรม

ฑวัต ชีวะเกตุ. 2546. สารประกอบโคออร์ดิเนชัน. โปรแกรมเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สถาบันราชภัฏเชียงราย.

สัมพันธ์ วงศ์นาวา. 2535. การเรืองรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงานเบื้องต้น. ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Aslanidis, P., Karagiannidis, P., Akrivos, P. D., Krebs, B. and Lage, M. 1997. Silver(I) complexes with heterocyclic thiones and tertiary phosphines as ligands. Part 2. Mononuclear complexes of silver(I) nitrate. The crystal structure of $[Ag(PPh_3)_2(pytH)_2]NO_3$ and $[Ag(PPh_3)_2(pymtH)]NO_3$. Inorg. Chim. Acta. 254, 277-284.

Attilio, G., Monica, G. L., Maspero, A., Morat, M. and Masciocchi, N. 1997. Silver(I) Pyrazolates. Synthesis and X-ray and ^{31}P-NMR Characterization of Triphenylphosphine Complexes and Their Reactivity toward Heterocumulenes. Inorg. Chem. 36, 2321-2328.

Attilio, G., Brenna, S., Castelli, F., Galli , S., LaMonica, G., Masciocchi, N. and Maspero, A. 2004. Metal imidazolato polymers: synthesis, characterization and crystal structure of new silver(I) triphenylphosphine derivatives. Polyhedron. 23, 3063–3068.

Cox, P. J., Aslanidis, P., Karagiannidis, P. and Hadjikakou, S. 2000. Silver(I) complexes with heterocyclic thiones and tertiary phosphine as ligands. Part 4. Dinuclear complexes of silver(I) bromide: the crystal structure of bis[bromo-(pyrimidine-2-thione)(triphenylphosphine)silver(I). Inorg. Chim. Acta. 310, 268-272.

Gassemzadeh, M., Sharifi, A., Malakootikhah, J. and Neumuller, B. 2004. Synthesis and characterization of new AMTTO-imine-ligands and their silver(I) complexes: crystal structures of TAMTTO, $[Ag_2(TAMMTO)_4](NO_3)_2.4MeOH$,

[Ag(TAMTTO)(PPh_3)$_2$]NO_3.1.5 THF, [Ag(FAMTTO)(PPh_3)$_2$]NO_3. Inorg. Chim. Acta. 357, 2245-2252.

Clegg, W. 1998. Crystal Structure Determination. New York : Oxford University Press.

Cotton, F. A. and Wilkinson, G. 1998. Advanced Inorganic Chemistry. 5th ed., New York : John Wiley & Sons.

Hadjikakou, S.K., Aslanidis, P., Karagiannidis, P., Mentzafos, D. and, Terzis, A. 1991. Synthesis and photolysis of a new series of Cu(I) complexes with tri-o-tolylphosphine and heterocyclic thiones as ligands. The crystal structure of (thiazolidine-2-thione)(tri-o-tolylphosphine) copper(I) bromide, Inorganica Chimica Acta. 186, 199-204.

Han, J., Shen, Y., Li, C., Li, Y. and Dan, Y. 2005. Synthesis and characterization of triphenylphosphine stabilized silver α , β-unsaturated carboxylate: Crystal structure of [Ag($O_2CCH{=}C(CH_3)_2$(PPh_3)$_2$]. Inorg. Chim. Acta. 358, 4417-4422.

Karagiannidis, P., Aslanidis, P., Papastefanou, S., Mentzafos, D., Hountas, A. and Terzis, A. 1989. Cu(I) Complexes with Heterocyclic Thiones and Triphenylphosphine as Ligands.The Crystal Structure of [Cu(tzdtH)$_2$(PPh_3)$_2$]NO_3, Inorganica Chimica Acta. 156, 265-270.

Karagiannidis, P., Aslanidis, P., Papastefanou, S., Mentzafos, D., Hountas, A. and Terzis, A. 1990. Synthesis and Characterization of Copper(I) halide Complexes with Heterocyclic Thiones and Triphenylphosphine as Ligands.The X-ray Crystal Structure of copper(I)1-methyl-1,3-imidazoline-2-thione bis(triphenylphosphine)bromide, [Cu(PPh_3)$_2$meimtH)Br]. Polyhedron 9, 981-986.

Lecomte, C., Skoulika, St., Aslanidis, P., Karagiannidis, P. and Papastefanou, St. 1989. Copper(I) Bromide Complexes with Heterocyclic Thiones and Triphenylphosphine as Ligands.The X-ray Crystal Structure of Coppet(I) Pyrimidine-2-thione Bis(triphenylphosphine)Bromide [$Cu(PPh_3)_2$(PymtH)Br]. Polyhedron 8, 1103-1109.

Lettko, L., Wood, J. S. and Rausch, M. D. 2000. Synthesis of (phosphine) silver(I) trifluoromethanesulfonate complexes and the molecular structure of di-μ-trifluoromethylsulfonate-(tetrakis-triphenylphosphine) disilver(I). Inorg. Chim. Acta. 308, 37-44.

Li, F. F., Ma, J. F., Yang, J., Jia, H. Q. And Hu, N. H. 2006. Synthesis, structures and luminescence of silver(I) sulfanate complexes with PPh_3 ligand. J. Mol. Struct. 787, 106-112.

Lobana,T. S., Khanna, S., Hundal, G., Liawb. B. and Liu, C. W. 2008. The influence of substituents at the C2 carbon of thiosemicarbazones on bonding and nuclearity of silver(I) complexes. Polyhedron. 27, 2251–2258.

Long, D. L., Xin, X. Q., Chen, X. M. and Kang, B.S. 1996. Synthesis and X-ray crystal structure of a polymetallate with a metal complex cation as counter ion, $[Ag(PPh_3)_4]_2Mo_6O_{19}.3CH_2Cl_2$. Polyhedron. 16, 1259-1261.

Ngo, S. C., Banger, K. K., Toscano, P. J. and Welch, J. T. 2002. Synthesis and physical and structure characterization of Ag(I) complexes supported by non-fluorinated β-diketonate and related ancillary ligands. Polyhedron. 21, 1289-1297.

Nomiya, K., Kasuga, N. C., Takamori, I. and Tsuda, K. 1998. Synthesis, characterization and X-ray crystal structure of $[Ag(Htsa)(PPh_3)_3]$(H_2tsa = *o*-$HS(C_6H_4)CO_2H$). Comparision with $[Au(Htsa)(PPh_3)]$. Polyhedron. 17, 3519-3530.

