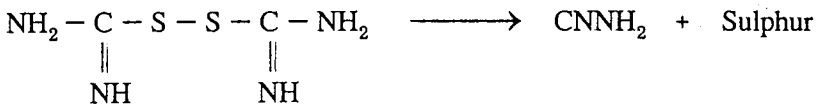
5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ไธโอยูเรีย และเอธิลีนไธโอยูเรีย ทำได้ง่ายเพราะลิแกนด์เหล่านี้ พร้อมที่จะถูกออกซิไดซ์ ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำและไม่ใช่น้ำ ด้วยตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing Agent) ต่างๆ รวมทั้ง Cu^{2+} ด้วย (6) สำหรับกรณีที่ลิแกนด์เป็นไธโอยูเรียนั้น ไธโอยูเรียบางส่วนจะไปรีดิวซ์ Cu^{2+} ให้เป็น Cu^{+} ส่วนไธโอยูเรียจะถูกออกซิไดซ์ เป็น Formaridine Disulphide (19, 20) แต่ถ้าให้ความร้อนด้วยพบว่า Disulphide จะสลายตัวให้ Cyanamide และตะกอนซัลเฟอร์ (21) ดังสมการ



Disulphide Cyanamide

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) แฮไลด์ กับลิแกนด์ไธโอยูเรีย และเอธิลีนไธโอยูเรีย คือ $Cu(tu)_nF$, $Cu(tu)_nBr$, $Cu(tu)_nI$ และ $Cu(etu)_nF$ โดยมีน้ำเป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา และทำการเตรียมที่สัดส่วนโมลของสารประกอบคอปเปอร์(I) ต่อลิแกนด์ เป็น 1:3 พบว่า ผลึก $Cu(tu)_nF$ เป็นรูปเข็ม ใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 163-165 °ซ ผลึก $Cu(tu)_nBr$ เป็นรูปเข็ม ใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 167-169 °ซ ผลึก $Cu(tu)_nI$ เป็นรูปเข็ม ใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 125-126 °ซ ผลึก $Cu(etu)_nF$ เป็นรูปเหลี่ยม ใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 180-183 °ซ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) โบรไมด์ กับเอธิลีนไธโอยูเรีย โดยมี CH_3CN เป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา ได้ผลึก $Cu(etu)_nBr$ เป็นรูปเหลี่นม ใส ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 253-257 °ซ

5.2 การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(etu)_nF$ โดยใช้เทคนิคการถ่ายภาพรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

จากถ่ายภาพเอกซเรย์โดยวิธีหมุนแบบกวัดแกว่งภาพที่ได้จะปรากฏเป็นจุดๆ ที่มีความเข้มต่างกัน ซึ่งจะบอกถึงความเข้มของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มารวมกันตามกฎของแบรกก์ จุดต่างๆ ที่ปรากฏบนฟิล์มจะอยู่ในแนวเดียวกันและขนานกันเป็นชั้นๆ (รูปที่ 14) ระยะห่างระหว่างชั้นที่ศูนย์ (Zero Layer Line) และชั้นที่ n (n^{th} Layer Line) จะแปรผันตามระยะทางที่ตั้งฉาก (d^*_n) ระหว่างชั้นที่ศูนย์และชั้นที่ n ของจุดแลคทิซส่วนกลับ (Reciprocal Latttice Unit) โดยที่ n คือ เส้นของชั้นต่างๆ มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, ... จะได้ความสัมพันธ์ ดังนี้

$$d^*_1 = d^*_1/1 \quad \text{หรือ} \quad d^*_2 = d^*_2/2 \quad \text{หรือ} \quad d^*_3 = d^*_3/3 \quad \text{หรือ} \quad d^*_n = d^*_n/n$$

เนื่องจากแกนหมุน (Axis of Rotation) ของผลึก ตั้งฉากกับชั้นแลคทิซส่วนกลับ (Reciprocal Latttice Levels) และขนานกับ d^*_n ดังนั้น ระยะทางที่ซ้ำซ้อนกัน (Repeat Distance, r) ตามแกนหมุนของผลึก หรือ ความยาวด้านหนึ่งของเซลล์หน่วยของผลึกหาได้ โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$r = \lambda/d^*_1$$

