

โครงสร้างผลึกและไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อน  
ชนิดใหม่ของคอปเปอร์(II) และลิแกนด์ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลต

CRYSTAL STRUCTURES AND GEOMETRICAL ISOMERS  
OF NEW COPPER(II) COMPLEXES WITH  
THIAZOLE-2-CARBOXYLATE LIGAND



พลวิทย์ จำบาล  
ศิรดา ชำนาญกุล

โครงการพิเศษเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CRYSTAL STRUCTURES AND GEOMETRICAL ISOMERS  
OF NEW COPPER(II) COMPLEXES WITH  
THIAZOLE-2-CARBOXYLATE LIGAND



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2019

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ:

โครงสร้างผลึกและไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ของคอปเปอร์(II) และลิแกนด์ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลต  
Crystal Structures and Geometrical Isomers of New Copper(II) Complexes with Thiazole-2-carboxylate Ligand

ชื่อนักศึกษา

นายพลวิทย์ จำบาล รหัสนักศึกษา 59050447

นางสาวศิริดา ชำนาญกุล รหัสนักศึกษา 59050488

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2562

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.นัทธยา หมื่นแดง

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
(เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.ธวัชวรรณ แดงเงิน กรรมการ	
ดร.นัทธยา หมื่นแดง กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	โครงสร้างผลึกและไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ของคอปเปอร์(II) และลิแกนด์ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลต
ชื่อนักศึกษา	นายพลวิทย์ จำบาล รหัสนักศึกษา 59050447 นางสาวศิริดา ชำนาญกุล รหัสนักศึกษา 59050488
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.นาถยา หมิ่นแดง

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ที่มีไอออนโลหะอะตอมกลางคือ  $\text{Cu}^{2+}$  และไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลต (thiazole-2-carboxylate; 2-tza) เป็นลิแกนด์อินทรีย์ ได้แก่ *cis*- $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (1) และ *trans*- $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2) ในการเตรียมผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2 นั้นทำได้โดยใช้วิธีดั้งเดิมจากสารละลายในสถานะที่มีและไม่มีเบส 4,4'-ไบไพรีดีน โครงสร้างผลึกเดี่ยวที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวและพบว่าโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ของสารประกอบทั้งสองถูกจัดว่าเป็นไอโซเมอร์เรขาคณิต โดยอะตอมกลางมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากันคือ 5 และมีรูปทรงเรขาคณิตเหมือนกันคือพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยว แต่สิ่งที่แตกต่างกันคือการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> ที่อยู่บนระนาบเส้นศูนย์สูตรของพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม โดยจากการศึกษาทางโครงสร้างผลึกพบว่าสารประกอบเชิงซ้อน 1 คือซิส-ไอโซเมอร์ และสารประกอบเชิงซ้อน 2 คือทรานส์-ไอโซเมอร์ การจัดเรียงตัวที่ต่างกันของลิแกนด์นี้ส่งผลทำให้การบรรจุโมเลกุลเดี่ยว  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ในหน่วยเซลล์ของแต่ละไอโซเมอร์แตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากเครือข่ายอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลที่ต่างกัน โดยการศึกษาอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองจะใช้ทฤษฎีกราฟและการวิเคราะห์ Hirshfeld surfaces

**คำสำคัญ :** สารประกอบเชิงซ้อน วัสดุโลหะอินทรีย์ อะโซลคาร์บอกซิเลต ไอโซเมอร์เรขาคณิต Hirshfeld surface

<b>Title</b>	Crystal Structures and Geometrical Isomers of New Copper(II) Complexes with Thiazole-2-carboxylate Ligand		
<b>Students</b>	Mr. Pollawit Chabal	Student ID	59050447
	Miss Sirada Chamnankul	Student ID	59050488
<b>Degree</b>	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
<b>Department</b>	Chemistry		
<b>Faculty</b>	Science		
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
<b>Academic Year</b>	2019		
<b>Advisor</b>	Dr. Natthaya Meundaeng		

### Abstract

In this special project, new copper(II) complexes with thiazole-2-carboxylate (2-tza<sup>-</sup>) as organic ligand were designed and successfully synthesized, namely *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1) and *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2). The crystals were grown from the classical solution method with and without 4,4'-bipyridine as base to achieve complex 1 and 2, respectively. Crystal structures were investigated using single crystal X-ray diffraction technique and it was discovered that the coordination spheres of the two crystals are geometrical isomers. Both molecular structures are very similar; the central atom is 5-coordinated with the distorted square pyramidal geometry. The difference is the arrangement of the 2-tza<sup>-</sup> ligands on the equatorial plane of the square pyramid. The *cis*-conformation is found for the two 2-tza<sup>-</sup> ligands in complex 1, *aka* “*cis*-isomer” and *trans*-conformation found for complex 2, *aka* “*trans*-isomer”. This difference leads to the difference in the packing of the [Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] unit in the unit cells which is mainly due to the differences in intermolecular supramolecular interactions within the crystal packing architectures. These intermolecular interactions found in both structures were studied thoroughly and compared using the graph theory and Hirshfeld surface analysis.

**Keywords** : Coordination complex, Metal-Organic Materials, Azolecarboxylates, Geometrical isomer, Hirshfeld surface

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องมาจากความกรุณาและความร่วมมือของทุกๆท่าน ขอขอบพระคุณ ดร.นาถยา หมั่นแดง ที่คอยให้คำปรึกษาดูแลให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำที่ดีในการปรับปรุงข้อบกพร่องในการทำโครงการพิเศษและขอขอบพระคุณกรรมการสอบโครงการพิเศษ คือ ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ และ ผศ.ดร.รัฐวรรณ แดงเงิน ที่ให้ข้อคิดเห็น คำแนะนำและความช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี และเจ้าหน้าที่ห้องธุรการ สาขาวิชาเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือ รวมทั้งให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือ

ขอขอบคุณบิดา-มารดา ที่ให้ได้รับการศึกษา ตลอดจนคอยเลี้ยงดู อบรมสั่งสอน และเป็นกำลังใจเป็นแรงผลักดันในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงเพื่อนๆ และบุคคลอื่นๆ ที่ไม่ได้กล่าวถึง ผู้จัดทำโครงการขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

พลวิทย์ จำบาล  
ศิรดา ชำนาญกุล

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป .....	ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์ .....	ฎ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ .....	3
1.3 ขอบเขต .....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....</b>	<b>5</b>
2.1 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน.....	5
2.1.1 อะตอมกลาง .....	5
2.1.2 ลิแกนด์ .....	6
2.1.2 พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ .....	11
2.2 ไอโซเมอร์ซิมในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน .....	11
2.2.1 ไอโซเมอร์โครงสร้าง.....	11
2.2.2 สเตอริโอไอโซเมอร์ซิม.....	20
2.3 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล .....	20
2.3.1 พันธะไฮโดรเจน .....	20
2.3.2 อันตรกิริยาไพ-ไพ.....	21
2.3.3 อันตรกิริยาแรงแวนเดอร์วาลส์.....	21
2.4 การวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld.....	23
2.4.1 ฟังก์ชันที่สำคัญของ Hirshfeld surfaces .....	26
2.5 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกเดี่ยว .....	28
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 3</b> วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	39
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	39
3.2 สารเคมี.....	39
3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง.....	39
3.3.1 การปลูกผลึกของสารประกอบ <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1).....	39
3.3.2 การปลูกผลึกของสารประกอบ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2) .....	40
3.3.3 การหาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว .....	40
<b>บทที่ 4</b> ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....	41
4.1 การอธิบายโครงสร้างผลึก .....	41
4.1.1 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1).....	42
4.1.2 โครงสร้างผลึกของสารประกอบ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2) .....	45
4.1.3 การเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2) .....	47
4.2 การวิเคราะห์พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2) โดยใช้ทฤษฎีกราฟ (graph theory).....	49
4.2.1 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนใน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) .....	49
4.2.2 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนใน <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2) .....	54
4.2.3 การเปรียบเทียบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนใน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2) โดยใช้ทฤษฎีกราฟ .....	57
4.3 การวิเคราะห์อันตรกิริยาซูปราโมเลกุลของ <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2) โดยใช้การวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld.....	58
4.3.1 การวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld ของ <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) .....	58
4.3.2 การวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld ของ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2)....	61
4.3.3 การเปรียบเทียบอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่พบบนพื้นผิว Hirshfeld ของ <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	64

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	65
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	65
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	66
เอกสารอ้างอิง.....	67
ภาคผนวก.....	72
ภาคผนวก ก ข้อมูลเพิ่มเติมจากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน.....	73



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 รูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 2-6.....	6
2.2 ชื่อ สูตรโครงสร้างและอักษรย่อของลิแกนด์บางชนิด .....	9
2.3 สรุปโครงสร้างของรายงานก่อนหน้าสำหรับสารประกอบโลหะทรานซิชันที่ใช้อิออนพันธ์ ของอะโซลคาร์บอกซิเลตเป็นลิแกนด์.....	31
4.1 ข้อมูลหลักเดี่ยวสารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2.....	41
4.2 ค่าความยาวและมุมพันธะโคออร์ดิเนชันในสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	44
4.3 ค่ามุมบิดของพันธะบางส่วนของสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	47
4.4 เปรียบเทียบระหว่างมุมในโครงสร้างของ 1 และ 2 กับ มุมอุดมคติ.....	48
4.5 พันธะไฮโดรเจนที่พบในสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1) และ <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	53
ก.1 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรอปิก (Å <sup>2</sup> ) สารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1).....	73
ก.2 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (Å <sup>2</sup> ) สารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1).....	74
ก.3 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (Å, °) สารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1).....	75
ก.4 รูปทรงเรขาคณิตของพันธะไฮโดรเจน สารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1).....	77
ก.5 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรอปิก (Å <sup>2</sup> ) สารประกอบเชิงซ้อน <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	78
ก.6 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม (Å <sup>2</sup> ) สารประกอบเชิงซ้อน <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	78
ก.7 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (Å, °) สารประกอบเชิงซ้อน <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	80
ก.8 รูปทรงเรขาคณิตของพันธะไฮโดรเจน สารประกอบเชิงซ้อน <i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2).....	82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 สูตรโครงสร้างของสารคีเลตบางชนิด .....	8
2.2 โครงสร้างของกรดอะซิลาคาร์บอกซิลิก .....	10
2.3 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ .....	11
2.4 การจัดเรียงตัวของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบระนาบจัตุรัส (a) ซิส-ไอโซเมอร์ และ (b) ทรานส์-ไอโซเมอร์ .....	14
2.5 การจัดเรียงตัวของ $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (a) ซิส-ไอโซเมอร์ และ (b) ทรานส์-ไอโซเมอร์ .....	14
2.6 จัดเรียงตัวของรูปทรงแปดหน้าที่มีสูตรทั่วไปคือ $MA_4B_2$ (a) ซิส-ไอโซเมอร์ และ (b) ทรานส์-ไอโซเมอร์ .....	14
2.7 การจัดเรียงตัวของ $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (a) และ (d) จัดเรียงตัวแบบทรานส์-ไอโซเมอร์ (b) และ (c) จัดเรียงตัวแบบซิส-ไอโซเมอร์ .....	15
2.8 การเกิดไอโซเมอร์ของ $[CrCl_3(H_2O)_3]$ (a) แพค-ไอโซเมอร์ และ (b) เมอร์-ไอโซเมอร์ของรูปทรงแปดหน้า .....	15
2.9 การเกิดไอโซเมอร์ของรูปทรงแปดหน้า $[CrCl_3(H_2O)_3]$ (a) แพค-ไอโซเมอร์ และ (b) เมอร์-ไอโซเมอร์ .....	16
2.10 รูปแบบการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ A B และ C ของสารประกอบเชิงซ้อน รูปทรงเหลี่ยมแปดหน้าที่มีสูตรทั่วไป $MA_2B_2C_2$ .....	16
2.11 แสดงส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องโพลาริมิเตอร์ .....	17
2.12 ไอโซเมอร์เชิงแสงของ $[ZnBrClFI]^{2-}$ .....	18
2.13 ไอโซเมอร์เชิงแสงของ $[Be(bzac)_2]$ .....	18
2.14 แสดงไอโซเมอร์เชิงแสงของ $[MABCDEF]$ .....	19
2.15 ไอโซเมอร์เชิงแสงของ $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2(CN)_2]^+$ .....	19
2.16 แสดงไอโซเมอร์เชิงแสง (a) ไอโซเมอร์เชิงแสงของ $[Co(en)_3]^{3+}$ และ (b) ไอโซเมอร์เชิงแสงของ $[CoCl_2(en)_2]$ .....	19
2.17 การเกิดพันธะไฮโดรเจนของน้ำ .....	20
2.18 แสดงชนิดของพันธะไฮโดรเจน .....	21
2.19 แสดงลักษณะการซ้อนทับกันของอันตรกิริยาไฟ-ไฟ .....	21
2.20 การเกิดแรงลอนดอน (a) โมเลกุลไม่มีขั้ว (b) อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา .....	22
2.21 แรงดึงดูดระหว่างขั้วของโมเลกุล HCl กับ Ar .....	22
2.22 การเปรียบเทียบระหว่างแรงดึงดูดระหว่างขั้วกับแรงลอนดอน .....	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.23 แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว.....	23
2.24 (a) เส้นรูปร่าง (contours) ของ $w_A(r)$ รอบโมเลกุลของเบนซีนในผลึก (b) Hirshfeld surface ของเบนซีน วาดโดยใช้ฟังก์ชัน $d_e$ ที่ขนาดและ การจัดเรียงเดียวกับ (a) ที่เส้นรูปร่าง 0.5 (สีดำ).....	25
2.25 เปรียบเทียบ Hirshfeld surface สำหรับโมเลกุลในรูปแบบที่ I (form I) ของ 2-chloro-4-nitrobenzoic acid (2c4n) กับพื้นผิว Common Fused Sphere Van der Waals (หรือ CPK) และ Smoothed Connolly Surfaces.....	26
2.26 fingerprint plot ของ 2-chloro-4-nitrobenzoic acid (2c4n) form I.....	27
2.27 ข้อมูลในเชิงปริมาณเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในโมเลกุล 2c4n form I.....	27
2.28 Hirshfeld surface ของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic (form I) โดยใช้ฟังก์ชัน $d_{norm}$ ที่ระยะ 0.4-1.4 และแสดงระยะระหว่างอะตอมที่เกี่ยวข้อง.....	28
2.29 (a) การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์เมื่อกระทบกับกับผิวหน้าของวัตถุ (b) การแทรกสอดของคลื่น แบบเสริม (c) การแทรกสอดของคลื่นแบบหักล้าง	29
2.30 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a) cis-[Mn(4-Hima) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] และ (b) cis-[Co(4-Hima) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].....	32
2.31 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a) trans-[Ni(4-Hima) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] และ (b) trans-[Zn(4-Hima) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].....	32
2.32 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(4-Hima) <sub>2</sub> ] (b) พันระไฮโดรเจน NH...C=O ระหว่างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน เกิดเป็นเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบเส้น (c) อันตรกิริยาไพ-ไพ แบบไม่ปกติ ที่เกิดขึ้นระหว่างวงอิมิดาโซล 2 วง.....	33
2.33 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a) [Zn(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (b) [Zn(4-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] และ (c) [Cu(4-tza) <sub>2</sub> ].....	34
2.34 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ni(4-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (ซึ่งเป็น isostructure ของ Co <sup>2+</sup> และ Cu <sup>2+</sup> ) โดยสมมาตร (i) คือ -x+1, -y+1, -z+1.....	34
2.35 พอลิเมอร์พื้ซึมของสารประกอบเชิงซ้อน [M(4-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] เมื่อ M คือ Co และ Ni.....	35
2.36 การควบคุมการเกิดพอลิเมอร์ฟโดยอุณหภูมิที่ใช้การปลูกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน (a) [Co(4-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (I) และ (b) [Ni(4-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (II).....	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.37 การควบคุมการเกิดพอลิเมอร์ฟของ $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I) โดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นต่างกันในการปลูกผลึก.....	36
2.38 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a) $[\text{Co}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b) $[\text{Co}(4\text{-oxa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ และ (c) $[\text{Co}(2\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	37
2.39 อัตราส่วนของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่สำคัญบนพื้นผิว Hirshfeld ของ $[\text{Co}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , $[\text{Co}(4\text{-oxa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , $[\text{Co}(2\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ และ $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	37
4.1 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1) .....	43
4.2 วงคีเลตแบบ 5 เหลี่ยมสองวงในสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1) ทำมุม $12.231(106)^\circ$ ซึ่งกันละกัน .....	43
4.3 รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อน <i>cis</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1).....	44
4.4 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน <i>trans</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2).....	45
4.5 วงคีเลตแบบ 5 เหลี่ยมสองวงในสารประกอบเชิงซ้อน <i>trans</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (2) ทำมุม $12.469(29)^\circ$ ซึ่งกันละกัน .....	46
4.6 รูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อน <i>trans</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2).....	46
4.7 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน 1 (a) และ (b) เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน $R_2^2$ (12) แบบแข็งแรง และ (c) เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน $R_2^2$ (12) แบบอ่อน .....	50
4.8 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน C-H...O ในสารประกอบเชิงซ้อน 1 แบบ $R_2^2$ (10).....	50
4.9 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน 1 แบบ $R_2^2$ (7) .....	51
4.10 การจัดเรียงตัวของสารประกอบ 1 แบบซูปราโมเลกุลแบบแผ่น 2 มิติ .....	51
4.11 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบแผ่น 2 มิติของสารประกอบ 1 มองตามแนวแกน b.....	51
4.12 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน 2 มิติของสารประกอบ 1 แบบ uninodal 5-connected net ชนิด cem โดยมองตาม (a) แนวแกน a และ (b) แนวแกน b .....	52
4.13 โครงข่ายซูปราโมเลกุลแบบ 3 มิติ แสดงการ stacking ของเครือข่ายพันธะไฮโดรเจน แบบแผ่น 2 มิติ 2 แผ่นของสารประกอบ 1 .....	53
4.14 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบวงแหวนของสารประกอบ 2 (a) $R_4^4$ (12) (b) $R_2^2$ (7) วงที่หนึ่ง และ (c) $R_2^2$ (7) วงที่สอง .....	54
4.15 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน C-H...S แบบวงแหวนของสารประกอบ 2 (a) $R_2^2$ (8) และ (b) $R_1^1$ (5) กับ $R_1^1$ (5) .....	56