Nomiya, K., Tsuda, K. and Kasuga, N. C. 1998. Synthesis and X-ray characterization of helical polymer complexes $[Ag(1, 2, 3\text{-}L)(PPh_3)_2]_n$ and $[Ag(1, 2, 4\text{-}L)(PPh_3)_2]_m$ (HL = triazole) and their antimicrobial activities. J. Chem . Soc., Dalton Trans. 1653-1659.

Nomiya, K., Noguchi, R. and Oda, M. 2000. Synthesis and crystal structure of coinage metal(I) complexes with tetrazole (Htetz) and triphenylphosphine ligands, and their antimicrobial activities. A helical polymer of silver(I) complex $[Ag(tetz)(PPh_3)_2]_n$ and a monomeric gold(I) complex $[Au(tetz(PPh_3)]$. Inorg. Chim. Acta. 298, 24-32.

Saithong, S. 2008. Crystal Structure of Some Copper(I) and Silver(I) Complexes with Heterocyclic Thione / Thiol Ligands Containing Nitrogen / Sulfur-Donor Atoms. Doctor of Philosophy in Chemistry. Prince of Songkla University.

Sampanthar, J. T. and Vittal, J. J. 2000. Silver-triphenylphosphine coordination polymers with linear spacer ligands. Crystal Engineering. 3, 117-133.

Satyanarayana, S. and Nagasundara, K. R. 2004. Synthesis and spectral properties of the complexes of cobalt(II), copper(II), Zinc(II), and cadmium(II) with 2-(thiomethyl-2-benzimidazolyl-benzimidazole). Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry. 34, 883-895.

Sheldrick, G. M. 2000. *SHELXT NT Version 6.14* ; Bruker Analytical Xray System, Inc.; Madison, WI, USA.

Singh, R. and Dikshit, S.K. 1995. Synthesis and characterization of mixed ligand copper(I) complexes containing halides, triphenylarsine and *N,N*-dimethyl-N′-phenylthiourea (dmptH), *N,N*-dibutyl-N′-phenylthiourea (dbptH) or 1,3-thiazolidine-2-thione (tzdtH). The X-ray crystal structure of $[Cu(PPh_3)_2(dmptH)Cl]$, Polyhedron. 14, 1799-1807.

Skoulika, S., Aubry, A., Karagianidis, P., Aslanidis, P. and Papastefanou, S. 1990. New Copper(I) Chloride Complexes with Heterocyclic Thiones and Triphenylphosphine as Ligands. Crystal Structure of $[Cu(PPh_3)_2(bzimtH_2)Cl]CH_3COCH_3$ and $[Cu(PPh_3)_2(nbzimtH_2)Cl]$, Inorganica Chimica Acta. 183, 207-211.

Wei, Y. Q., Wu, K. C., Zhuang, B. T. and Zhou, Z. F. 2005. Computational and spectroscopic studies on luminescence of $[Ag(PPh_3)_2(NMP)]NO_3$. J. Mol. Struct. 751, 133-138.

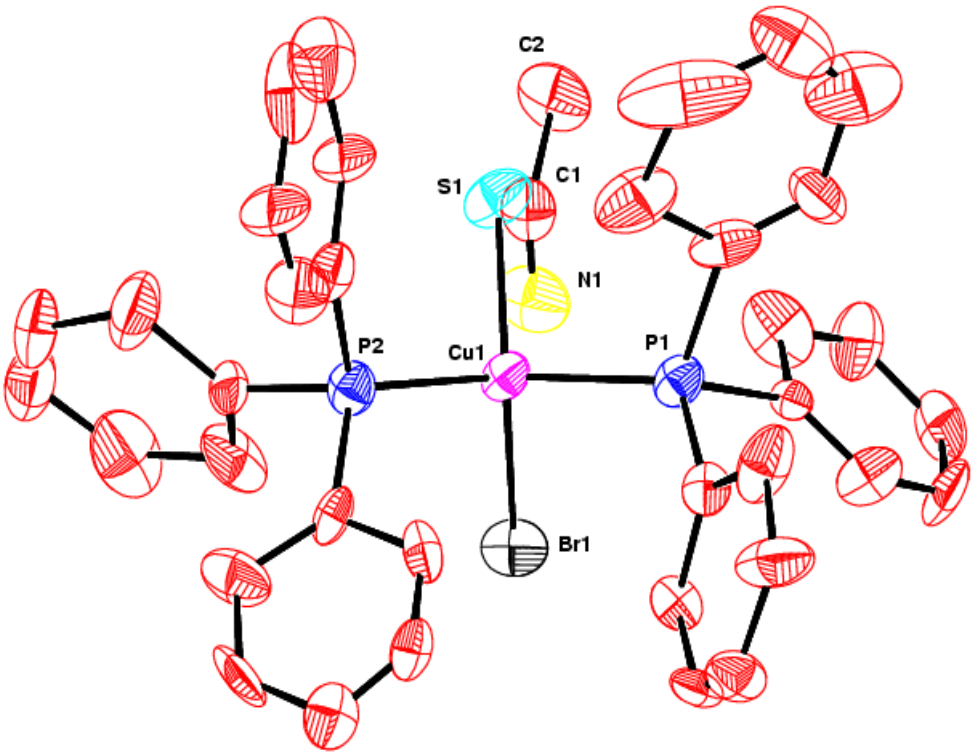
Wu, T., Li, D., Feng, X. L. and Cai, J. W. 2003. Trinuclear silver(I) complex with benzimidazole (Hbim) and triphenylphosphine $[Ag_3(\mu\text{-}bim)_3(PPh_3)_5]$: synthesis, crystal structure and photoluminescence. Inorg. Chem. Commun. 6, 886-890.

