

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ง
Abstract	ณ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ญ
อักษรย่อและสัญลักษณ์	ณ
1. บทนำ	1
1.1 ทองแดง	1
1.2 ไธโอยูเรียและอนุพันธ์ไธโอยูเรีย	5
1.3 ไนโตรเจน โคเนอร์ ลิแกนด์	10
1.4 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ไธโอยูเรีย	12
1.5 หลักฐานทางอินฟราเรดสเปกตรัม	18
1.6 หลักฐานทางอิเล็กตรอนิกส์เปกตรัม	21
1.7 วัตถุประสงค์ของการทดลอง	23
2. การทดลอง	24
2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี	24
2.2 การเตรียมสารละลาย	26
2.3 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต	27
2.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน	28
2.5 การวิเคราะห์ร้อยละของคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ในสารประกอบเชิงซ้อน	28
2.6 การวิเคราะห์ร้อยละของเปอร์คลอเรตในสารประกอบเชิงซ้อน	28
2.7 การวิเคราะห์ร้อยละของคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน	29

	หน้า
2.8 การหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมตรี	30
2.9 การหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล-สเปกโตรโฟโตเมตรี	31
2.10 การหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยเทอร์โมแกรวิเมตรี	32
2.11 การหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยการวัดการนำไฟฟ้าและสมบัติความเป็นแม่เหล็ก	32
2.12 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นไรโอยูเรียกับ bipy , phen , 5-NO ₂ - phen , HQ และ dmp	33
2.13 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นแอซีทิลไรโอยูเรียกับ bipy , phen และ dmp	37
2.14 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นซิม-ไดฟีนิลไรโอยูเรียกับ bipy และ dmp	39
2.15 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นเบนซิลไฮโซ-ไรโอยูเรียกับ phen , 5-NO ₂ - phen , HQ และ dmp	41
3. ผลการทดลอง	44
3.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน	44
3.2 ผลการวิเคราะห์ร้อยละของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อน	46
3.3 ผลการหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมตรี	47
3.4 ผลการหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตรี	62
3.5 ผลการหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยเทอร์โมแกรวิเมตรี	73
3.6 ผลการหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยการวัดการนำไฟฟ้าและสมบัติความเป็นแม่เหล็ก	82

	หน้า
4. วิจัยและสรุปผลการทดลอง	84
4.1 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นไรโอยูเรียกับ bipy , phen , 5-NO ₂ -phen , HQ และ dmp	85
4.2 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นแอซีทิลไรโอยูเรียกับ bipy , phen และ dmp	93
4.3 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นเบนซิม-ไดฟีนิลไรโอยูเรียกับ bipy และ dmp	95
4.4 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นเบนซิลไอโซ-ไรโอยูเรียกับ phen , 5-NO ₂ -phen , HQ และ dmp	97
4.5 สรุปผลการทดลอง	99
เอกสารอ้างอิง	101
ภาคผนวก	105
ประวัติผู้เขียน	113

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
1.1 สมบัติทางกายภาพบางประการของทองแดง	1
1.2 สถานะออกซิเดชันและรูปร่างโมเลกุลของสารประกอบทองแดงบางชนิด	3
1.3 ไนโตรเจน โดเนอร์ ลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไธโอยูเรียได้	11
3.1 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้	44
3.2 ความสามารถในการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนในตัวทำละลายต่าง ๆ	45
3.3 ผลการวิเคราะห์ร้อยละของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไธโอยูเรียและอนุพันธ์ไธโอยูเรีย	46
3.4 IR absorption band หลักของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไธโอยูเรียและอนุพันธ์ไธโอยูเรีย	60
3.5 ความยาวคลื่นสูงสุด ($\lambda_{\max}$) จากอิเล็กทรอนิกส์เปกตราที่สำคัญของลิแกนด์และสารประกอบเชิงซ้อน	72
3.6 สรุปข้อมูลจากเทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไธโอยูเรียและอนุพันธ์ไธโอยูเรียกับไนโตรเจน โดเนอร์ ลิแกนด์	81
3.7 ผลการวัดความเป็นแม่เหล็ก และการนำไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน ที่ 29 °C	83
1. ๓ ค่า Diamagnetic corrections ของแคตไอออน แอนไอออนและโมเลกุล	111

สารบัญภาพ

รูป	หน้า
1.1 ผลของ tetragonal distortions ที่มีผลต่อระดับพลังงานของ d-orbital ในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ออกตาฮีดรอน	4
1.2 โครงสร้างโมเลกุลของไทโอยูเรีย	5
1.3 พลังงานและสมมาตรสำหรับ π molecular orbital ในโมเลกุลไทโอยูเรีย	6
1.4 mode of binding ของโมเลกุลไทโอยูเรียกับ metal ion	7
1.5 (ก) โครงสร้างการแทนที่ในไทโอยูเรีย (ข) N-ethylenethiourea	9
1.6 atomic orbital ของ pyridine	10
1.7 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน dichlorobis(tetramethylthiourea) Copper(II) ion	13
1.8 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Bis-(2,2'-bipyridyl)thiourea copper(II) Perchlorate	14
1.9 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน N,N'-Tetramethylenebis-(2-pyridinaldimine) thiourea copper(II) Perchlorate	15
1.10 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน N,N'-Ethylenebis(salicylaldiminato)copper(II) thiourea	16
1.11 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน N,N'-o-Phenylenebis(salicylaldiminato)copper(II) thiourea	17
1.12 normal modes of vibration ของเปอร์คลอเรตไอออน	19
1.13 การโคออร์ดิเนตของเปอร์คลอเรตไอออนกับโลหะ	19
1.14 Energy level diagram ของไอออนที่เป็น d^9 ในสนามออกตาฮีดรอน	21
1.15 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราและ stereochemistry ของ $[\text{CuN}_{(4-6)}]$ chromophore	22
3.1 อินฟราเรดสเปกตราของลิแกนด์ไทโอยูเรีย	48
3.2 อินฟราเรดสเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	48
3.3 อินฟราเรดสเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	49
3.4 อินฟราเรดสเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	49