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 การเชื่อมต่อ (connectivity) ของ (a) หน่วย $trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$ (วงกลมสีเขียว) และ (b) น้ำผลึก (วงกลมสีแดง).....	56
4.17 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ uninodal 5-connected net ชนิด <i>eca</i> ของสารประกอบ 2 โดยมองตาม (a) แนวแกน a และ (b) แนวแกน b.....	57
4.18 Hirshfeld surfaces ของซิส-ไอโซเมอร์ แสดงอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล (a) พันธะไฮโดรเจนแบบแข็งแรง O-H...O (b) และ (c) พันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน C-H...O.....	59
4.19 Hirshfeld surface แสดงอันตรกิริยา S...O โดยมีระยะห่างระหว่าง S และ O เท่ากับ 3.108 Å.....	59
4.20 Fingerprint plots ของอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในซิส-ไอโซเมอร์.....	60
4.21 Hirshfeld surfaces ของทรานส์-ไอโซเมอร์แสดงอันตรกิริยา (a-e) O-H...O C-H...O และ C-H...S และ (e) อันตรกิริยา S...O.....	61
4.22 Fingerprint plots ของอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในทรานส์-ไอโซเมอร์.....	63
4.23 การเปรียบเทียบอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในซิส-ไอโซเมอร์และทรานส์-ไอโซเมอร์.....	64

## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
%	เปอร์เซ็นต์
$\pi$	ไพล์
Å	อังสตรอม
°	องศา
°C	องศาเซลเซียส
$\Sigma$	ผลรวมของอนุกรม
$\theta$	อนุพันธ์
$\alpha$	อัลฟา
$\beta$	บีตา
$\gamma$	แกมมา
$\delta$	(เดลต้า) ตัวแปรค่าความเปลี่ยนแปลงใด ๆ
$\lambda$	ความยาวคลื่น
$\theta$	(เซต้า) ใช้แทนมุม
$\mu$	(มิว) สัมประสิทธิ์
$\rho$	ความหนาแน่น
$W_A (r)$	ฟังก์ชันน้ำหนักของโมเลกุล
$d$	ระยะทาง
$d_i$	ระยะทางภายใน
$d_e$	ระยะทางภายนอก
$D$	รูปแบบการประกอบของโมเลกุล
$d_{\text{norm}}$	ฟังก์ชัน $d_{\text{norm}}$ (normalized)
$b_{\text{ct}}$	ศูนย์กลางของแลตทิซ
$b_{\text{cu}}$	อยู่ที่กึ่งกลางลูกบาศก์
$p_{\text{cu}}$	ลูกบาศก์ แบบดั้งเดิม
IR	อินฟราเรด
G	ตัวกำหนดชุดกราฟ
C	รูปแบบสายโซ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์ (ต่อ)

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
R	รูปแบบวง
s	พันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างโมเลกุล
a	จำนวนอะตอมผู้รับ
b	จำนวนของอะตอมผู้ให้
K	องศาเคลวิน
0D	0 มิติ
1D	1 มิติ
2D	2 มิติ
3D	3 มิติ
CPs	Coordination polymers
CSD	ฐานข้อมูลโครงสร้างแอมบริดจ์
bipy	ไบไพรีดีน
MOMs	วัสดุโลหะอินทรีย์ (Metal-Organic Materials)
<i>cis-</i>	ด้านเดียวกัน
<i>trans-</i>	ตรงกันข้าม
2-Htza	กรดไทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิก
2-Hima	กรดอิมิดาโซล-2-คาร์บอกซิลิก
4-Hima	กรดอิมิดาโซล-4-คาร์บอกซิลิก
4-Hoxa	กรดออกซาโซล-4-คาร์บอกซิลิก
4-Htza	กรดไทอะโซล-4-คาร์บอกซิลิก
5-Hoxa	กรดอ็อกซาลโซล-2-คาร์บอกซิลิก
5-Htza	กรดไทอะโซล-5-คาร์บอกซิลิก
pH	หน่วยกรด-เบส
CIF	ไฟล์เก็บข้อมูลการเกิดผลึก
PXRD	เทคนิคการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผง
phen	1,10-ฟีแนโนโทรีน
ETA	เอทานอลเอมีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่ได้มาจากการศึกษาปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) จากผลึก วิธีนี้ถูกนำมาใช้ครั้งแรกในปี 1913 โดย W. L. Bragg [1] ซึ่งได้แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และอีก 15 ปีต่อมา Kathleen Lonsdale [2] ได้ใช้วิธีการเลี้ยวเบนเอ็กซ์เพื่อแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของเบนซีนมีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยมด้านเท่าโดยความยาวระหว่างพันธะของคาร์บอนกับคาร์บอนเกือบจะเท่ากัน ไม่ใช่ช่วงของพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ หลังจากนั้นการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลก็ได้รับความสนใจและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากผลของศึกษาที่ได้นี้จะเป็ข้อมูลสำคัญที่นำไปสู่ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติต่างๆของสารทั้งทางเคมีและทางกายภาพต่อไป ที่ผ่านมาในการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชันโดยใช้ X-ray crystallography นั้น นักเคมีมักจะสนใจเฉพาะโครงสร้างของโมเลกุลและสเตอริโอ (stereochemistry) ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันหรือคลัสเตอร์ (cluster) มากกว่าที่จะสนใจโครงสร้างและลักษณะการจัดเรียงตัวของผลึก แต่เมื่อมีการพัฒนาศาสตร์ทางด้านวิศวกรรมผลึก (crystal engineering) และเคมีซูพราโมเลกุล (supramolecular chemistry) ทำให้ความสนใจเปลี่ยนไป โดยมุ่งไปยังธรรมชาติของปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุล ซึ่งปฏิสัมพันธ์เหล่านี้อาจเป็นพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (coordinate covalent bond) หรืออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (intermolecular interactions) ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก (crystal lattice หรือ crystal structure)

วิศวกรรมผลึก โดยทั่วไปแล้วหมายถึงการออกแบบและสังเคราะห์ของแข็งให้มีสมบัติการใช้งานเฉพาะด้าน (functional crystalline solids) เทอมวิศวกรรมผลึกถูกกล่าวถึงครั้งแรกโดย R. Pepinsky [3] ที่งานประชุม American Physical Society จัดขึ้นปี 1955 ในเม็กซิโก โดย R. Pepinsky กล่าวว่า “เมื่อโมเลกุลหรือไอออนของสารอินทรีย์และไอออนโลหะมีขนาด ประจุและสภาพการละลายที่เหมาะสมจะเกิดปฏิสัมพันธ์กันและตกผลึก ทำให้ได้ผลลัพธ์เป็นโครงสร้างที่มีหน่วยเซลล์ (unit cells) และสมมาตร (symmetries) ที่ถูกกำหนดโดยการจัดเรียงตัวของไอออนเหล่านี้ในโครงสร้างผลึก ดังนั้นหน่วยเซลล์รวมถึงสมมาตรของหน่วยเซลล์สามารถถูกควบคุมได้ (controllable) นั้นหมายความว่าสมบัติ (properties) ของของแข็งนั้นสามารถถูกออกแบบได้ (engineered)” [4] ต่อมาในปี 1971 G. Schmidt [5 6] ได้ให้คำนิยามของวิศวกรรมผลึกว่า “...we shall, in the present context of synthetic and mechanistic photochemistry, to be able to ‘engineer’ crystal structures having intermolecular contact geometries appropriate for chemical reactions...” [7 8] งานของ G. Schmidt นี้ถือเป็นจุดเริ่มต้นของวิศวกรรมผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของของแข็งขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างผลึก หลังจากนั้นมาวิศวกรรมผลึกก็ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายจากคณมนักวิจัยทั่วโลก และยังมีกรขยายคำนิยามเพิ่มเติมจากเดิมว่า “...the understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in design of new solids with desired physical and chemical properties...” [9] หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าวิศวกรรมผลึกคือการออกแบบผลึกให้ได้โครงสร้างและสมบัติตามที่ต้องการโดยใช้ความเข้าใจเกี่ยวกับปฏิสัมพันธ์ระหว่างไอออนหรือโมเลกุล ไม่ว่าจะเป็นพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอม พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ระหว่างไอออนโลหะและลิแกนด์ แรงดึงดูดและแรงผลักรทางไฟฟ้าระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ (Coulombic attractions และ repulsions) และอันตรกิริยาซูปราโมเลกุล หรือ non-covalent interactions เช่น พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) อันตรกิริยาไพ-ไพ (pi-pi interaction) อันตรกิริยา C-H...pi รวมไปถึงการรวมกัน (combination) ของปฏิสัมพันธ์เหล่านี้ [10-12]