ภาคผนวก

ข้อมูลผลึก (Crystallographic data)

ตาราง 1 ข้อมูลผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(PPh_3)_2(TTA)Br]$

Empirical formula	$C_{38}\ H_{35}\ Cu\ Br\ N\ P_2\ S$	
Formula weight	707.84	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 11.5838(5) Å	α= 83.2950(10)°
	b = 13.3267(6) Å	β= 67.3950(10)°
	c = 13.6874(6) Å	γ = 64.3970(10)°
Volume	1807.05(15) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.406 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.937 mm^{-1}	
F(000)	760	
Crystal size	0.208 x 0.167 x 0.12 mm^3	
Theta range for data collection	1.62 to 28.28°	
Index ranges	-15<=h<=15, -17<=k<=17, -17<=l<=17	
Reflections collected	24305	
Independent reflections	8679 [R(int) = 0.0236]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F	
Final R indices [$F>4\sigma(F)$]	$R1$ = 0.048, $wR2$ = 0.076	



รูปที่ 1 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน[$Cu(PPh_3)_2(TAA)Br$]

ตารางที่ 2 พิกัดของอะตอม(ยกเว้นไฮโดรเจน)ในโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
Ag(1)	8573(1)	2991(1)	2226(1)	51(1)
Cl(1)	9076(1)	3378(1)	195(1)	66(1)
S(1)	8074(1)	4793(1)	3269(1)	72(1)
P(1)	6571(1)	2609(1)	3024(1)	44(1)
P(2)	10845(1)	1747(1)	2161(1)	44(1)
N(1)	8829(3)	5584(2)	1406(2)	75(1)
C(1)	8601(3)	5643(2)	2412(2)	57(1)
C(2)	8836(4)	6521(3)	2809(3)	89(1)
C(11)	6744(3)	1316(2)	2478(2)	45(1)
C(12)	7941(3)	385(2)	2293(2)	53(1)
C(13)	8149(3)	-621(2)	1887(2)	61(1)
C(14)	7165(3)	-721(3)	1654(2)	65(1)
C(15)	5990(3)	188(3)	1829(3)	68(1)
C(16)	5775(3)	1209(3)	2236(2)	59(1)
C(21)	5078(3)	3681(2)	2877(2)	48(1)
C(22)	5238(3)	4155(2)	1906(2)	61(1)
C(23)	4131(4)	4962(3)	1759(3)	77(1)
C(24)	2906(4)	5321(3)	2552(3)	86(1)
C(25)	2740(3)	4880(3)	3526(3)	88(1)
C(26)	3829(3)	4064(3)	3692(3)	69(1)
C(31)	6032(3)	2466(2)	4460(2)	48(1)
C(32)	5953(3)	3257(3)	5113(2)	67(1)
C(33)	5514(4)	3200(3)	6205(3)	83(1)
C(34)	5169(4)	2360(4)	6656(3)	87(1)
C(35)	5241(4)	1571(4)	6026(3)	97(1)
C(36)	5676(4)	1616(3)	4929(2)	75(1)

ตารางที่ 2 (ต่อ)

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
C(41)	11455(2)	281(2)	1734(2)	42(1)
C(42)	11226(3)	44(2)	872(2)	51(1)
C(43)	11603(3)	-1039(2)	530(2)	58(1)
C(44)	12193(3)	-1906(2)	1049(2)	57(1)
C(45)	12440(3)	-1693(2)	1895(2)	58(1)
C(46)	12080(3)	-607(2)	2239(2)	50(1)
C(51)	10994(3)	1702(2)	3450(2)	55(1)
C(52)	9996(5)	1587(4)	4318(3)	104(1)
C(53)	10076(7)	1506(5)	5313(3)	146(2)
C(54)	11124(7)	1563(4)	5438(4)	126(2)
C(55)	12096(6)	1702(5)	4595(4)	133(2)
C(56)	12036(4)	1765(4)	3596(3)	99(1)
C(61)	12153(2)	2163(2)	1261(2)	43(1)
C(62)	13399(3)	1444(2)	634(2)	62(1)
C(63)	14326(3)	1825(3)	-25(3)	79(1)
C(64)	13999(3)	2936(3)	-88(2)	66(1)
C(65)	12751(4)	3671(3)	520(3)	90(1)
C(66)	11832(3)	3289(3)	1191(3)	89(1)

ตารางที่ 3 พิกัดของอะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
H(1)	8750(40)	5060(20)	1110(30)	90
H(2)	9220(30)	5980(30)	970(20)	90
H(2A)	9420	6752	2219	133
H(2B)	9241	6227	3320	133
H(2C)	8000	7150	3143	133
H(12)	8609	445	2446	64
H(13)	8954	-1236	1768	74
H(14)	7304	-1403	1381	77
H(15)	5326	123	1675	82
H(16)	4972	1824	2346	71
H(22)	6080	3932	1361	73
H(23)	4234	5262	1101	93
H(24)	2175	5867	2439	103
H(25)	1897	5129	4074	106
H(26)	3718	3773	4355	83
H(32)	6199	3832	4813	80
H(33)	5453	3743	6637	100
H(53)	9405	1413	5900	175
H(54)	11170	1506	6109	152
H(55)	12807	1754	4684	159
H(56)	12717	1853	3012	119
H(62)	13633	680	649	75
H(63)	15184	1317	-432	94
H(64)	14625	3190	-542	79
H(65)	12515	4434	483	109
H(66)	10978	3801	1605	106

ตารางที่ 4 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl]$

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag(1)	42(1)	48(1)	59(1)	7(1)	-10(1)	-24(1)
Cl(1)	95(1)	68(1)	49(1)	9(1)	-20(1)	-54(1)
S(1)	89(1)	58(1)	53(1)	-5(1)	1(1)	-40(1)
P(1)	40(1)	48(1)	42(1)	8(1)	-11(1)	-23(1)
P(2)	39(1)	47(1)	43(1)	2(1)	-9(1)	-20(1)
N(1)	111(2)	65(2)	61(2)	9(1)	-24(2)	-56(2)
C(1)	57(2)	40(2)	62(2)	-2(1)	-13(1)	-19(1)
C(2)	127(3)	67(2)	89(3)	3(2)	-39(2)	-56(2)
C(11)	45(1)	53(2)	39(1)	11(1)	-11(1)	-29(1)
C(12)	53(2)	52(2)	57(2)	13(1)	-22(1)	-27(1)
C(13)	66(2)	48(2)	63(2)	13(1)	-20(2)	-22(1)
C(14)	89(2)	57(2)	58(2)	10(1)	-25(2)	-43(2)
C(15)	73(2)	78(2)	74(2)	8(2)	-34(2)	-45(2)
C(16)	51(2)	64(2)	63(2)	5(1)	-20(1)	-27(1)
C(21)	45(2)	47(2)	51(2)	7(1)	-16(1)	-21(1)
C(22)	60(2)	66(2)	51(2)	12(1)	-19(1)	-26(2)
C(23)	81(2)	81(2)	75(2)	25(2)	-42(2)	-31(2)
C(24)	69(2)	80(2)	112(3)	28(2)	-51(2)	-23(2)
C(25)	48(2)	92(3)	95(3)	15(2)	-16(2)	-14(2)
C(26)	52(2)	79(2)	64(2)	19(2)	-17(2)	-22(2)
C(31)	41(1)	58(2)	43(1)	7(1)	-14(1)	-21(1)
C(32)	73(2)	77(2)	56(2)	3(2)	-20(2)	-39(2)
C(33)	90(3)	104(3)	53(2)	-7(2)	-26(2)	-38(2)
C(34)	88(3)	117(3)	45(2)	18(2)	-22(2)	-36(2)
C(35)	132(4)	104(3)	55(2)	29(2)	-22(2)	-66(3)
C(36)	103(3)	78(2)	49(2)	15(2)	-18(2)	-53(2)