โดยที่ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (ในการวิจัยครั้งนี้ λ มีค่าเท่ากับ 1.541 Å)

ส่วนความยาวอีกสองด้านของเซลล์หน่วยได้จากการถ่ายภาพเอกซเรย์แบบไวน์เซนเบอร์กชั้นที่ศูนย์และชั้นที่หนึ่งของผลึก การหาค่าความยาวด้าน ใช้วิธีการหาเช่นเดียวกับการหาจากภาพถ่ายโดยวิธีหมุนแบบกวัดแกว่ง ระยะห่างระหว่างแกนทั้งสองในภาพถ่ายจะสัมพันธ์กับมุมระหว่างด้านทั้งสองในหนึ่งเซลล์หน่วย โดยมุมนี้อาจจะเป็นมุม α, β หรือ γ ตามที่กำหนดขึ้น

นอกจากกลุ่มปริภูมิคร่าวๆ จากความเข้ม ความยาวด้าน และมุมทั้งสามแล้วยังสามารถทราบได้อีกว่า สารประกอบเชิงซ้อนนั้นมีระบบผลึกเป็นระบบใด เมื่อทราบระบบผลึกแล้ว จะสามารถคำนวณหาปริมาตรของเซลล์หน่วยได้ (ภาคผนวก ง) จากปริมาตรที่ได้สามารถคำนวณหา

ความหนาแน่น (D) ของเซลล์หน่วยได้ (ภาคผนวก ข) และสามารถหาจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของหน่วยเซลล์ (F_{000}) ได้

จากข้อมูลที่ได้จากภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวนี้ สามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการคำนวณหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบเอกซ์ทอลต่อไป

5.3 การคำนวณหาโครงสร้างผลึก $Cu(etu)_nF$ โดยใช้โปรแกรม Xtal 3.2

ในการวิจัยครั้งนี้ได้ทำการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวและคำนวณหาโครงสร้างของสารประเชิงซ้อน $Cu(tu)_nF$ พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มีสูตรทั่วไป คือ $C_4H_{16}CuF_3N_8S_4Si_{0.5}.1/4H_2O$ มีมวลโมเลกุล เท่ากับ 442.32 โครงสร้างของผลึกเป็นแบบออโธรอมบิก (Orthorhombic) กลุ่มปริภูมิ (Space Group) เป็น P_{212121} มีค่าความยาวด้านของเซลล์หน่วย a = 21.148(2), b = 13.122(2) และ c = 12.274(7) อังสตรอม ค่ามุม $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ ในหนึ่งเซลล์หน่วยมี 4 โมเลกุล ไม่พบพันธะไฮโดรเจนทั้งในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุล ค่าแฟกเตอร์ความเชื่อถือ (R) ที่ได้จากการคำนวณหาโครงสร้างจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จำนวน 3228 ข้อมูล มีค่าเท่ากับ 0.050 โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนประกอบด้วยแคทไอออน $[Cu(tu)_4]^+$ สองตัวซึ่งเป็นอิสระกัน (Independent) แอนไอออน SF_6^{2+} และโมเลกุลของน้ำ ในโครงผลึกด้วย รูปทรงเรขาคณิต (Geometry) ของอะตอมคอปเปอร์ (I) ทั้งสองเป็นแบบทรงสี่หน้า (Tetrahedral) โดยแต่ละอะตอมของคอปเปอร์(I) จะเกิดพันธะกับลิแกนด์ไธโอยูเรียสี่โมเลกุล และเกิดพันธะผ่านอะตอมซัลเฟอร์ ความยาวพันธะ Cu-S มีค่า 2.320(2)-2.349(2) อังสตรอม และมุมพันธะ S-Cu-S มีค่า 97.24(9)-116.87(9) องศา

SF_6 ในโครงผลึกเกิดจากการละลายของแก้ว จากภาชนะที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน รูปทรงทางเรขาคณิตของ อะตอมซิลิกอน (Si) เป็นแบบออกทะฮีดรัล (Otahedral) ไม่พบพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมฟลูออไรด์ (F) กับอะตอมไฮโดรเจนของลิแกนด์ไธโอยูเรีย ในแคทไอออนทั้งสอง