วัสดุโลหะอินทรีย์ (Metal-Organic Materials; MOMs) เป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันชั้นที่มีองค์ประกอบที่สำคัญสองส่วน คือ โลหะอะตอมกลางและลิแกนด์อินทรีย์ อาจมีโครงสร้างเป็นแบบโมเลกุลเดี่ยว 0 มิติ (0D discrete molecule) แบบเส้น 1 มิติ (1D chain) แบบแผ่น 2D (2D sheet) หรือแบบโครงข่าย 3 มิติ (3D framework) แต่ละหน่วยหรือบัพ (node) อาจเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์หรืออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล เกิดเป็นโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ (coordination polymer) หรือโครงข่ายซูปราโมเลกุล (supramolecular network) วัสดุโลหะอินทรีย์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีคุณสมบัติเฉพาะทางที่หลากหลาย เช่น คุณสมบัติการเรืองแสงและการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [13] และอีกสิ่งหนึ่งที่สำคัญที่ทำให้วัสดุโลหะอินทรีย์แตกต่างจากวัสดุของแข็งที่มีสมบัติเฉพาะด้านชนิดอื่น คือโครงสร้างและคุณสมบัติของ MOMs สามารถปรับแต่งและออกแบบได้ตามความต้องการใช้งาน ซึ่งเป็นไปตามแนวคิดของวิศวกรรมผลึกปัจจัยที่สำคัญที่จะต้องพิจารณาในการออกแบบผลึกของ MOMs เพื่อให้มีโครงสร้างและคุณสมบัติทางเคมีรวมถึงสมบัติทางกายภาพตามที่ต้องการนั้น ได้แก่ ธรรมชาติของไอออนโลหะและโครงสร้างของลิแกนด์ เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้มีเป็นตัวกำหนดลักษณะของโครงสร้างผลึกและส่งผลต่อสมบัติของผลึกที่เตรียมได้ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยของการทดลอง เช่น ตัวทำละลาย [14] ความเข้มข้นของสารละลาย [15] ค่าพีเอช (pH) ของสารละลาย [16] อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ [17] อัตราส่วนของโลหะต่อลิแกนด์ [18] วิธีที่ใช้ในการปลูกผลึก [19] เป็นต้น โดยปัจจัยเหล่านี้อาจส่งผลต่อปฏิสัมพันธ์ระหว่างไอออนโลหะและลิแกนด์รวมถึงรูปแบบของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในโครงสร้างผลึก

MOMs มีคุณสมบัติที่น่าสนใจอีกประการหนึ่งคือการมีไอโซเมอร์ (isomerism) ซึ่งไอโซเมอร์หมายถึงสารประกอบที่มีสูตรเคมีเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม ไอออนหรือโมเลกุลแตกต่างกัน การจัดเรียงตัวของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลที่ต่างกันนี้ส่งผลทำให้สมบัติทั้งทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสวงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการกรศึกษาเท่านั้น เมื่อนูญาดเหนาไปขอประยชนดานการกรำ  
ไม่ว่ากรณีใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกคร้งที่มีกรนำไปใช้

กายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน เช่น สี ความสามารถในการละลาย จุดหลอมเหลวและความว่องไว ในปฏิกิริยาเคมีที่แตกต่างกัน[20] บางครั้งสารประกอบที่เป็นไอโซเมอร์กันถูกจัดให้เป็นสารคนละชนิดกัน ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดไอโซเมอร์มีหลายปัจจัย เช่น พลังงาน และ ความเสถียร[21] เป็นต้น

ไอออนโลหะคอปเปอร์ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์ MOMs ข้อดีของไอออนโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นขั้ว คือไอออนนี้มีเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination numbers) ได้หลายค่า เช่น 4 5 หรือ 6 [22,23] และสามารถมีรูปร่างเรขาคณิตของโคออร์ดิเนชัน (flexible coordination geometries) ได้หลากหลายแบบ เช่น สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar) ทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramid) พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramid) และทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedron) [23,24,25] ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำให้โครงสร้างที่สังเคราะห์ได้มีหลายมิติ ลิแกนด์ก็เป็นส่วนสำคัญที่กำหนดโครงสร้างสุดท้ายที่ได้ เมื่อไม่นานมานี้กลุ่มอนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลต (azolecarboxylate derivatives) ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOMs [26] อนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลตมีโครงสร้างที่มีน่าสนใจในทางวิศวกรรมผลึก เนื่องจากโครงสร้างมีอะตอมผู้ให้ (donor atoms) หลายตำแหน่ง เช่น อะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอกซิล อะตอมไนโตรเจนและอะตอมซัลเฟอร์ของวงไทอะโซล ทำให้สามารถเกิดรูปแบบการโคออร์ดิเนชันกับไอออนโลหะได้หลายแบบซึ่งเอื้อต่อการเกิดไอโซเมอร์ นอกจากนี้การมีอยู่ของอะตอมวิวิธพันธ์ (heteroatoms) รวมไปถึงวงอะโรแมติก (aromatic ring) ในโครงสร้างของลิแกนด์จะช่วยส่งเสริมการเกิดอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลซึ่งอาจนำไปสู่การจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างผลึกที่ต่างกัน และอาจเกิดพอลิมอร์ฟ (polymorphs) [27]

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจในการออกแบบ สังเคราะห์ และศึกษาเกี่ยวกับไอโซเมอร์ใน MOMs ที่มีไอออนโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  และไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลต (thiazole-2-carboxylate) ซึ่งเป็นอนุพันธ์หนึ่งของอะโซลคาร์บอกซิเลตเป็นลิแกนด์ โครงสร้างผลึกของ MOMs สังเคราะห์ได้จะถูกยืนยันโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffraction) อันตรกิริยาซูปราโมเลกุลต่างๆ ที่เกิดขึ้นโครงสร้างผลึกทั้งหมดจะถูกศึกษาอย่างละเอียดโดยทฤษฎีกราฟและการวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ที่มีไอออนโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  และลิแกนด์ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลตเป็นองค์ประกอบ
2. เพื่อศึกษาการเกิดไอโซเมอร์ของวัสดุโลหะอินทรีย์ที่มีไอออนโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  และลิแกนด์ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลตเป็นองค์ประกอบ
3. เพื่อศึกษาและเข้าใจปฏิสัมพันธ์ของอะตอม ไอออน และโมเลกุล เช่น พันธะโคออร์ดิเนชัน และอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ไอออนโลหะอะตอมกลางที่ใช้ คือ ไอออนคอปเปอร์(II) หรือ  $\text{Cu}^{2+}$
2. ลิแกนด์อินทรีย์ที่ใช้ คือ ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลต (2-tza)
3. ศึกษาการเกิดไอโซเมอร์ซิม (isomerism) ของสารประกอบทำโดยแบ่งวิธีการสังเคราะห์เป็น 2 วิธี โดยวิธีแรกจะทำการเติมเบส (base) ได้แก่ 4,4'-ไบไพรีดีน (4,4'-bipyridine; 4,4'-bipy) และอีกวิธีหนึ่งไม่เติมเบส
4. ตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างผลึกที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ศึกษาโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว
5. ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโดยใช้ทฤษฎีกราฟและการวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดใหม่ที่มีไอออนโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  และลิแกนด์ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลตเป็นองค์ประกอบ
2. เข้าใจปฏิสัมพันธ์และพฤติกรรมของการโคออร์ดิเนชันระหว่างไอออนโลหะและลิแกนด์อินทรีย์ในสภาวะการทดลองที่แตกต่างกัน
3. เข้าใจการเกิดไอโซเมอร์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน
4. เข้าใจอันตรกิริยาซูปราโมเลกุลอย่างละเอียดในโครงสร้างของสารประกอบที่เตรียมได้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

เคมีโคออร์ดิเนชันเป็นวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบโคออร์ดิเนชันซึ่งสารประกอบนี้ประกอบด้วยแคตไอออนเชิงซ้อน (cation complex) หรือแอนไอออนเชิงซ้อน (anion complex) กับเคาน์เตอร์ไอออน (counter ion) แคตไอออนเชิงซ้อน หมายถึง ไอออนที่ประกอบด้วยอะตอมหรือไอออนโลหะซึ่งเรียกว่า อะตอมกลาง (central atom) ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลหรือไอออนจำนวนหนึ่งเรียกว่า ลิแกนด์ (ligand: มาจากภาษาละตินว่า ligare หมายถึง ผูกแน่นหรือสร้างพันธะ) นิยมเขียนไว้ในเครื่องหมายวงเล็บสี่เหลี่ยม : [ ] มีประจุรวมทั้งหมดเป็นบวกเรียกว่าแคตไอออนเชิงซ้อน ตัวอย่างเช่น  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ถ้าประจุรวมทั้งหมดเป็นลบเรียกว่าแอนไอออนเชิงซ้อน เช่น  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  ถ้าประจุรวมทั้งหมดเป็นศูนย์เรียกว่าสารประกอบเชิงซ้อน (complex compounds) เช่น  $[Mn(CO)_5]$  เคาน์เตอร์ไอออน หมายถึง ไอออนใดๆ ที่รวมตัวกับแคตไอออนเชิงซ้อนหรือแอนไอออนเชิงซ้อนจนมีประจุไฟฟ้าเป็นศูนย์ เช่น  $[Ag(NH_3)_2]Cl$   $K_3[Fe(CN)_6]$  สารประกอบทั้ง 2 ตัวนี้เรียกว่า สารประกอบโคออร์ดิเนชันซึ่ง  $[Ag(NH_3)_2]^+$  คือแคตไอออนเชิงซ้อน  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  คือแอนไอออนเชิงซ้อน ส่วน  $Cl^-$  และ  $K^+$  คือเคาน์เตอร์ไอออน

#### 2.1.1 อะตอมกลาง

อะตอมกลางมักจะเป็นธาตุมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนไม่เต็มออร์บิทัลและสามารถรับอิเล็กตรอนจากอะตอมอื่นให้เข้ามาอยู่ในออร์บิทัลที่ว่างนี้ได้ ส่วนใหญ่พบในธาตุแทรนซิชันและโลหะบางชนิดในกลุ่ม s และ p โดยเฉพาะธาตุในหมู่ที่ 3 ดังนั้นสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่เกิดจากธาตุแทรนซิชันจึงมีเป็นจำนวนมาก ซึ่งโลหะแทรนซิชันแต่ละตัวนั้นจะมีเลขโคออร์ดิเนชันที่แตกต่างกันจึงส่งผลให้สารเชิงซ้อนมีรูปร่างเรขาคณิตที่แตกต่างกัน โดยรูปร่างเรขาคณิตจะขึ้นอยู่กับจำนวนของเลขโคออร์ดิเนชัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ยกตัวอย่างเช่น ทองแดงหรือคอปเปอร์ (copper; Cu) มีเลขออกซิเดชัน +1, +2 และ +3 แต่ที่พบมากที่สุดในสภาวะปกติคือ +2 [22,23] ซึ่งมีผลทำให้โครงสร้างมีรูปร่างเรขาคณิตที่หลากหลาย เช่น ทรงสี่เหลี่ยมแบนราบ ทรงพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม ทรงแปดหน้า เป็นต้น

ตาราง 2.1 แสดงรูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 2-6

เลขโคออร์ดิเนชัน	รูปทรงเรขาคณิต
2	เส้นตรง (linear)
3	ระนาบสามเหลี่ยม (trigonal planar)
4	ทรงสี่หน้า (tetrahedral)
5	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramid) หรือ พีระมิดฐานจัตุรัส (square based pyramid)
6	ทรงแปดหน้า (octahedral)

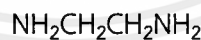
### 2.1.2 ลิแกนด์

ลิแกนด์คือโมเลกุลที่มีอะตอมที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ ลิแกนด์ทำหน้าที่เป็นเบสของลิวอิส (Lewis base) สำหรับอะตอมกลางทำหน้าที่เป็นกรดของลิวอิส (Lewis acid คือ ตัวที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่ได้) การแบ่งชนิดของลิแกนด์สามารถแบ่งตามเกณฑ์ต่างๆ ได้หลายแบบ แต่ในที่นี้จะจัดแบ่งชนิดของลิแกนด์ตามลักษณะการให้อิเล็กตรอนคู่ของลิแกนด์แก่อะตอมกลางคือ

(i) มอโนเดนเทต หรือ ยูนิเดนเทตลิแกนด์ (monodentate or unidentate ligand) หมายถึง ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่แก่อะตอมกลางได้เพียง 1 คู่เท่านั้น หรืออาจกล่าวว่ามีอะตอมผู้ให้เพียง 1 อะตอม เช่น  $F^-$   $Cl^-$   $Br^-$   $I^-$  ถ้าเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหลายอะตอม เช่น  $H_2O$   $NH_3$  จะมีอะตอมผู้ให้เพียงอะตอมเดียวเช่น  $H_2O$  อะตอมผู้ให้คือ O ส่วน  $NH_3$  อะตอมผู้ให้คือ N

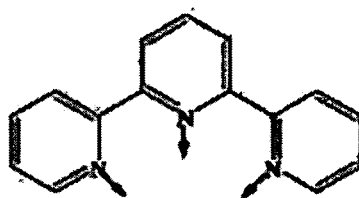
(ii) พอลิเดนเทตลิแกนด์ (polydentate ligand) หมายถึง ลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้หลายอะตอมในโมเลกุลหรือกลุ่มไอออนเดียวกัน ลิแกนด์กลุ่มนี้อาจมีชื่อเรียกย่อไปอีกตามจำนวนอะตอมผู้ให้ ดังนี้

**ไบเดนเทตลิแกนด์ (bidentate ligand)** หมายถึง ลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้ 2 อะตอม เช่น ethylenediamine: en มี N เป็นอะตอมผู้ให้ 2 อะตอม ดังสูตรต่อไปนี้



หมายเหตุ อะตอมที่มีเครื่องหมาย ↓ แสดงว่าเป็นอะตอมผู้ให้

**ไตรเดนเทตลิแกนด์ (tridentate ligand)** หมายถึง ลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้ 3 อะตอม เช่น terpyridine: tepy หรือ tpy ที่มี N เป็นอะตอมผู้ให้ 3 อะตอม ดังสูตรต่อไปนี้



(iii) แมโครไซคลิกลิแกนด์ (macrocyclic ligand) คือ ลิแกนด์ที่มีอะตอมต่างๆ ต่อกันเป็นวง จำนวนอะตอมภายในวงต้องมีอย่างน้อย 9 อะตอมและมีอะตอมผู้ให้อย่างน้อย 3 อะตอม

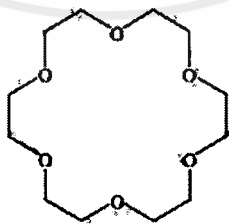
แมโครไซคลิกไตรเดนเทต (macrocyclic tridentate) เป็นลิแกนด์ที่ต่อเป็นวงภายในวงมี อะตอมผู้ให้ 3 อะตอม เช่น 1,4,7-triaza cyclononane มี N เป็นอะตอมผู้ให้และ 1,4,7-trithia cyclononane มี S เป็นอะตอมผู้ให้ ดังสูตรต่อไปนี้