ตารางที่ 4 (ต่อ)

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(41)	38(1)	48(1)	37(1)	5(1)	-7(1)	-22(1)
C(42)	52(2)	57(2)	41(1)	7(1)	-16(1)	-23(1)
C(43)	63(2)	66(2)	46(2)	-4(1)	-18(1)	-30(2)
C(44)	59(2)	49(2)	57(2)	-4(1)	-9(1)	-26(1)
C(45)	61(2)	48(2)	59(2)	11(1)	-21(1)	-21(1)
C(46)	52(2)	57(2)	45(1)	6(1)	-20(1)	-25(1)
C(51)	64(2)	54(2)	44(1)	-2(1)	-12(1)	-29(1)
C(52)	123(3)	161(4)	53(2)	15(2)	-16(2)	-100(3)
C(53)	249(7)	194(6)	46(2)	28(3)	-30(3)	-166(6)
C(54)	244(7)	119(4)	65(3)	22(2)	-78(4)	-104(4)
C(55)	171(5)	194(6)	80(3)	12(3)	-70(3)	-98(5)
C(56)	95(3)	165(4)	62(2)	3(2)	-31(2)	-74(3)
C(61)	39(1)	47(1)	45(1)	5(1)	-13(1)	-21(1)
C(62)	52(2)	46(2)	70(2)	3(1)	-2(1)	-22(1)
C(63)	57(2)	66(2)	81(2)	-7(2)	13(2)	-28(2)
C(64)	60(2)	73(2)	68(2)	13(2)	-11(2)	-44(2)
C(65)	67(2)	51(2)	143(3)	21(2)	-24(2)	-33(2)
C(66)	47(2)	50(2)	135(3)	3(2)	-1(2)	-20(2)

ตารางที่ 5 พิกัดของอะตอม(ยกเว้นไฮโดรเจน)ในโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
Ag(1)	8541(1)	3007(1)	2273(1)	48(1)
Br(1)	9077(1)	3328(1)	142(1)	62(1)
S(1)	8071(1)	4764(1)	3304(1)	66(1)
P(1)	6538(1)	2653(1)	3043(1)	40(1)
P(2)	10844(1)	1743(1)	2210(1)	41(1)
N(1)	8753(3)	5582(2)	1452(2)	75(1)
C(1)	8534(3)	5626(2)	2461(2)	55(1)
C(2)	8723(4)	6514(3)	2857(3)	84(1)
C(11)	6723(2)	1383(2)	2494(2)	42(1)
C(12)	7925(2)	449(2)	2322(2)	49(1)
C(13)	8138(3)	-548(2)	1924(2)	57(1)
C(14)	7150(3)	-617(2)	1687(2)	62(1)
C(15)	5960(3)	300(2)	1840(2)	65(1)
C(16)	5743(3)	1302(2)	2239(2)	56(1)
C(21)	5034(2)	3743(2)	2884(2)	45(1)
C(22)	5173(3)	4217(2)	1912(2)	58(1)
C(23)	4073(3)	5044(3)	1748(2)	73(1)
C(24)	2836(3)	5420(3)	2540(3)	80(1)
C(25)	2682(3)	4982(3)	3510(3)	83(1)
C(26)	3776(3)	4144(2)	3688(2)	65(1)
C(31)	6006(2)	2499(2)	4475(2)	46(1)
C(32)	5924(3)	3270(2)	5125(2)	63(1)
C(33)	5486(3)	3218(3)	6217(2)	76(1)
C(34)	5138(3)	2388(3)	6667(2)	81(1)
C(35)	5234(4)	1601(3)	6039(2)	87(1)
C(36)	5658(3)	1654(2)	4936(2)	68(1)

ตารางที่ 5 (ต่อ)

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
C(41)	11465(2)	299(2)	1775(2)	40(1)
C(42)	11222(2)	102(2)	907(2)	48(1)
C(43)	11615(3)	-966(2)	549(2)	54(1)
C(44)	12234(3)	-1850(2)	1060(2)	56(1)
C(45)	12486(3)	-1665(2)	1913(2)	57(1)
C(46)	12111(2)	-601(2)	2273(2)	50(1)
C(51)	11035(3)	1675(2)	3486(2)	52(1)
C(52)	10054(4)	1581(4)	4368(2)	103(1)
C(53)	10167(6)	1495(5)	5358(3)	146(2)
C(54)	11233(6)	1535(4)	5459(3)	121(2)
C(55)	12193(5)	1646(4)	4607(3)	127(2)
C(56)	12098(4)	1712(3)	3621(3)	94(1)
C(61)	12128(2)	2150(2)	1303(2)	42(1)
C(62)	13325(2)	1438(2)	585(2)	57(1)
C(63)	14234(3)	1821(2)	-90(2)	72(1)
C(64)	13933(3)	2921(2)	-60(2)	65(1)
C(65)	12742(3)	3640(2)	641(3)	84(1)
C(66)	11839(3)	3263(2)	1325(3)	78(1)

ตารางที่ 6 พิกัดของอะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
H(2A)	9280	6757	2269	126
H(2B)	9145	6228	3369	126
H(2C)	7865	7129	3186	126
H(12)	8598	494	2478	59
H(13)	8948	-1170	1817	68
H(14)	7290	-1289	1422	75
H(15)	5295	250	1676	78
H(16)	4935	1923	2336	67
H(22)	6015	3975	1367	70
H(23)	4175	5349	1090	87
H(24)	2097	5974	2420	95
H(25)	1839	5247	4053	100
H(26)	3663	3850	4352	78
H(32)	6167	3834	4822	75
H(33)	5428	3747	6647	91
H(34)	4834	2358	7405	98
H(35)	5015	1028	6350	104
H(36)	5707	1126	4511	81
H(42)	10788	697	563	58
H(43)	11460	-1087	-41	65
H(44)	12481	-2569	829	67
H(45)	12915	-2265	2255	69
H(46)	12292	-490	2851	59
H(52)	9306	1575	4305	123
H(53)	9509	1409	5954	175