รูป	หน้า
3.5 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{tu})]$	50
3.6 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
3.7 อินฟราเรดสเปกตร้าของลิแกนด์แอซีทิลไฮดรอกซีโอยูเรีย	51
3.8 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	51
3.9 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	52
3.10 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	52
3.11 อินฟราเรดสเปกตร้าของลิแกนด์ซิม-ไดฟีนิลไฮดรอกซีโอยูเรีย	53
3.12 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$	53
3.13 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$	54
3.14 อินฟราเรดสเปกตร้าของลิแกนด์เบนซิลไฮดรอกซีโอยูเรีย	54
3.15 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	55
3.16 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	55
3.17 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	56
3.18 อินฟราเรดสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	56
3.19 อินฟราเรดสเปกตร้าของ bipyridine	57
3.20 อินฟราเรดสเปกตร้าของ 1,10-phenanthroline	57
3.21 อินฟราเรดสเปกตร้าของ 5-NO ₂ -1,10-phenanthroline	58
3.22 อินฟราเรดสเปกตร้าของ 8-Hydroxyquinoline	58
3.23 อินฟราเรดสเปกตร้าของ 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline	59
3.24 อินฟราเรดสเปกตร้าของ KClO_4	59
3.25 อิเล็กตรอนิกส์เปกตร้าของลิแกนด์ไฮดรอกซีโอยูเรีย	63
3.26 อิเล็กตรอนิกส์เปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	63
3.27 อิเล็กตรอนิกส์เปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	64
3.28 อิเล็กตรอนิกส์เปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	64
3.29 อิเล็กตรอนิกส์เปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{tu})]$	65
3.30 อิเล็กตรอนิกส์เปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65

รูป	หน้า
3.31 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของลิแกนด์แอซีทิลไฮโอยูเรีย	66
3.32 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	66
3.33 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	67
3.34 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	67
3.35 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของลิแกนด์ซิม-ไดฟีนิลไฮโอยูเรีย	68
3.36 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$	68
3.37 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$	69
3.38 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของลิแกนด์เบนซิลไฮโซ-ไฮโอยูเรีย	69
3.39 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	70
3.40 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	70
3.41 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	71
3.42 อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	71
3.43 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	74
3.44 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	74
3.45 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	75
3.46 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{tu})]$	75
3.47 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76
3.48 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	76
3.49 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	77
3.50 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$	77
3.51 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$	78
3.52 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$	78
3.53 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	79
3.54 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	79
3.55 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$	80
3.56 เทอร์โมแกรมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80

รูป	หน้า
4.1 แผนผังแสดงการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนในงานวิจัยนี้	84
4.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	86
4.3 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$	89
4.4 แผนภาพทั่วไปของการแสดงตำแหน่งการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน	92
4.5 ตำแหน่งการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92
4.6 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)$	96

อักษรย่อและสัญลักษณ์

A°	=	angstrom unit (10 ⁻¹⁰ m)
actu	=	acetylthiourea
aq	=	aqueous
A.R.	=	analytical reagent
bipy	=	2,2' - bipyridine
btu	=	benzyliso- thiourea
B.M.	=	bohr magneton
°C	=	degree of celcius
cm ⁻¹	=	wavenumber
dmp	=	2, 9 – dimethyl – 1, 10 – phenanthroline
DMSO	=	dimethylsulfoxide
s - dptu	=	N,N' - diphenylthiourea (sym-)
E	=	electrode potential
ΔG°	=	free energy change
G.R.	=	guarantee reagent
HQ	=	8 – hydroxyquinoline
IR	=	infrared
K	=	kelvin
l	=	liquid
L.R.	=	laboratory reagent
M	=	metal or molarity
mp.	=	melting point
N	=	normality
nm	=	nanometer
5 – NO ₂ – phen	=	5 – Nitro –1,10 – phenanthroline
phen	=	1, 10 – phenanthroline
ppm	=	parts per million

ref.	=	reference (s)
s	=	solid
TG	=	thermogravimetry
tu	=	thiourea
UV-vis	=	ultraviolet and visible spectrophotometry
V	=	volt
%	=	percentage
λ_{max}	=	maximum absorption wavelength
δ	=	in-plane bending or deformation
D	=	degenerate deformation
ρ_r	=	rocking vibration
ν_s	=	symmetric stretching mode
ν_{as}	=	asymmetric stretching mode
มล.	=	มิลลิเมตร