แมโครไซคลิกเตตระเดนเทต (macrocyclic tetradentate) เป็นลิแกนด์ที่ต่อเป็นวง ภายในวงมี อะตอมผู้ให้ 4 อะตอม เช่น cyclam มี N เป็นอะตอมผู้ให้ และ 1,4,7,10-tetraoxa cyclododecane มี O มีอะตอมผู้ให้ ดังสูตรต่อไปนี้



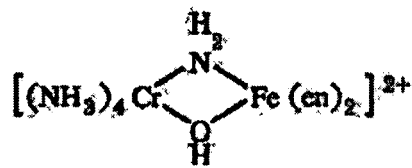
แมโครไซคลิกเฮกซะเดนเทต (macrocylic hexadentate) เป็นลิแกนด์ที่ต่อเป็นวงภายในวง มีอะตอมผู้ให้ 6 อะตอม เช่น 18-crown-6 มี O เป็นอะตอมผู้ให้ (Jones, 2001 : 59) ดังสูตรต่อไปนี้



**1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6)**

(iv) บริดจิงลิแกนด์ (bridging ligand) คือ ลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้ 1 อะตอมที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่แก่อะตอมกลาง 2 อะตอมพร้อมกัน มีลักษณะคล้ายสะพาน เช่น  $\text{OH}^-$   $\text{CO}$   $\text{CN}^-$   $\text{NO}_2^-$   $\text{O}^{2-}$   $\text{Cl}^-$   $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{SCN}^-$  เป็นต้น ตัวอย่างการเกิดพันธะของบริดจิงลิแกนด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



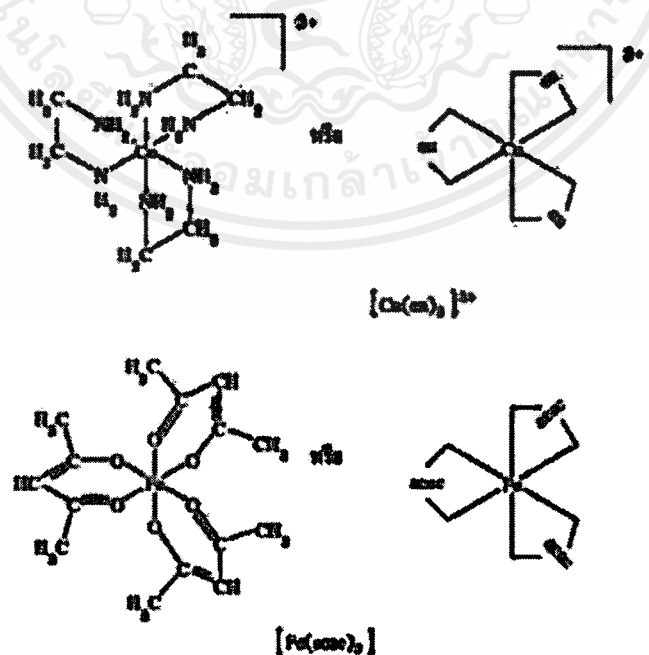
(v) แอมบิเดนเทลิแกนด์ (ambidentate ligand) คือ ลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้มากกว่า 1 อะตอม แต่อะตอมเหล่านั้นไม่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่แก่อะตอมกลางได้พร้อมกัน เช่น

$\text{NCS}^-$       อะตอมผู้ให้ คือ N กับ S สามารถสร้างพันธะกับอะตอมกลาง M ได้ดังนี้  
M-NCS และ M-SCN

$\text{NO}_2$       อะตอมผู้ให้ คือ N กับ O สามารถสร้างพันธะกับอะตอมกลาง M ได้ดังนี้  
M-NO<sub>2</sub> และ M-ONO

$\text{CN}^-$       อะตอมผู้ให้คือ C กับ N สามารถสร้างพันธะกับอะตอมกลาง M ได้ดังนี้  
M-CN และ M-NC

สำหรับลิแกนด์พอลิเดนเทต เมื่อสร้างพันธะกับอะตอมกลางจะต้องโค้งงอโมเลกุลทำให้สารประกอบที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นวงคล้ายการหนีบของกำมปู เรียกว่า วงคีเลต (chelate ring) และเรียกสารประกอบที่เกิดขึ้นว่า สารคีเลต (chelate) และเรียกลิแกนด์ชนิดนี้ว่า ตัวคีเลต (chelating agent) เรียกกระบวนการเกิดสารคีเลตว่า คีเลชัน (chelation) (คีเลตมาจากภาษากรีกว่า chele แปลว่า กรงเล็บหรือกำมปู) ตัวอย่างของสารคีเลต เช่น  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  และ  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  (รูป 2.1)

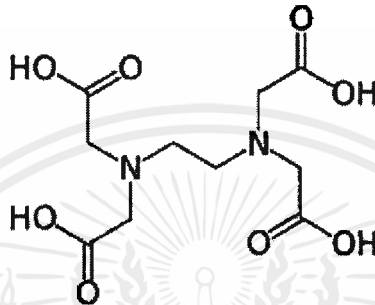


รูป 2.1 แสดงสูตรโครงสร้างของสารคีเลตบางชนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารคีเลตเป็นสารที่พบในธรรมชาติส่วนมากมีความเสถียรสูง เช่น สารฮีโมโกลบินในเซลล์เม็ดเลือดแดง เกิดจากเหล็กเกิดสารเชิงซ้อนกับพอร์ไฟรินลิแกนด์ และคลอโรฟิลล์ในพืชเกิดจากแมกนีเซียมเกิดสารเชิงซ้อนกับพอร์ไฟรินลิแกนด์เช่นกัน

ลิแกนด์บางชนิดประกอบด้วยอะตอมจำนวนมากทำให้มีสูตรโครงสร้างที่ค่อนข้างยุ่งยาก จึงได้กำหนดอักษรย่อเพื่อนำไปใช้เขียนในสูตรโมเลกุลของไอออนเชิงซ้อน หรือสารประกอบเชิงซ้อน เช่น ethylenediamine tetraacetato อักษรย่อ EDTA หรือ edta เมื่อเกิดไอออนเชิงซ้อนของ EDTA กับ  $\text{Co}^{3+}$  จะได้เป็น  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$  โครงสร้างของ EDTA แสดงดังรูป



สำหรับอักษรย่อของลิแกนด์ชนิดอื่นๆ แสดงดังในตารางที่ 2.2

ตาราง 2.2 แสดงชื่อ สูตรโครงสร้างและอักษรย่อของลิแกนด์บางชนิด

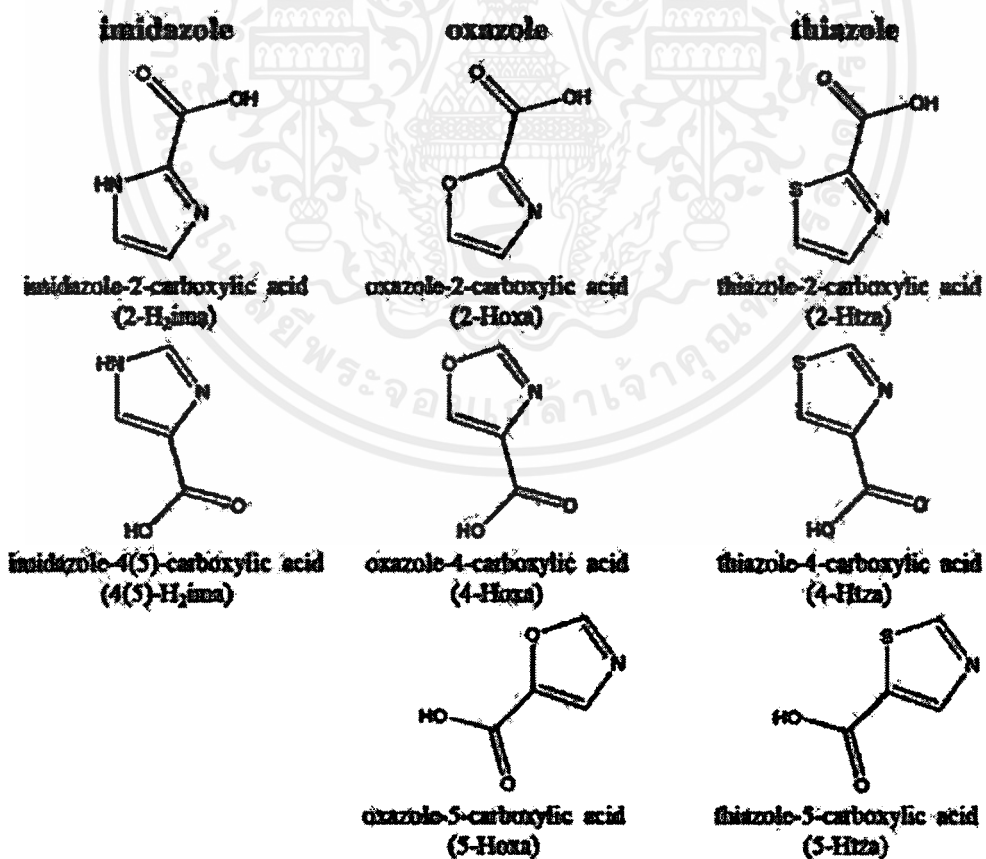
ชื่อลิแกนด์	สูตรโครงสร้าง	อักษรย่อ
acetylacetonato		acac
pyridine		py
tetrahydrofuran		THF หรือ thf
4,4'-bipyridine		bpy หรือ bipy
1,10-phenanthroline		phen หรือ o-phen
2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline		dmp

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 306)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลต (azolecarboxylate derivatives)

กรดอะโซลคาร์บอกซิลิก ได้แก่ กรดอิมิดาโซลคาร์บอกซิลิก (imidazolecarboxylic acids) กรดออกซาโซลคาร์บอกซิลิก (oxazolecarboxylic acids) และกรดไทอะโซลคาร์บอกซิลิก (thiazolecarboxylic acids) มีโครงสร้างประกอบไปด้วยส่วนที่สำคัญ 2 ส่วนคือวงอะโซล ซึ่งอาจจะเป็นอิมิดาโซล ออกซาโซล หรือไทอะโซล และมีหมู่คาร์บอกซิลเชื่อมต่อกับวงอะโซลที่ตำแหน่ง 2 4 หรือ 5 โครงสร้างของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิกทั้งหมดแสดงในรูป 2.2 เมื่อหมู่คาร์บอกซิลิกถูกดีโพรโทเนต (deprotonated) จะทำให้ได้อะโซลคาร์บอกซิเลตที่มีประจุ -1 โครงสร้างเหล่านี้น่าสนใจในเชิงเคมีโคออร์ดิเนชัน เนื่องจากภายในโครงสร้างมีอะตอมผู้ให้หลายอะตอม กล่าวคือสามารถให้คู่อิเล็กตรอนแก๊โลหะอะตอมกลางผ่านอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอกซิล และอะตอมวิวิธพันธ์บนวงอะโซล ส่งเสริมทำให้เกิดการโคออร์ดิเนชันกับโลหะอะตอมกลางได้หลายรูปแบบ ไม่ว่าจะเป็นแบบมอนอเดนเทต แบบไบเดนเทตคีเลตติง (bidentate chelating) แบบไบเดนเทตบริจจิง (bidentate bridging) ตลอดจนไตรเดนเทต หรือเรียกว่าเป็นแอมบิเดนเทตลิแกนด์ (ambidentate ligand) นอกจากนี้การที่มีทั้งอะตอมวิวิธพันธ์หลายอะตอมรวมถึงวงอะโรแมติกจะช่วยส่งเสริมการเกิดอันตรกิริยาซูปราโมเลกุล เช่น พันธะไฮโดรเจน อันตรกิริยา  $\pi \cdots \pi$  อันตรกิริยา C-H $\cdots\pi$  หรืออันตรกิริยาซูปราโมเลกุลชนิดอื่นได้เป็นอย่างดี

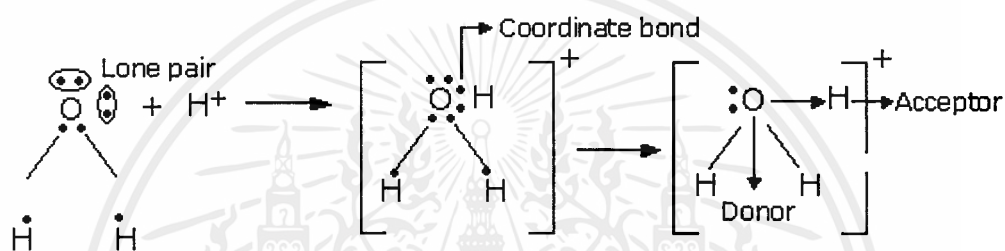


รูป 2.2 โครงสร้างของกรดอะโซลคาร์บอกซิลิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3 พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์

พันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์เป็นพันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ เรียกว่าพันธะโคออร์ดิเนชันหรือพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์เพราะอิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะมาจากลิแกนด์เท่านั้น การเกิดพันธะโคออร์ดิเนชัน สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีกรด-เบสของลิวอิส (Lewis Acid-Base) เนื่องจากเป็นพันธะที่เกี่ยวข้องกับการรับและการให้อิเล็กตรอน โดยพิจารณาว่าไอออนเชิงซ้อนเป็นผลผลิตของปฏิกิริยาสะเทินระหว่างกรดกับเบสของลิวอิส ซึ่งกรดของลิวอิสคือโลหะหรือไอออนของโลหะเรียกว่าอะตอมกลาง และเบสของลิวอิสคือลิแกนด์หรืออะตอมในลิแกนด์ที่เกิดพันธะกับอะตอมกลาง (กรดของลิวอิส) เรียกอะตอมนี้ว่า อะตอมผู้ให้อิเล็กตรอน (donor atom) เนื่องจากเป็นอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนคู่กับอะตอมกลาง หรืออะตอมผู้รับอิเล็กตรอน (acceptor atom) ในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูป 2.3 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์

## 2.2 ไอโซเมอริซึมในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

ไอโซเมอริซึมในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Isomerism in coordination compounds) เกิดขึ้นเมื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีสูตรเคมีเหมือนกันแต่การจัดเรียงอะตอมภายในโมเลกุลต่างกันหรือมีสูตรโครงสร้างต่างกัน และมีสมบัติทางกายภาพหรือสมบัติทางเคมีบางอย่างหรือหลายอย่างต่างกันเรียก ซึ่งไอโซเมอริซึมในสารประกอบโคออร์ดิเนชันแบ่งออกเป็นสองแบบ ดังนี้