ตารางที่ 6 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
H(54)	11298	1485	6126	145
H(55)	12920	1679	4681	152
H(56)	12774	1782	3031	112
H(62)	13534	687	546	68
H(63)	15056	1324	-567	87
H(64)	14542	3175	-518	78
H(65)	12530	4392	662	100
H(66)	11026	3765	1807	94
H(1)	8680(30)	5060(20)	1170(20)	94
H(2)	8980(30)	6050(20)	1010(20)	94

ตารางที่ 7 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล $[Ag(PPh_3)_2(TAA)Br]$

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag(1)	41(1)	45(1)	56(1)	5(1)	-10(1)	-23(1)
Br(1)	88(1)	63(1)	47(1)	7(1)	-19(1)	-49(1)
S(1)	80(1)	54(1)	52(1)	-7(1)	1(1)	-37(1)
P(1)	38(1)	43(1)	40(1)	5(1)	-10(1)	-21(1)
P(2)	37(1)	43(1)	41(1)	0(1)	-9(1)	-19(1)
N(1)	113(2)	67(2)	61(2)	9(1)	-25(1)	-59(2)
C(1)	56(2)	41(1)	61(2)	-4(1)	-12(1)	-22(1)
C(2)	114(3)	67(2)	85(2)	-5(2)	-29(2)	-56(2)
C(11)	42(1)	45(1)	38(1)	7(1)	-10(1)	-24(1)
C(12)	51(1)	49(1)	49(1)	6(1)	-18(1)	-24(1)
C(13)	65(2)	44(1)	56(1)	8(1)	-21(1)	-22(1)

ตารางที่ 7 (ต่อ)

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(14)	86(2)	55(2)	55(2)	4(1)	-22(1)	-41(2)
C(15)	71(2)	73(2)	73(2)	5(1)	-33(2)	-43(2)
C(16)	49(1)	58(2)	64(2)	2(1)	-21(1)	-26(1)
C(21)	42(1)	44(1)	48(1)	4(1)	-15(1)	-19(1)
C(22)	57(2)	62(2)	48(1)	10(1)	-17(1)	-22(1)
C(23)	76(2)	72(2)	69(2)	23(2)	-38(2)	-26(2)
C(24)	62(2)	70(2)	102(2)	18(2)	-43(2)	-17(2)
C(25)	45(2)	84(2)	88(2)	7(2)	-13(2)	-10(2)
C(26)	46(1)	71(2)	60(2)	14(1)	-11(1)	-19(1)
C(31)	40(1)	55(1)	42(1)	7(1)	-13(1)	-22(1)
C(32)	69(2)	69(2)	52(2)	1(1)	-21(1)	-33(2)
C(33)	81(2)	96(2)	52(2)	-7(2)	-25(2)	-36(2)
C(34)	76(2)	112(3)	41(2)	13(2)	-19(1)	-32(2)
C(35)	109(3)	97(2)	54(2)	27(2)	-22(2)	-57(2)
C(36)	85(2)	75(2)	49(1)	14(1)	-18(1)	-48(2)
C(41)	35(1)	43(1)	39(1)	3(1)	-9(1)	-20(1)
C(42)	52(1)	50(1)	42(1)	6(1)	-17(1)	-22(1)
C(43)	64(2)	57(2)	45(1)	-1(1)	-20(1)	-28(1)
C(44)	58(2)	47(1)	60(2)	-3(1)	-13(1)	-25(1)
C(45)	62(2)	47(1)	62(2)	12(1)	-27(1)	-22(1)
C(46)	53(1)	52(1)	49(1)	6(1)	-23(1)	-24(1)
C(51)	61(2)	52(1)	43(1)	-2(1)	-16(1)	-26(1)
C(52)	132(3)	159(4)	50(2)	14(2)	-16(2)	-108(3)
C(53)	243(7)	195(5)	49(2)	27(3)	-31(3)	-160(5)
C(54)	228(6)	113(3)	64(2)	22(2)	-76(3)	-96(4)
C(55)	160(4)	175(5)	90(3)	9(3)	-78(3)	-85(4)

ตารางที่ 7 (ต่อ)

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(56)	89(2)	152(4)	58(2)	-3(2)	-30(2)	-64(3)
C(61)	38(1)	45(1)	44(1)	2(1)	-13(1)	-20(1)
C(62)	53(1)	46(1)	58(1)	1(1)	-3(1)	-23(1)
C(63)	57(2)	66(2)	70(2)	-5(1)	10(1)	-32(1)
C(64)	59(2)	69(2)	71(2)	11(1)	-11(1)	-42(2)
C(65)	68(2)	49(2)	126(3)	8(2)	-17(2)	-34(2)
C(66)	51(2)	48(2)	110(2)	-7(2)	3(2)	-23(1)

ตารางที่ 8 พิกัดของอะตอม(ยกเว้นไฮโดรเจน)ในโมเลกุล
$\{[Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]\}\cdot CH_3 \square H$

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
Ag(1)	-391(1)	5179(1)	2685(1)	51(1)
Cl(1)	-1232(1)	6262(1)	2663(1)	89(1)
S(1)	-988(1)	4415(1)	1816(1)	69(1)
P(1)	-663(1)	4463(1)	3492(1)	43(1)
P(2)	808(1)	5659(1)	2629(1)	47(1)
N(1)	-2182(2)	5062(2)	1943(2)	61(1)
C(1)	-1901(2)	4527(2)	1767(2)	56(1)
C(2)	-2418(3)	3986(3)	1524(3)	102(2)
C(3)	-574(2)	4857(2)	4207(2)	46(1)
C(4)	-971(2)	4664(2)	4612(2)	60(1)
C(5)	-868(3)	4981(3)	5151(2)	71(1)
C(6)	-355(3)	5483(2)	5286(2)	74(1)