### 2.2.1 ไอโซเมอร์โครงสร้าง (structural or constitutional or position isomerism)

ไอโซเมอร์โครงสร้าง คือ สารประกอบที่มีสูตรเคมีเหมือนกัน แต่การจัดเรียงตัวหรือตำแหน่งของอะตอมต่างกัน ไอโซเมอร์โครงสร้างแบ่งออกเป็นหลายแบบ ดังนี้

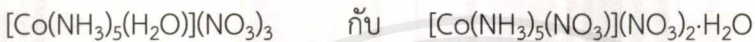
#### (i) ไอโซเมอร์เชิงแตกตัวเป็นไอออน (ionization isomer)

เป็นไอโซเมอร์ที่เมื่ออยู่ในสารละลายจะแตกตัวให้อิออนต่างชนิดกัน เช่น สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4]$  ที่มีสีม่วง กับสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  ที่มีสีแดง เมื่อนำสารทั้งสองชนิดไปทำให้เป็นสารละลายและนำมาทดสอบทางคุณภาพวิเคราะห์พบว่าสารสีม่วงสามารถทดสอบพบซัลเฟตไอออน ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ในสารละลาย ส่วนสารสีแดงทดสอบไม่พบซัลเฟตไอออน แต่พบโบรมไต์ไอออน ( $\text{Br}^-$ ) แสดงว่าสารทั้งสองชนิดนี้แตกตัวให้อิออนในสารละลายได้ต่างกัน

ตัวอย่างอื่นๆ ของไอโซเมอร์แบบนี้ เช่น  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Br}_2$  กับ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$   $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{I}$  กับ  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{I}]\text{Cl}$  เป็นต้น

(ii) ไฮเดรชันไอโซเมอร์ (Hydration isomer)

เป็นไอโซเมอร์ที่คล้ายกับไอโซเมอร์เชิงแตกตัวเป็นไอออนแต่ต่างกันที่ลิแกนด์ที่สลับที่กันคือ  $\text{H}_2\text{O}$  ตัวอย่างเช่น  $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  สามารถเกิดไอโซเมอร์ได้ 3 ตัวดังนี้  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  มีสีม่วง  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  มีสีเขียวปนน้ำเงินและ  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มีสีเขียวเข้ม ทั้งสามไอโซเมอร์ นี้จะพบว่า  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มากที่สุด ซึ่งโครงสร้างของไอโซเมอร์นี้อยู่ในรูปของทรานส์-ไอโซเมอร์ ตัวอย่างอื่นๆ ของไอโซเมอร์ แบบนี้เช่น



(iii) โคออร์ดิเนชันไอโซเมอร์ (Coordination isomer)

เป็นไอโซเมอร์ที่เกิดจากเกลือ ซึ่งมีทั้งแคตไอออนและแอนไอออนเป็นไอออนเชิงซ้อน เกิดการกระจายตัวของลิแกนด์ไปยังอะตอมกลางของแต่ละไอออน สถานะออกซิเดชันของอะตอมแต่ละตัว อาจเหมือนกันหรือไม่เหมือนกันก็ได้ เช่น



ตัวอย่างข้างต้นนี้เป็นการกระจายของลิแกนด์ทั้งหมดไปยังอะตอมกลางแต่ละตัว ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างที่เกิดการกระจายของลิแกนด์ไม่หมดทุกตัว เช่น

*อะตอมกลางของแคตไอออนเชิงซ้อนและแอนไอออนต่างชนิดกัน สถานะออกซิเดชันเท่ากัน*



*อะตอมกลางของแคตไอออนเชิงซ้อนและแอนไอออนเป็นชนิดเดียวกัน สถานะออกซิเดชันเท่ากัน* เช่น



*อะตอมกลางของแคตไอออนเชิงซ้อนและแอนไอออน มีสถานะออกซิเดชันต่างกัน* เช่น



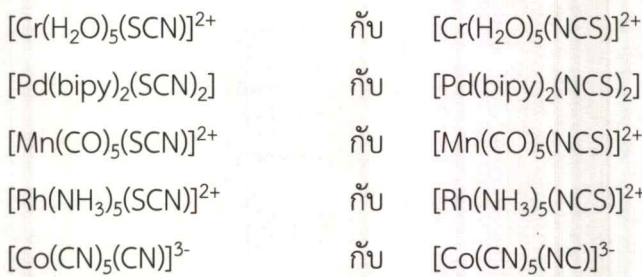
(iv) พันธะไอโซเมอร์ (linkage isomer)

เป็นไอโซเมอร์ที่เกิดจากลิแกนด์ชนิดแอมบิเดนเทต ซึ่งใช้อะตอมผู้ให้ในการให้อิเล็กตรอนคู่แก่อะตอมกลางต่างกัน เช่น  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$  กับ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$

จากตัวอย่างจะเห็นว่าสารประกอบตัวแรกอะตอมกลางเกิดพันธะกับ O ใน  $\text{NO}_2$  เรียกว่าพันธะ O (O-bonded) ส่วนสารประกอบตัวที่ 2 เกิดพันธะ N (N-bonded) ใน  $\text{NO}_2$  ตัวอย่างอื่น ได้แก่  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$  กับ  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$  เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ยังมีแอมบิเดนเทตลิแกนด์ตัวอื่นที่สามารถเกิดไอโซเมอร์ลักษณะนี้ได้อีก เช่น  $\text{SCN}^-$  กับ  $\text{NCS}^-$   $\text{CN}^-$  กับ  $\text{NC}^-$  เป็นต้น เช่น



(v) พอลิเมอร์เชซันไอโซเมอร์ (Polymerization isomer)

เป็นไอโซเมอร์ที่มีสูตรเคมีเหมือนกัน คือ  $[\text{ML}_m]_n$   $n$  คือ 1,2,3,... ดังนั้นไอโซเมอร์เหล่านี้จึงมีมวลโมเลกุลต่างกัน ตัวอย่าง  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  กับ  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  จะเห็นว่า  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  มีค่า  $n=1$  ส่วน  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  มีค่า  $n=2$  ทั้งสองไอโซเมอร์นี้มีสูตรเคมีเหมือนกันแต่มวลโมเลกุลต่างกัน

### 2.2.2 สเตอริโอไอโซเมอร์ซิม (Stereo isomerism)

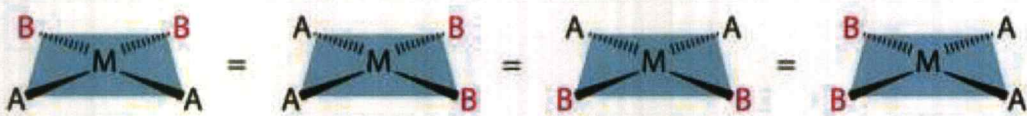
สเตอริโอไอโซเมอร์ซิมคือสารประกอบที่มีสูตรเคมีเหมือนกัน มีลำดับของพันธะระหว่างอะตอมเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงอะตอมในปริภูมิ (space) ต่างกัน สเตอริโอไอโซเมอร์แบ่งเป็น 2 แบบ ดังนี้

(i) ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต (geometric isomer)

ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ไดอะสเตอริโอไอโซเมอร์ (diastereoisomer) เป็นไอโซเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ในที่ว่างต่างกัน ไอโซเมอร์แบบนี้จะพบในสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตรูประนาบจัตุรัสและรูปทรงแปดหน้า ดังนี้

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบระนาบจัตุรัส

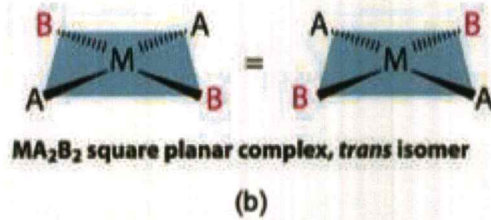
สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบระนาบจัตุรัส มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{MA}_2\text{B}_2$  ลิแกนด์ A และ B สามารถจัดเรียงตัวในที่ว่างรอบอะตอมกลาง M ได้ 2 แบบ คือ แบบที่ 1 *แบบซิส (cis)* ซึ่งหมายถึง ลิแกนด์ชนิดเดียวกันอยู่ข้างเดียวกัน (on the same side) เรียกว่า ซิส-ไอโซเมอร์ (cis-isomer) ดังรูปที่ 2.4a และแบบที่ 2 *แบบทรานส์ (trans)* ซึ่งหมายถึง ลิแกนด์ชนิดเดียวกันอยู่ตรงข้ามกัน (over or across) เรียกว่า ทรานส์-ไอโซเมอร์ (trans-isomer) ดังรูปที่ 2.4b



$\text{MA}_2\text{B}_2$  square planar complex, cis isomer

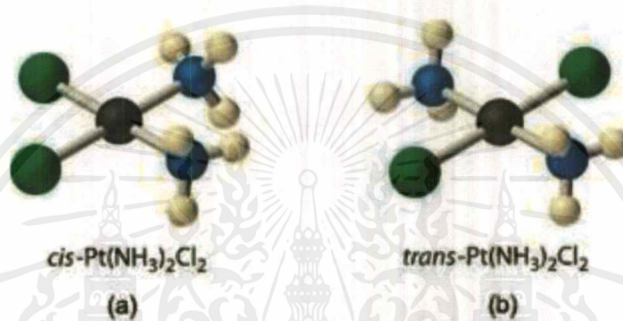
(a)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.4 การจัดเรียงตัวของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบระนาบจัตุรัส (a) ซิส-ไอโซเมอร์ และ (b) ทรานส์-ไอโซเมอร์

การเรียกชื่อสารประกอบกลุ่มนี้ให้ใช้คำว่า *ซิสหรือทรานส์* นำหน้าชื่อสารประกอบนั้นๆ เช่น สารประกอบ dichlorodiamineplatinum(II): [PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] จัดเรียงลิแกนด์ทั้ง 4 ดังนี้

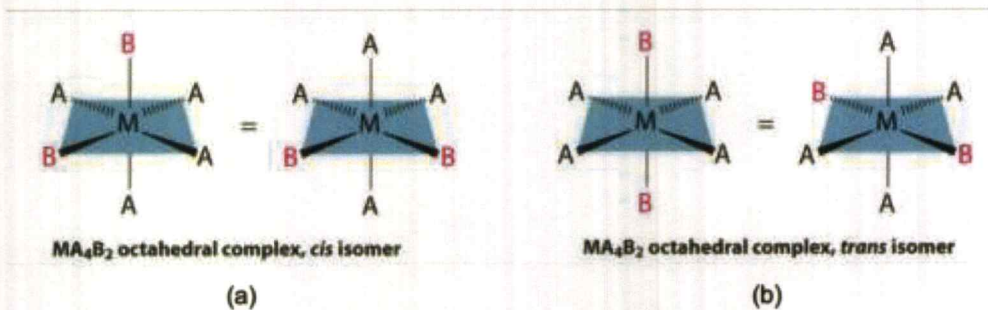


รูป 2.5 การจัดเรียงตัวของ [PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (a) ซิส-ไอโซเมอร์ และ (b) ทรานส์-ไอโซเมอร์ของ

การจัดเรียงลิแกนด์แบบ a เรียกว่า *cis*-dichlorodiamineplatinum(II) ส่วนแบบ b เรียกว่า *trans*-dichlorodiamineplatinum(II) สารทั้ง 2 ไอโซเมอร์มีสมบัติทางกายภาพและเคมีแตกต่างกันอย่างชัดเจน เช่น ซิส-ไอโซเมอร์เป็นโมเลกุลมีขั้ว ละลายน้ำได้ดีใช้เป็นยาต้านมะเร็ง ส่วนทรานส์-ไอโซเมอร์เป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว ละลายน้ำได้น้อย เชื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า

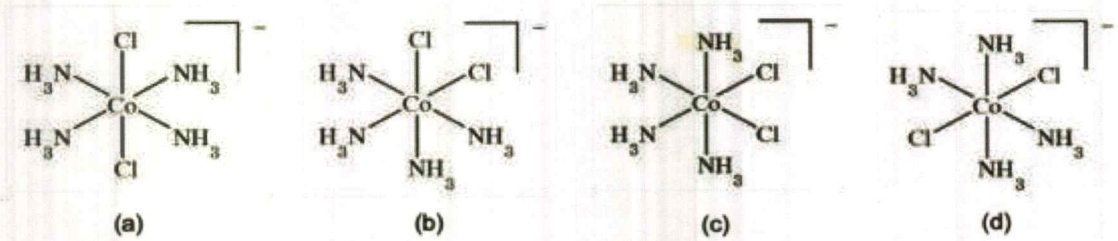
กรณีมีสูตรทั่วไปคือ MA<sub>4</sub>B<sub>2</sub> ลิแกนด์ A และ B สามารถจัดเรียงตัวในที่ว่างรอบอะตอมกลางได้ 2 แบบ คือแบบซิส-ไอโซเมอร์และแบบทรานส์-ไอโซเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูป 2.6 จัดเรียงตัวของรูปทรงแปดหน้าที่มีสูตรทั่วไปคือ MA<sub>4</sub>B<sub>2</sub> (a) ซิส-ไอโซเมอร์ และ (b) ทรานส์-ไอโซเมอร์

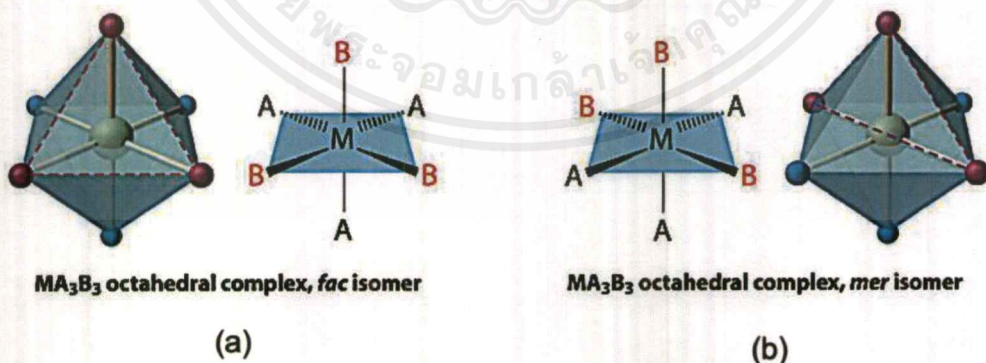
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ในไอออนเชิงซ้อนที่ชื่อ dichlorotetraamminecobaltate(III) ion:  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^-$  แสดงดังรูปที่ 2.7 โดยการจัดเรียงตัวแบบ a และ d เป็นแบบทรานส์-ไอโซเมอร์ ส่วนการจัดเรียงตัวแบบ b และ c เป็นแบบซิส-ไอโซเมอร์

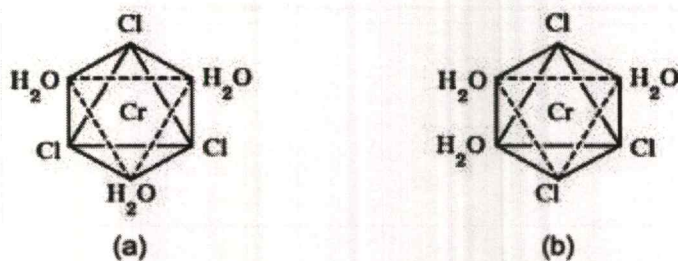


รูป 2.7 การจัดเรียงตัวของ  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^-$  (a) และ (d) จัดเรียงตัวแบบทรานส์-ไอโซเมอร์ (b) และ (c) จัดเรียงตัวแบบซิส-ไอโซเมอร์

กรณีมีสูตรทั่วไปคือ  $\text{MA}_3\text{B}_3$  ลิแกนด์ A และ B สามารถจัดเรียงตัวในที่ว่างรอบอะตอมกลางได้ 2 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยแบบที่ 1 ลิแกนด์ชนิดเดียวกันจับอยู่ที่มุมของรูปสามเหลี่ยมที่เป็นหน้าของรูปทรงแปดหน้า (at the corners of a triangular face of the octahedral) เรียกไอโซเมอร์ที่เกิดขึ้นว่า เฟเชียลไอโซเมอร์ (facial isomer) หรือ แฟค-ไอโซเมอร์ (fac-isomer) ดังแสดงในรูปที่ 2.8a ไอโซเมอร์นี้อาจเรียกว่าเป็นซิส-ไอโซเมอร์ก็ได้ ส่วนแบบที่ 2 ลิแกนด์ชนิดเดียวกันจัดเรียงตัวอยู่ครึ่งหนึ่งของเมริเดียนของรูปทรงแปดหน้า (half of meridian of the octahedral) เรียกไอโซเมอร์ที่เกิดขึ้นว่า เมอริดิออลไอโซเมอร์ (meridional isomer) หรือ เมอร์-ไอโซเมอร์ (mer-isomer) ดังแสดงในรูปที่ 2.8b ไอโซเมอร์นี้อาจเรียกว่าเป็นทรานส์-ไอโซเมอร์ก็ได้ ตัวอย่างเช่น การเกิดไอโซเมอร์แบบแฟคกับเมอร์ของ trichlorotriaquachromium(III):  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  ดังแสดงในรูปที่ 2.9

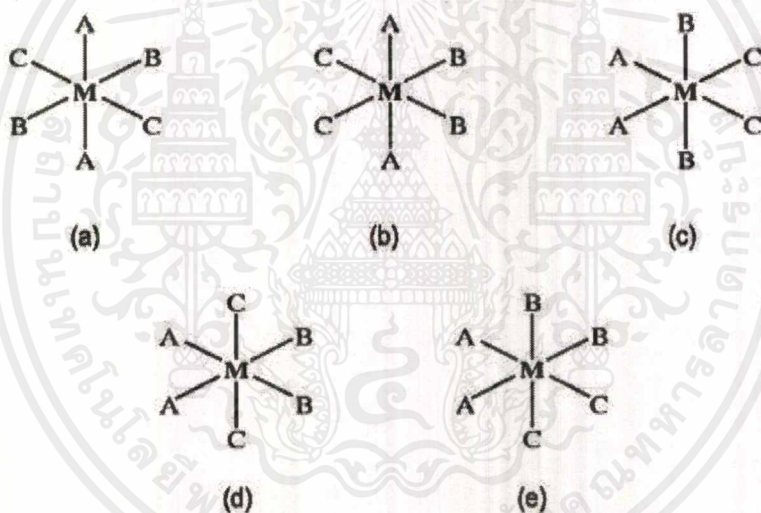


รูป 2.8 การเกิดไอโซเมอร์ของ (a) แฟค-ไอโซเมอร์ และ (b) เมอร์-ไอโซเมอร์ของรูปทรงแปดหน้า



รูป 2.9 การเกิดไอโซเมอร์ของรูปทรงแปดหน้า  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (a) แพค-ไอโซเมอร์ และ (b) เมอร์-ไอโซเมอร์

กรณีมีสูตรทั่วไปคือ  $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$  ลิแกนด์ A B และ C สามารถจัดเรียงตัวในที่ว่างรอบอะตอมกลางได้ 5 แบบ ดังแสดงในรูป 2.10 การจัดเรียงตัวของลิแกนด์ A B และ C ตามรูปที่ 2.10a-d มีระนาบกระจกเงาภายในโมเลกุล (internal mirror plane) ส่วนรูปที่ 2.10e ไม่มีระนาบกระจกเงาภายในโมเลกุล ทำให้การเรียกชื่อสารประกอบนี้แตกต่างจากสารตัวอื่นๆ



รูป 2.10 รูปแบบการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ A B และ C ของสารประกอบเชิงซ้อนรูปทรงเหลี่ยมแปดหน้าที่มีสูตรทั่วไป  $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$

- แบบที่ 1 ลิแกนด์ A B และ C อยู่ในตำแหน่งทรานส์ทั้งหมด
- ลิแกนด์ A อยู่ในตำแหน่ง ทรานส์ ส่วน B และ C อยู่ตำแหน่งซิส
- ลิแกนด์ A และ C อยู่ตำแหน่งซิส ส่วน B อยู่ตำแหน่งทรานส์
- ลิแกนด์ A และ B อยู่ตำแหน่งซิส ส่วน C อยู่ตำแหน่งทรานส์
- ลิแกนด์ A B และ C อยู่ในตำแหน่งซิสทั้งหมด

กำหนดให้  $\text{M} = \text{Co}^{3+}$   $\text{A} = \text{NH}_3$   $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{C} = \text{CN}^-$  ไอออนเชิงซ้อนคือ dicyano-diaminediaquacobalt(III) ion :  $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  ถ้านำอะตอมกลางและลิแกนด์ที่กำหนดให้ไปแทนที่ M A B C ในรูปที่ 2.10a-e แล้วสามารถเรียกชื่อไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นได้ ดังนี้

รูป 2.10a *trans*-diammine-*trans*-diaquacobalt(III) ion

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูป 2.10b *trans*-diammine-*cis*-diaquadicyanocobalt(III) ion

รูป 2.10c *cis*-diammine-*trans*-diaqua-*cis*-dicyanocobalt(III) ion

รูป 2.10d *cis*-diammine-*cis*-diaqua-*trans*-dicyanocobalt(III) ion

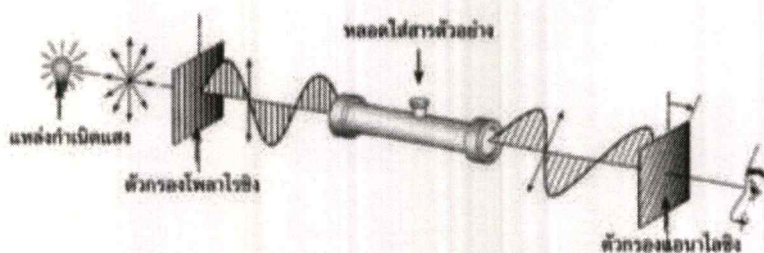
รูป 2.10e *R/S*-*cis*-diammine-*cis*-diaqua-*cis*-dicyanocobalt(III) ion

ไอออนตัวสุดท้ายมี *R/S* นำหน้าชื่อแสดงว่าไอออนนี้สามารถเกิดไอโซเมอร์เชิงแสงได้และสามารถเรียกชื่อสารนี้ตามระบบ *RS* ได้ (*RS* เป็นระบบการเรียกชื่อสารอินทรีย์ *R* มาจากภาษากรีกว่า *rectus* หมายถึง มือขวาและ *S* มาจาก *sinister* หมายถึง มือซ้าย)

(ii) ไอโซเมอร์เชิงแสง (Optical isomer)

ไอโซเมอร์เชิงแสง หรือ อีแนนทิโอเมอร์ (enantiomer) เป็นไอโซเมอร์ที่โมเลกุลทั้งสองต่างเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน ถ้านำโมเลกุลทั้งสองนี้มาซ้อนทับกันจะซ้อนตำแหน่งกันได้ไม่สนิทซึ่งเปรียบเหมือนมือซ้ายกับมือขวาซึ่งเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน วัตถุที่ไม่มีระนาบสมมาตรเมื่อนำมาสะท้อนภาพในกระจกเงาจะได้ภาพเหมือนกันแต่กลับด้านกัน เช่น นำมือขวาไปส่องกระจกเงาจะเกิดภาพมือซ้ายในกระจกเงา เรียกว่าวัตถุที่มีสมบัตินี้ว่า ไครอล (chiral มาจากภาษากรีกว่า *cheir* แปลว่า มือ) วัตถุที่ไม่มีสมบัตินี้เรียกว่า อะไครอล (achiral) สารประกอบซึ่งเป็นไอโซเมอร์เชิงแสงซึ่งกันและกันจะมีสมบัติทางกายภาพเหมือนกันแทบทุกประการ ต่างกันเฉพาะการหมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ (polarized light หมายถึง แสงที่คลื่นแสงถูกจัดให้เรียงตัวอยู่ในระนาบเดียวกัน) ไอโซเมอร์หนึ่งจะหมุนระนาบแสงไปทางขวาจะใช้อักษร *d* หรือ (+) นำหน้าไอโซเมอร์นั้น (*d* = dextrorotatory) อีกไอโซเมอร์หนึ่งจะหมุนระนาบแสงไปทางซ้ายจะใช้ *l* หรือ (-) นำหน้าชื่อไอโซเมอร์นั้น (*l* = levorotatory) โดยปกติองศาของการหมุนระนาบแสงของไอโซเมอร์ *d* และ *l* จะเท่ากัน เมื่อนำสารละลายของไอโซเมอร์ทั้งสองที่มีความเข้มข้นเท่ากันและปริมาตรเท่ากันมาผสมกันจะได้ของผสมที่เรียกว่าของผสมราซีมิก (racemic mixture) ของผสมนี้จะไม่มีความสามารถในการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์เพราะหักล้างกันหมดพอดี

เครื่องมือที่ใช้วัดค่ามุมการหมุนระนาบแสง (optical activity) เรียกว่า โพลาริมิเตอร์ (polarimeter) รูปที่ 2.11 แสดงส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องโพลาริมิเตอร์และการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ของสารละลายของสารไครอล

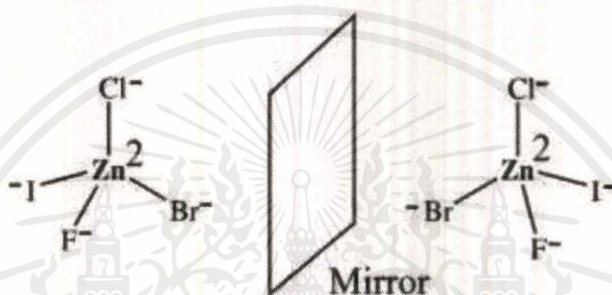


รูป 2.11 แสดงส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องโพลาริมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

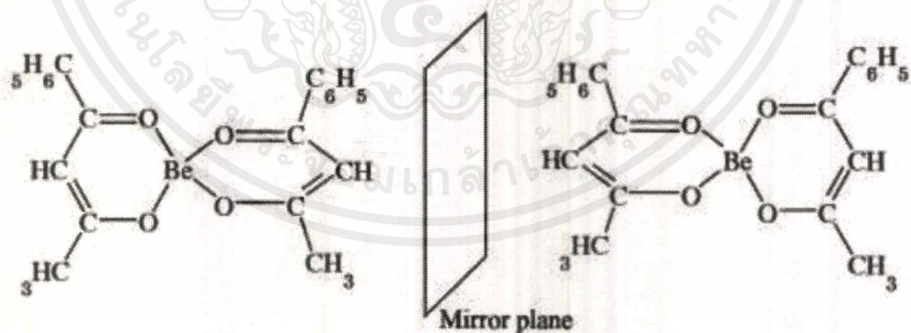
ถ้านำสารละลายของสารอะโครลมาใส่ในหลอดใสสารตัวอย่างแสงที่ผ่านสารละลายมาจะไม่หมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ สารตัวอย่างโครลจะหมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ไปทางซ้ายหรือทางขวาด้วยมุมที่มีค่าหนึ่ง เช่น  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ไอโซเมอร์ของ  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ที่หมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ไปทางขวาเรียกไอโซเมอร์นี้ว่า (+)- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  หรือ d- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ไอโซเมอร์ที่หมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางซ้าย เรียกไอโซเมอร์นี้ว่า (-)- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  หรือ l- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  แต่ส่วนมากเรียกไอโซเมอร์แบบ (+) หรือ (-) มากกว่า d หรือ l ไอโซเมอร์ ตัวอย่างของไอออนหรือสารประกอบที่สามารถเกิดไอโซเมอร์เชิงแสงได้ ดังนี้

(i) รูปทรงสี่หน้าที่มีลิแกนด์ทั้ง 4 ไม่เหมือนกันเลยสามารถเกิดไอโซเมอร์เชิงแสงได้ เช่น bromochlorofluoriodozincate(II) ion  $[\text{ZnBrClFI}]^{2-}$  ดังแสดงในรูปที่ 2.12