ตารางที่ 8 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
C(7)	46(3)	5686(2)	4889(2)	76(1)
C(8)	-59(2)	5378(2)	4348(2)	60(1)
C(9)	-1582(2)	4098(2)	3364(1)	47(1)
C(10)	-1738(2)	3413(2)	3354(2)	64(1)
C(11)	-2459(3)	3192(3)	3225(2)	87(2)
C(12)	-3013(3)	3641(4)	3104(2)	91(2)
C(13)	-2878(3)	4316(4)	3101(2)	89(2)
C(14)	-2161(2)	4558(2)	3237(2)	68(1)
C(15)	-48(2)	3735(2)	3616(2)	47(1)
C(16)	-20(2)	3298(2)	3149(2)	61(1)
C(17)	486(2)	2770(2)	3210(2)	73(1)
C(18)	981(3)	2687(3)	3727(3)	90(2)
C(19)	962(3)	3118(3)	4178(2)	82(1)
C(20)	448(2)	3637(2)	4122(2)	64(1)
C(21)	1142(2)	6236(2)	3231(2)	54(1)
C(22)	633(3)	6697(3)	3378(2)	77(1)
C(23)	815(4)	7118(3)	3844(3)	100(2)
C(24)	1490(4)	7090(3)	4185(3)	105(2)
C(25)	2009(4)	6638(3)	4048(3)	103(2)
C(26)	1835(3)	6207(2)	3573(2)	80(1)
C(27)	784(2)	6183(2)	1978(2)	51(1)
C(28)	1194(2)	6766(2)	1967(2)	69(1)
C(29)	1116(3)	7143(3)	1450(2)	88(2)
C(30)	630(3)	6944(3)	969(2)	86(2)
C(31)	233(3)	6369(3)	983(2)	89(2)
C(32)	304(2)	5989(2)	1482(2)	71(1)

ตารางที่ 8 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
C(33)	1561(2)	5067(2)	2639(2)	50(1)
C(34)	2187(3)	5208(3)	2424(2)	81(2)
C(35)	2741(3)	4722(3)	2462(3)	101(2)
C(36)	2684(3)	4106(3)	2710(2)	83(1)
C(37)	2069(2)	3954(2)	2914(2)	76(1)
C(38)	1516(2)	4431(2)	2886(2)	62(1)
Ag(2)	10212(1)	472(1)	730(1)	42(1)
Cl(2)	11052(1)	235(1)	1741(1)	60(1)
P(3)	9766(1)	1693(1)	811(1)	40(1)
P(4)	11066(1)	320(1)	17(1)	42(1)
P(5)	9163(1)	-402(1)	641(1)	41(1)
C(39)	10405(2)	2406(2)	997(2)	45(1)
C(40)	10288(2)	2939(2)	1351(2)	58(1)
C(41)	10782(3)	3469(2)	1471(2)	71(1)
C(42)	11391(2)	3474(2)	1223(2)	77(1)
C(43)	11513(2)	2957(2)	866(2)	79(1)
C(44)	11027(2)	2426(2)	757(2)	61(1)
C(45)	9222(2)	1737(2)	1380(2)	45(1)
C(46)	9482(2)	1363(2)	1879(2)	61(1)
C(47)	9115(3)	1382(3)	2342(2)	82(1)
C(48)	8484(3)	1750(3)	2303(2)	81(1)
C(49)	8225(3)	2117(3)	1812(2)	84(1)
C(50)	8590(2)	2118(2)	1347(2)	66(1)
C(51)	9161(2)	1982(2)	147(1)	44(1)
C(52)	8591(2)	1547(2)	-106(2)	62(1)
C(53)	8161(3)	1707(3)	-635(2)	77(1)

ตารางที่ 8 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
C(54)	8294(3)	2283(3)	-932(2)	76(1)
C(55)	8854(3)	2700(2)	-696(2)	70(1)
C(56)	9288(2)	2559(2)	-156(2)	57(1)
C(57)	11841(2)	912(2)	150(2)	42(1)
C(58)	12197(2)	993(2)	721(2)	57(1)
C(59)	12815(2)	1387(2)	860(2)	69(1)
C(60)	13077(2)	1738(2)	433(2)	67(1)
C(61)	12726(2)	1671(2)	-127(2)	61(1)
C(62)	12113(2)	1256(2)	-278(2)	51(1)
C(63)	11539(2)	-496(2)	16(2)	49(1)
C(64)	12211(3)	-546(2)	-157(3)	90(2)
C(65)	12538(3)	-1177(2)	-169(3)	101(2)
C(66)	12228(3)	-1746(2)	-8(2)	77(1)
C(67)	11573(3)	-1701(2)	153(2)	78(1)
C(68)	11230(2)	-1074(2)	166(2)	59(1)
C(69)	10633(2)	447(2)	-743(2)	51(1)
C(70)	10732(2)	9(3)	-1191(2)	68(1)
C(71)	10351(3)	121(3)	-1754(2)	88(2)
C(72)	9872(3)	656(4)	-1871(2)	97(2)
C(73)	9773(3)	1078(3)	-1445(2)	94(2)
C(74)	10148(2)	981(3)	-881(2)	73(1)
C(75)	9189(2)	-1041(2)	1208(2)	45(1)
C(76)	8568(2)	-1398(2)	1284(2)	67(1)
C(77)	8620(3)	-1923(2)	1679(2)	84(1)
C(78)	9277(4)	-2099(2)	2002(2)	84(2)
C(79)	9886(3)	-1744(2)	1942(2)	85(2)

ตารางที่ 8 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
C(80)	9854(2)	-1215(2)	1547(2)	61(1)
C(81)	8209(2)	-95(2)	526(2)	46(1)
C(82)	7692(2)	-234(3)	41(2)	82(2)
C(83)	6980(3)	11(4)	-13(3)	113(2)
C(84)	6792(3)	408(3)	412(3)	95(2)
C(85)	7301(3)	563(2)	882(2)	77(1)
C(86)	8010(2)	315(2)	947(2)	59(1)
C(87)	9166(2)	-928(2)	-5(2)	46(1)
C(88)	9138(2)	-594(2)	-528(2)	62(1)
C(89)	9165(3)	-962(3)	-1025(2)	83(1)
C(90)	9243(3)	-1664(3)	-997(2)	88(2)
C(91)	9283(2)	-1994(2)	-481(2)	74(1)
C(92)	9236(2)	-1633(2)	15(2)	57(1)
C(93)	6909(4)	6919(5)	2308(3)	133(3)
□(1A)	7427(8)	7143(9)	2778(7)	152(11)
□(1B)	6805(8)	6486(6)	2869(6)	301(10)

ตารางที่ 9 พิกัดของอะตอมไฮโดรเจนในโมเลกุล {[$Ag(PPh_3)_2$(TAA)Cl][$Ag(PPh_3)_3$Cl]}·CH_3□H

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
H(1A)	-2650	5090	1915	74
H(1B)	-1905	5394	2089	74
H(2A)	-2379	3613	1793	153
H(2B)	-2303	3828	1164	153
H(2C)	-2909	4162	1454	153

ตารางที่ 9 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
H(4)	-1314	4316	4526	72
H(5)	-1150	4851	5420	85
H(6)	-279	5686	5651	89
H(7)	391	6032	4980	91
H(8)	215	5520	4077	72
H(10)	-1360	3096	3435	77
H(11)	-2560	2728	3221	104
H(12)	-3494	3485	3022	109
H(13)	-3265	4621	3007	107
H(14)	-2070	5025	3244	82
H(16)	-342	3362	2797	73
H(17)	493	2472	2902	87
H(18)	1325	2337	3766	108
H(19)	1296	3065	4526	99
H(20)	440	3926	4435	76
H(22)	163	6715	3153	93
H(23)	472	7427	3930	120
H(24)	1606	7371	4509	125
H(25)	2477	6626	4277	124
H(26)	2181	5901	3485	96
H(28)	1517	6909	2299	82
H(29)	1400	7532	1437	105
H(30)	571	7203	631	103
H(31)	-92	6229	650	107
H(32)	25	5596	1485	86
H(34)	2238	5629	2254	98

ตารางที่ 9 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
H(35)	3158	4824	2314	121
H(36)	3063	3790	2740	100
H(37)	2019	3527	3074	91
H(38)	1103	4322	3038	75
H(40)	9868	2941	1512	70
H(41)	10702	3821	1718	85
H(42)	11723	3833	1299	93
H(43)	11926	2964	696	94
H(44)	11118	2072	516	74
H(46)	9902	1099	1904	74
H(47)	9301	1142	2681	98
H(48)	8232	1751	2610	98
H(49)	7798	2371	1788	101
H(50)	8409	2373	1016	80
H(52)	8503	1148	84	75
H(53)	7775	1421	-794	93
H(54)	8003	2385	-1291	91
H(55)	8950	3087	-898	84
H(56)	9665	2855	1	68
H(58)	12014	776	1015	69
H(59)	13059	1419	1245	83
H(60)	13488	2016	527	80
H(61)	12900	1908	-416	73
H(62)	11885	1211	-665	61
H(64)	12439	-156	-263	108
H(65)	12984	-1209	-292	121

ตารางที่ 9 **(ต่อ)**

อะตอม	x	y	z	U(eq)A**2
H(66)	12462	-2165	-8	92
H(67)	11348	-2093	257	94
H(68)	10778	-1052	280	71
H(70)	11052	-359	-1113	82
H(71)	10423	-168	-2052	105
H(72)	9614	725	-2247	117
H(73)	9448	1442	-1529	113
H(74)	10071	1280	-591	87
H(76)	8112	-1281	1066	81
H(77)	8200	-2158	1725	101
H(78)	9312	-2460	2263	100
H(79)	10335	-1859	2172	102
H(80)	10277	-978	1512	73
H(82)	7818	-496	-255	98
H(83)	6631	-96	-342	136
H(84)	6315	569	377	114
H(85)	7176	842	1169	93
H(86)	8354	426	1277	71
H(88)	9102	-121	-544	74
H(89)	9131	-739	-1379	99
H(90)	9268	-1911	-1331	106
H(91)	9343	-2465	-463	89
H(92)	9251	-1862	364	69

ตารางที่ 10 เทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมในโมเลกุล
{[$Ag(PPh_3)_2(TAA)Cl][Ag(PPh_3)_3Cl]$}·$CH_3$ H

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
			โมเลกุลA			
Ag(1)	41(1)	55(1)	59(1)	14(1)	11(1)	0(1)
Cl(1)	55(1)	49(1)	155(1)	2(1)	3(1)	7(1)
S(1)	63(1)	88(1)	56(1)	-8(1)	12(1)	10(1)
P(1)	42(1)	44(1)	44(1)	7(1)	10(1)	3(1)
P(2)	39(1)	51(1)	50(1)	7(1)	10(1)	-1(1)
N(1)	47(2)	66(2)	67(2)	8(2)	2(2)	-4(2)
C(1)	64(2)	65(2)	36(2)	5(2)	-1(2)	1(2)
C(2)	81(4)	101(4)	113(4)	-32(3)	-10(3)	-10(3)
C(3)	47(2)	43(2)	49(2)	4(2)	7(2)	6(2)
C(4)	61(2)	66(2)	54(2)	2(2)	14(2)	-7(2)
C(5)	80(3)	89(3)	48(2)	-6(2)	20(2)	-2(3)
C(6)	86(3)	69(3)	66(3)	-16(2)	11(3)	10(2)
C(7)	84(3)	58(2)	83(3)	-21(2)	8(3)	-9(2)
C(8)	61(2)	55(2)	66(3)	1(2)	19(2)	-6(2)
C(9)	45(2)	62(2)	35(2)	7(2)	7(2)	0(2)
C(10)	61(3)	64(3)	67(3)	-7(2)	12(2)	-12(2)
C(11)	76(3)	112(4)	76(3)	-18(3)	25(3)	-38(3)
C(12)	49(3)	168(6)	54(3)	1(3)	6(2)	-30(4)
C(13)	49(3)	147(5)	74(3)	33(3)	19(2)	17(3)
C(14)	50(2)	86(3)	71(3)	22(2)	20(2)	13(2)
C(15)	44(2)	46(2)	51(2)	10(2)	10(2)	0(2)
C(16)	59(2)	62(2)	63(3)	-3(2)	14(2)	5(2)
C(17)	71(3)	58(2)	94(4)	-5(2)	26(3)	13(2)
C(18)	74(3)	72(3)	124(5)	20(3)	20(3)	30(3)

ตารางที่ 10 (ต่อ)

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(19)	79(3)	82(3)	78(3)	14(3)	-4(2)	27(3)
C(20)	63(2)	62(2)	60(2)	9(2)	-1(2)	13(2)
C(21)	54(2)	54(2)	57(2)	6(2)	15(2)	-12(2)
C(22)	60(3)	78(3)	96(4)	-22(3)	22(2)	-12(2)
C(23)	108(4)	78(3)	125(5)	-43(3)	47(4)	-32(3)
C(24)	162(6)	76(4)	79(4)	-26(3)	32(4)	-46(4)
C(25)	122(5)	72(3)	92(4)	1(3)	-38(3)	-26(3)
C(26)	77(3)	69(3)	82(3)	-1(2)	-12(2)	-1(2)
C(27)	43(2)	57(2)	55(2)	10(2)	16(2)	1(2)
C(28)	60(3)	77(3)	67(3)	18(2)	9(2)	-14(2)
C(29)	74(3)	86(3)	107(4)	37(3)	29(3)	-9(3)
C(30)	73(3)	112(4)	73(3)	40(3)	18(3)	12(3)
C(31)	82(3)	117(4)	65(3)	20(3)	7(2)	-20(3)
C(32)	72(3)	85(3)	55(3)	13(2)	8(2)	-19(2)
C(33)	40(2)	62(2)	47(2)	2(2)	6(2)	4(2)
C(34)	64(3)	89(3)	101(4)	35(3)	37(3)	14(2)
C(35)	70(3)	137(5)	107(4)	35(4)	46(3)	30(3)
C(36)	69(3)	99(4)	82(3)	8(3)	16(2)	35(3)
C(37)	68(3)	65(3)	91(3)	10(2)	2(3)	10(2)
C(38)	48(2)	63(3)	74(3)	5(2)	8(2)	-1(2)
			โมเลกุลB			
Ag(2)	39(1)	45(1)	41(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
Cl(2)	45(1)	80(1)	50(1)	10(1)	-3(1)	-1(1)
P(3)	42(1)	38(1)	40(1)	0(1)	7(1)	2(1)
P(4)	39(1)	46(1)	44(1)	0(1)	15(1)	0(1)
P(5)	38(1)	41(1)	44(1)	-3(1)	10(1)	-7(1)

ตารางที่ 10 (ต่อ)

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(39)	44(2)	43(2)	46(2)	2(2)	3(2)	1(2)
C(40)	61(2)	50(2)	62(2)	-12(2)	8(2)	-1(2)
C(41)	74(3)	58(2)	76(3)	-21(2)	4(2)	-5(2)
C(42)	60(3)	64(3)	102(4)	-4(3)	2(3)	-18(2)
C(43)	57(3)	81(3)	102(4)	-13(3)	24(2)	-14(2)
C(44)	49(2)	65(2)	72(3)	-14(2)	15(2)	-5(2)
C(45)	47(2)	43(2)	46(2)	-4(2)	11(2)	-2(2)
C(46)	64(2)	76(3)	47(2)	2(2)	16(2)	13(2)
C(47)	99(4)	102(4)	51(2)	7(2)	29(2)	12(3)
C(48)	77(3)	102(4)	75(3)	-4(3)	40(3)	-3(3)
C(49)	66(3)	100(4)	95(4)	-8(3)	39(3)	16(3)
C(50)	61(2)	63(2)	79(3)	14(2)	22(2)	14(2)
C(51)	47(2)	44(2)	42(2)	3(2)	9(2)	7(2)
C(52)	71(3)	57(2)	53(2)	5(2)	-4(2)	-14(2)
C(53)	71(3)	83(3)	68(3)	0(2)	-14(2)	-6(2)
C(54)	75(3)	86(3)	57(3)	3(2)	-9(2)	21(3)
C(55)	73(3)	68(3)	67(3)	23(2)	8(2)	17(2)
C(56)	53(2)	49(2)	66(2)	11(2)	5(2)	2(2)
C(57)	37(2)	41(2)	50(2)	4(2)	15(2)	6(1)
C(58)	52(2)	70(2)	50(2)	9(2)	9(2)	-10(2)
C(59)	59(2)	82(3)	61(3)	4(2)	0(2)	-13(2)
C(60)	50(2)	59(2)	89(3)	3(2)	8(2)	-12(2)
C(61)	61(2)	55(2)	71(3)	7(2)	27(2)	-6(2)
C(62)	56(2)	48(2)	53(2)	2(2)	20(2)	-1(2)
C(63)	42(2)	45(2)	61(2)	-3(2)	15(2)	-2(2)
C(64)	64(3)	51(2)	171(6)	1(3)	60(3)	0(2)

ตารางที่ 10 (ต่อ)

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(65)	72(3)	60(3)	184(6)	-20(3)	59(4)	7(2)
C(66)	80(3)	46(2)	102(4)	-13(2)	13(3)	10(2)
C(67)	95(4)	48(2)	93(3)	-2(2)	23(3)	-21(2)
C(68)	57(2)	49(2)	75(3)	-7(2)	24(2)	-9(2)
C(69)	47(2)	64(2)	45(2)	1(2)	17(2)	-12(2)
C(70)	65(3)	89(3)	54(3)	-12(2)	22(2)	-16(2)
C(71)	85(4)	130(5)	53(3)	-27(3)	25(3)	-46(4)
C(72)	80(4)	150(6)	56(3)	18(4)	-1(3)	-31(4)
C(73)	81(3)	121(5)	75(4)	23(3)	-1(3)	12(3)
C(74)	68(3)	87(3)	60(3)	3(2)	6(2)	15(2)
C(75)	58(2)	38(2)	42(2)	-3(2)	15(2)	-6(2)
C(76)	69(3)	63(3)	75(3)	9(2)	25(2)	-11(2)
C(77)	110(4)	67(3)	85(3)	6(3)	43(3)	-23(3)
C(78)	130(5)	53(3)	69(3)	15(2)	23(3)	-13(3)
C(79)	112(4)	65(3)	69(3)	4(2)	-7(3)	16(3)
C(80)	67(2)	51(2)	61(2)	2(2)	6(2)	-4(2)
C(81)	40(2)	49(2)	52(2)	-2(2)	13(2)	-6(2)
C(82)	54(3)	104(4)	82(3)	-42(3)	-1(2)	10(2)
C(83)	55(3)	180(6)	94(4)	-39(4)	-12(3)	21(3)
C(84)	51(3)	123(4)	107(4)	-13(4)	9(3)	31(3)
C(85)	72(3)	81(3)	84(3)	-12(3)	28(3)	14(2)
C(86)	50(2)	64(2)	65(3)	-11(2)	14(2)	-2(2)
C(87)	36(2)	53(2)	53(2)	-10(2)	16(2)	-14(2)
C(88)	74(3)	62(2)	53(2)	-3(2)	20(2)	-25(2)
C(89)	103(4)	97(4)	55(3)	-18(3)	34(2)	-38(3)
C(90)	102(4)	99(4)	74(3)	-44(3)	41(3)	-31(3)

ตารางที่ 10 (ต่อ)

อะตอม	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(91)	75(3)	67(3)	82(3)	-30(3)	21(2)	-8(2)
C(92)	58(2)	48(2)	67(2)	-11(2)	15(2)	-4(2)
C(93)	122(6)	155(7)	118(6)	13(5)	12(5)	36(5)
□(1A)	104(11)	142(16)	170(15)	-122(12)	-75(10)	72(11)
□(1B)	265(15)	224(14)	380(20)	-193(14)	-10(13)	112(13)

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสุสนา พัฒนสกุลลอย

รหัสประจำตัวนักศึกษา 4910220112

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (ศึกษาศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2549