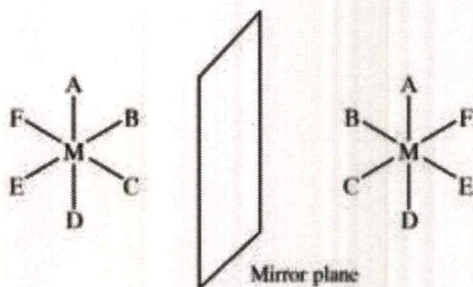
รูป 2.12 ไอโซเมอร์เชิงแสงของ  $[\text{ZnBrClFI}]^{2-}$

(ii) รูปทรงระนาบสามเหลี่ยมที่สามารถเกิดไอโซเมอร์เชิงแสงได้ เช่น bis-(benzoylacetonato)-beryllium:  $[\text{Be}(\text{bzac})_2]$  ดังแสดงในรูปที่ 2.13

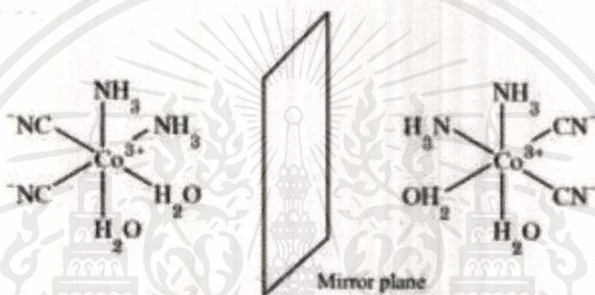


รูป 2.13 ไอโซเมอร์เชิงแสงของ  $[\text{Be}(\text{bzac})_2]$

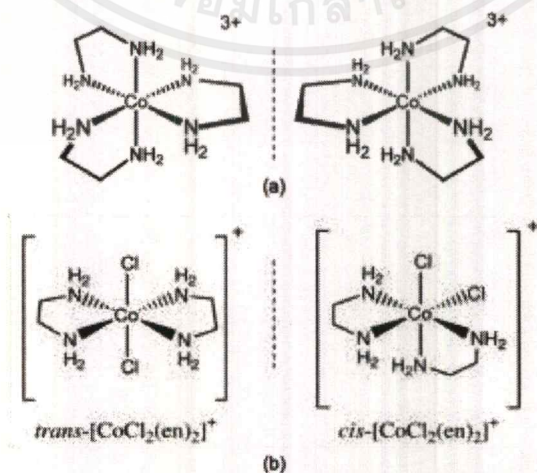
(iii) รูปทรงแปดหน้าที่มีลิแกนด์ชนิดมอนิเดนเทตทั้ง 6 ตัว ไม่เหมือนกันเลยก็สามารถเกิดไอโซเมอร์เชิงแสงได้ เช่น  $[\text{MABCDEF}]$  ดังแสดงในรูปที่ 2.14

รูป 2.14 แสดงไอโซเมอร์เชิงแสงของ  $[MABCDEF]$ 

(iv) รูปทรงแปดหน้าที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $MA_2B_2C_2$  และจัดเรียงลิแกนด์แบบ ซิส-ซิส-ซิส ตัวอย่าง เช่น  $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2(CN)_2]^+$  สามารถเกิดไอโซเมอร์แสงได้เช่นกันดังแสดงในรูปที่ 2.15

รูป 2.15 ไอโซเมอร์เชิงแสงของ  $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2(CN)_2]^+$ 

(v) รูปทรงแปดหน้าที่มีลิแกนด์ชนิดไบเดนเทต 2 หมู่ หรือ 3 หมู่ สามารถเกิดไอโซเมอร์เชิงแสงได้ดังนี้ *tris*-(ethylenediamine)cobalt(III) ion:  $[Co(en)_3]^{3+}$  ดังแสดงในรูปที่ 2.16a *tris*-(acetylacetonato)cobalt(III):  $Co(acac)_3$  และ *dichlorobis*-(ethylenediamine)cobalt(III) ion:  $[CoCl_2(en)_2]^+$  ดังแสดงในรูปที่ 2.16b

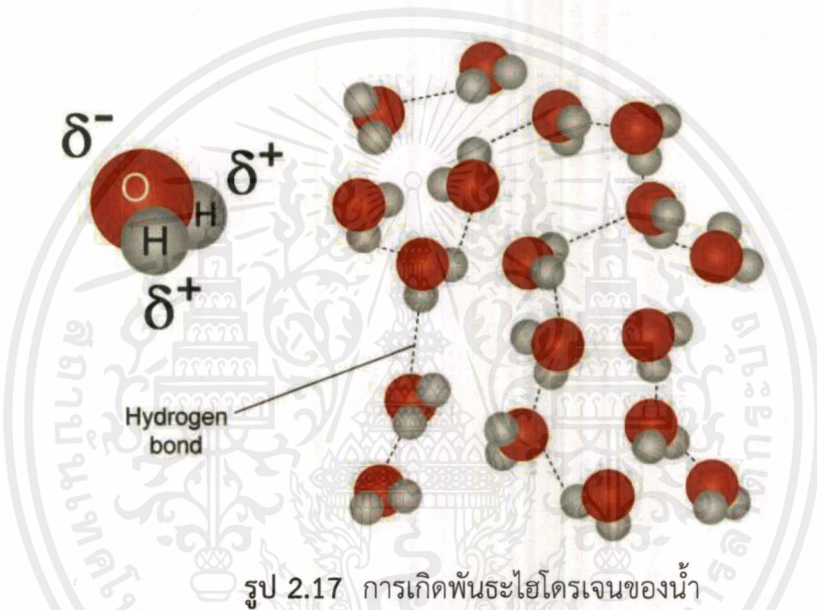
รูป 2.16 แสดงไอโซเมอร์เชิงแสง (a) ไอโซเมอร์เชิงแสงของ  $[Co(en)_3]^{3+}$  และ (b) ไอโซเมอร์เชิงแสงของ  $[CoCl_2(en)_2]^+$ 

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (Intermolecular interactions)

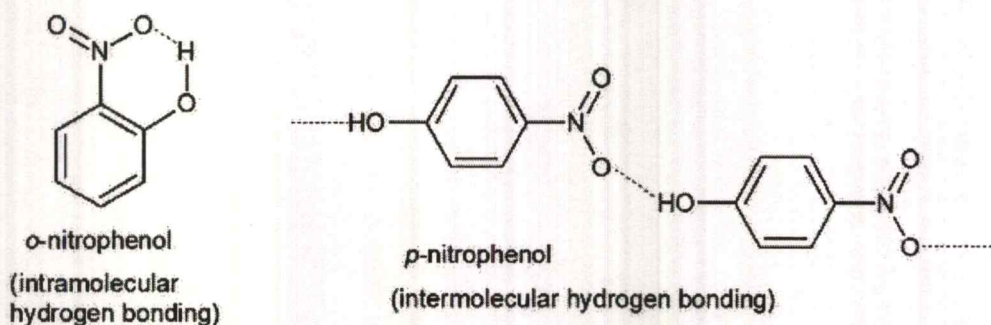
### 2.3.1 พันธะไฮโดรเจน

พันธะไฮโดรเจนคือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่เกิดจากไฮโดรเจนอะตอมสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงและมีขนาดเล็ก ได้แก่ ฟลูออรีน (F) ออกซิเจน (O) และไนโตรเจน (N) แล้วเกิดเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่มีสภาพขั้วแรงมาก ทั้งนี้เนื่องจากพันธะที่เกิดขึ้นนี้ อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะจะถูกดึงเข้ามาใกล้อะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงมากกว่าทางด้านอะตอมของไฮโดรเจนมาก และอะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ยังมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจึงเกิดดึงดูดกันระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับอะตอมของไฮโดรเจนซึ่งมีอำนาจไฟฟ้าบวกสูงของอีกโมเลกุลหนึ่ง ทำให้เกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูป 2.17 การเกิดพันธะไฮโดรเจนของน้ำ

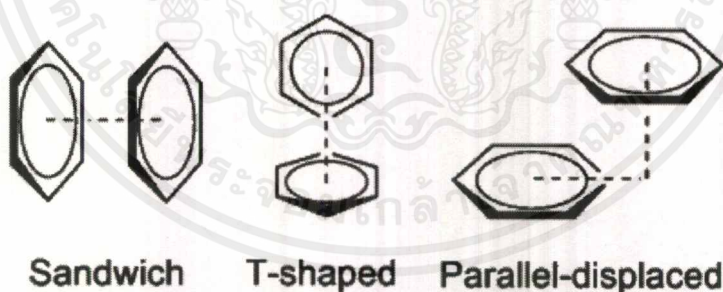
พันธะไฮโดรเจนจัดเป็นแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงที่สุด ขณะที่แรงลอนดอนจัดเป็นแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงน้อยที่สุด และทั้ง 3 แรงนี้แข็งแรงน้อยกว่าพันธะโคเวเลนต์ พันธะไอออนิก และพันธะโลหะมาก ชนิดของพันธะไฮโดรเจน (types of hydrogen bonds) พันธะไฮโดรเจนที่สำคัญมี 2 ชนิด คือ (i) พันธะไฮโดรเจนที่เกิดระหว่างโมเลกุล (intermolecular H-bonding) พันธะไฮโดรเจนชนิดนี้อาจเกิดขึ้นกับโมเลกุลเพียง 2 โมเลกุล หรือมากกว่าและอาจเป็นโมเลกุลของสารประกอบประเภทเดียวกัน หรือกับสารประกอบต่างชนิดกัน (ii) พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุล (intramolecular H-bonding) ซึ่งจะเกิดขึ้น ในโมเลกุลเดียวกัน ส่งผลทำให้เกิดเป็นวงแหวน (ring formation) หรือคีเลต (chelation) ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูป 2.18 แสดงชนิดของพันธะไฮโดรเจน (types of hydrogen bonds)

### 2.3.2 อันตรกิริยาไพ-ไพ

เป็นผลมาจากอันตรกิริยาแบบด้านต่อด้าน (side to side interaction) ของ p orbitals ในการเกิดเป็น pi bonding molecular orbital ต้องเกิดจากการซ้อนทับกันทางด้านข้างของ p orbitals ที่มีเครื่องหมายสอดคล้องกัน ถ้าให้เครื่องหมายบวกหมายถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในบริเวณนั้นๆ มากกว่าด้านที่มีเครื่องหมายลบ การซ้อนทับกันแบบบวกกับบวกและลบกับลบก็จะเกิดเป็น molecular orbital ที่มีพลังงานต่ำกว่า ส่วน pi antibonding molecular orbital ก็จะมีระดับพลังงานที่สูงกว่าและไม่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในบริเวณดังกล่าว การเกิดพันธะไพจะเกิดขึ้นหลังจากการสร้างพันธะซิกมาเสมอ โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีพันธะคู่และพันธะสามจะมีพันธะไพเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากการซ้อนทับกันแบบที่ไม่แข็งแรงเท่ากับพันธะซิกมา อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะไพจึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า ซึ่งสามารถเกิด 3 รูปแบบ ดังรูป 2.19



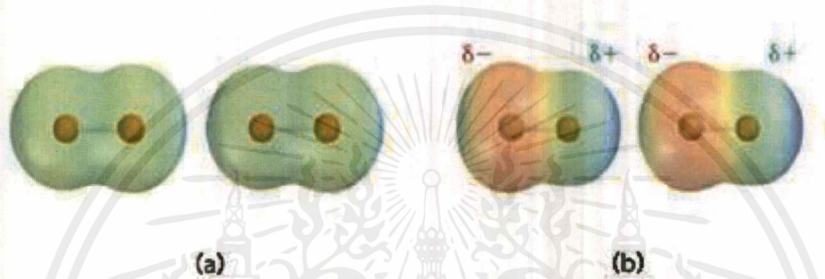
รูป 2.19 แสดงลักษณะการซ้อนทับกันของอันตรกิริยาไพ-ไพ

### 2.3.3 อันตรกิริยาแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals forces)

เป็นแรงยึดเหนี่ยวภายในหรือระหว่างโมเลกุลโคเวเลนต์ที่อยู่ด้วยกัน มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะไฮโดรเจน สามารถแบ่งได้สามประเภทคือ แรงลอนดอน แรงดึงดูดระหว่างขั้ว แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว

### แรงลอนดอน (London dispersion forces)

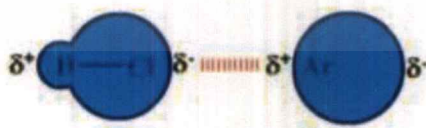
เป็นแรงที่มีความแข็งแรงน้อยที่สุดในชนิดของแรงแวนเดอร์วาลส์ โดยปกติโมเลกุลที่ไม่มีขั้วจะประพฤติตัวเป็นกลาง แต่ในบางครั้งอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปรวมอยู่ด้านใดด้านหนึ่งของอะตอมหรือโมเลกุลทำให้เกิดสภาพขั้วชั่วคราวขึ้น โดยตำแหน่งที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปรวมกันจะเกิดสภาพที่เป็นประจุลบ และตำแหน่งที่ไม่มีอิเล็กตรอนจะเกิดสภาพประจุที่เป็นบวก โมเลกุลที่มีสภาพขั้วแบบชั่วคราวสามารถเหนี่ยวนำทำให้โมเลกุลในสภาวะปกติมีสภาพขั้วโดยที่ตำแหน่งที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นมีประจุเป็นลบจะไปผลักอิเล็กตรอนของอีกโมเลกุลให้ไปอยู่ด้านตรงข้ามทำให้เกิดอีกโมเลกุลมีสภาพขั้วชั่วคราวอีกโมเลกุล ทำให้โมเลกุลทั้งสองมีประจุบวกและลบเรียกว่า Polarizability และเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกและลบ แรงลอนดอน จะเพิ่มขึ้นตามขนาดของโมเลกุล (น้ำหนักโมเลกุล)



รูป 2.20 การเกิดแรงลอนดอน (a) โมเลกุลไม่มีขั้ว (b) อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลาการกระจายของอิเล็กตรอนที่บริเวณต่างๆในอะตอมในขณะใดขณะหนึ่งอาจเท่ากัน ทำให้โมเลกุลเกิดความมีขั้วขึ้นและไปเหนี่ยวนำให้โมเลกุลที่อยู่ถัดไปมีขั้วด้วย

### แรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole-dipole forces)

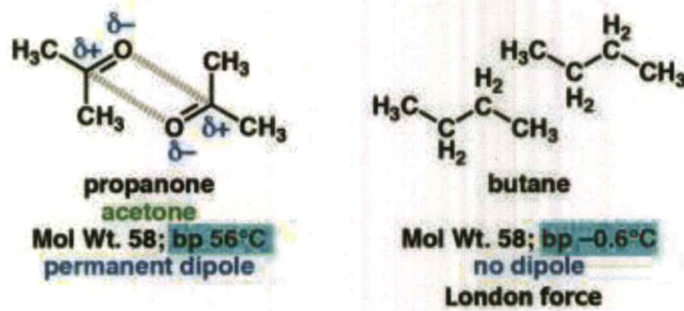
เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอันเนื่องมาจากแรงกระทำระหว่างขั้วบวกกับขั้วลบของโมเลกุลที่มีขั้ว โดยโมเลกุลจะเอาด้านที่มีประจุตรงข้ามกันหันเข้าหากัน ตามแรงดึงดูดทางประจุ เช่น  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HCl}$   $\text{H}_2\text{S}$  และ  $\text{CO}$  เป็นต้น



รูป 2.21 แรงดึงดูดระหว่างขั้วของโมเลกุล  $\text{HCl}$  กับ  $\text{Ar}$

เมื่อนำมาเปรียบเทียบระหว่างแรงดึงดูดระหว่างขั้วกับแรง โดยที่โมเลกุลมีขนาดพอๆกันพบว่าแรงดึงดูดระหว่างขั้วมีความแข็งแรงมากกว่า ดังตัวอย่างของ อะซิโตน กับ บิวเทน (butane) ดังแสดงในรูปที่ 2.22

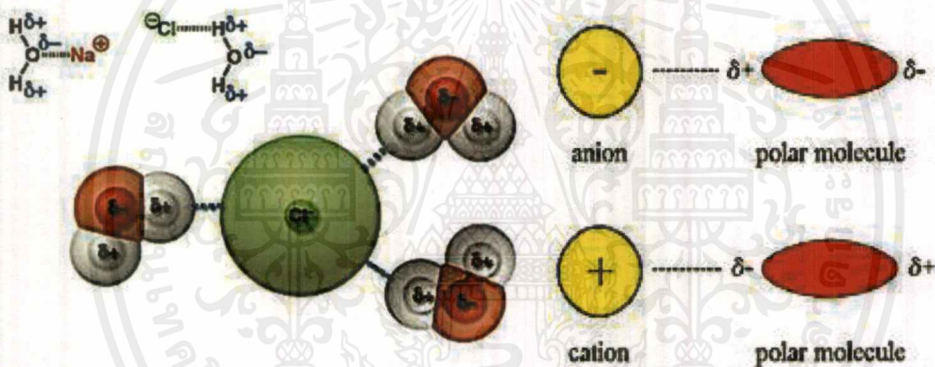
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.22 การเปรียบเทียบระหว่างแรงดึงดูดระหว่างขั้วกับแรงลอนดอน

แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว (*ion-dipole forces*)

เป็นแรงที่เกิดจากไอออนกับสารประกอบที่มีขั้ว เป็นแรงที่มีความแข็งแรงมากกว่าแรงระหว่างขั้ว โมเลกุลจะเอาด้านที่มีประจุตรงข้ามกันหันเข้าหากัน ตามแรงดึงดูดทางประจุ ดังแสดงในรูปที่ 2.23



รูป 2.23 แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว

## 2.4 การวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld (Hirshfeld surface analysis)

Hirshfeld surface เป็นการพยายามที่จะอธิบายถึงพื้นที่ที่ครอบคลุมโดยโมเลกุลในผลึก (crystal) เพื่อแบ่งพาร์ติชัน (partitioning) ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนผลึก (crystal electron density) ออกเป็นส่วนโมเลกุล (molecular fragments) โดย Hirshfeld surface นั้นได้ตั้งชื่อตาม F.L. Hirshfeld ผู้เสนอวิธีการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโมเลกุล (molecular crystal structures) โดยใช้การกำหนดส่วนของอะตอม (atomic fragment) ในโมเลกุล โดยงานของ F.L. Hirshfeld ในเรื่องการแบ่งพาร์ติชันนี้มีผู้นำไปใช้อ้างอิงถึง 800 รายและ 75% ของทั้งหมดนั้นเกิดขึ้นในช่วง 5 ปีที่ผ่านมา โดย Hirshfeld ได้กำหนดฟังก์ชันน้ำหนัก (weight function) สำหรับแต่ละอะตอมในโมเลกุลไว้ดังนี้

$$w_a(\mathbf{r}) = \rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r}) / \sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

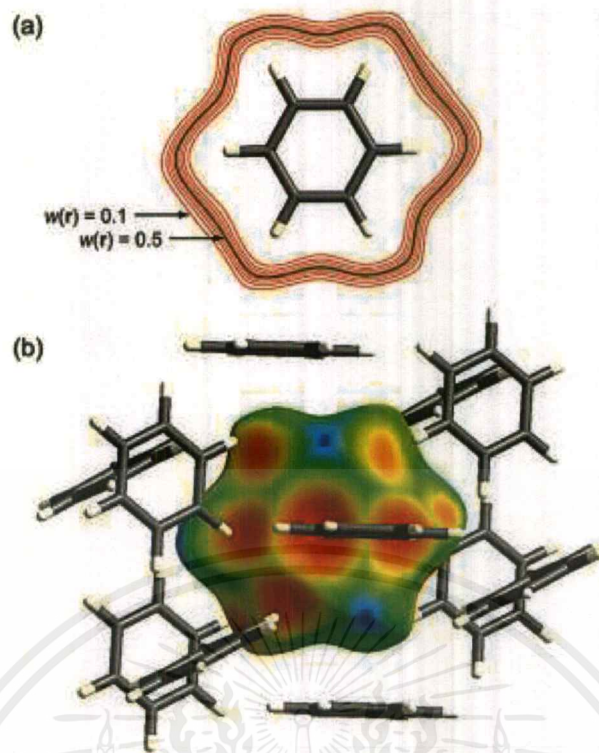
ซึ่ง  $\rho_a^{at}(\mathbf{r})$  คือค่าความหนาแน่นอะตอมเฉลี่ยแบบวงกลม (spherically-averaged electron densities) ดังนั้นความหนาแน่นอิเล็กตรอนของส่วนประกอบของอะตอม (atomic fragment) จะกำหนดได้จาก

$$\rho_a(\mathbf{r}) = w_a(\mathbf{r})\rho^{mol}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

โดย  $\rho^{mol}(\mathbf{r})$  คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของโมเลกุล (molecular electron density) ซึ่งสมการเหล่านี้ยากต่อการตีความสำหรับผู้ที่ไม่คุ้นเคยกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน หากแต่ควรจะทำการศึกษาอภิปรายกันต่อไปในรายละเอียดเพราะจะมีผลกระทบที่สำคัญ อย่างแรกเลยคือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในอะตอมจะสูงมากเมื่ออยู่ใกล้กับนิวเคลียส (nuclei) และจะจางลงไปในแบบเลขชี้กำลัง (exponentially) ซึ่งฟังก์ชันน้ำหนัก (weight function) ของอะตอม  $a$ ,  $w_a(\mathbf{r})$  ในสมการที่ 1 จะเป็นฟังก์ชันสเกลาร์ (scalar function) ต่อเนื่องในสามมิติโดยจะมีค่าเป็น 1.0 ที่นิวเคลียส  $a$  และเป็นศูนย์ที่ระยะไกลออกไปจากนิวเคลียส เนื่องจากตัวส่วนในสมการที่ 1 เป็นผลรวมความหนาแน่นอิเล็กตรอนเฉลี่ยแบบวงกลมของโมเลกุล ผลรวมของฟังก์ชันน้ำหนักอะตอมที่ทุก ๆ จุดในพื้นที่จึงเป็นหนึ่ง ดังนั้นผลรวมของส่วนต่าง ๆ ของอะตอม  $\rho_a(\mathbf{r})$  ในสมการที่ 2 จึงเท่ากับ  $\rho^{mol}(\mathbf{r})$  ซึ่งหมายความว่า การแบ่งพาร์ติชันของ Hirshfeld ใช้พื้นที่ไปทั้งหมด แต่ส่วนของอะตอมจะซ้อนทับกันแทนที่จะเป็นแบบไม่ต่อเนื่องเหมือนในแบบ QTAM และเมื่อใช้แนวคิดของ Hirshfeld ในการหาฟังก์ชันน้ำหนักของโมเลกุล  $w_A(\mathbf{r})$  ในผลึกจะได้ว่า

$$\begin{aligned} w_A(\mathbf{r}) &= \frac{\sum_{i \in \text{molecule } A} \rho_i^{at}(\mathbf{r})}{\sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i^{at}(\mathbf{r})} \\ &= \rho_{\text{promolecule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3)$$

โดยที่ตัวเศษเป็นผลรวมของอะตอมในโมเลกุลที่เราสนใจ (promolecule) และตัวส่วนจะเป็นผลรวมของอะตอมในผลึก (procrystal) ซึ่งการแบ่งพาร์ติชันเริ่มต้น  $w_A(\mathbf{r})$  คือฟังก์ชันต่อเนื่อง ซึ่ง  $0 < w_A(\mathbf{r}) < 1$  แม้ว่าคุณสมบัติโมเลกุลที่ได้จากการรวมกันของน้ำหนักความหนาแน่นอิเล็กตรอน  $w_A(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$  ได้มีการรายงานไว้แล้วโดย Coppens, Moss, Hirshfeld และคนอื่น ๆ สำหรับจำนวนของส่วนประกอบ แต่จากที่เราได้ศึกษามานี้ นั้นธรรมชาติของฟังก์ชันน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight function)  $w_A(\mathbf{r})$  ตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 2.24



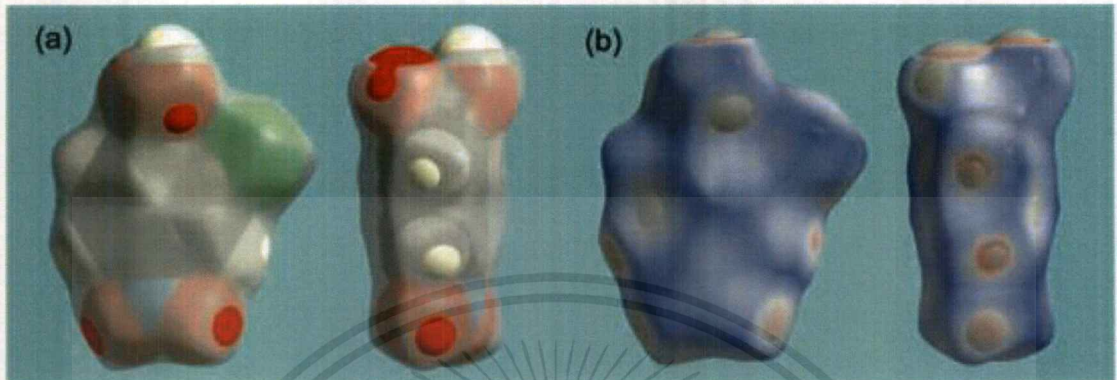
รูป 2.24 (a) เส้นรูปร่าง (contours) ของ  $w_A(r)$  รอบโมเลกุลของเบนซีนในผลึก (b) Hirshfeld surface ของเบนซีน วาดโดยใช้ฟังก์ชัน  $d_e$  ที่ขนาดและการจัดเรียงเดียวกับ (a) ที่เส้นรูปร่าง 0.5 (สีดำ)

รูป 2.24(a) แสดงเส้นรูปร่างของ  $w_A(r)$  ที่ค่าต่างๆ ระหว่าง 0 ถึง 1 รอบโมเลกุลของเบนซีน (benzene) ในผลึก โดยเส้นรูปร่างนี้จะอยู่ชิดกับรอบโมเลกุลคล้ายๆกับพื้นผิวแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals surface) ของโมเลกุล สิ่งที่น่าสนใจก็คือพื้นผิวของโมเลกุลที่มีชื่อเฉพาะเรียกว่า Isosurface หรือเรียกอีกอย่างว่า Hirshfeld surface สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนโมเลกุลทั้งหมดที่อยู่ล้อมรอบโมเลกุลที่เราสนใจ โดยพื้นที่ (surface) ของแต่ละโมเลกุลเหล่านั้นจะไม่มีทางซ้อนทับกันเนื่องจากกลไกตามธรรมชาติของฟังก์ชันน้ำหนัก รูป 2.24(b) แสดง Hirshfeld surface ของโมเลกุลเบนซีนที่  $w_A(r) = 0.5$  ที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลเบนซีนรอบๆ ทั้งหมด 12 โมเลกุลในโครงสร้างผลึก

โดยทั่วไปนักเคมีจะใช้พื้นผิวของโมเลกุล (molecular surface) เช่น Common Fused Sphere Van der Waals (หรือ CPK) และ Smoothed Connolly Surfaces ในการสร้างภาพรวมไปถึงการดูขนาดและรูปร่างของโมเลกุล (visualization) พื้นผิวเหล่านี้ถูกคำนวณโดยใช้การกำหนดรัศมีอะตอมที่เหมาะสม และแม้ว่า Hirshfeld surfaces จะกำหนดปริมาตรรอบๆ โมเลกุลคล้ายกับพื้นผิว van der Waals หรือความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ผิวด้านนอก แต่ก็แตกต่างไปจากพื้นผิวเหล่านั้นซึ่งพื้นผิวของโมเลกุลจะกำหนดโดยโมเลกุลนั้นเท่านั้น ในขณะที่ Hirshfeld surfaces นั้นจะกำหนดโดยตัวโมเลกุลและโมเลกุลใกล้เคียงด้วย ดังนั้นจะมีข้อมูลเกี่ยวกับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (intermolecular interactions) ดังแสดงในรูปที่ 2.25 อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Hirshfeld surface ก็มีข้อจำกัดอยู่ เช่น โครงสร้างผลึกต้องสมบูรณ์ อะตอมไฮโดรเจน รวมถึงโมเลกุลของตัวทำละลายจะอยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้อง และหลีกเลี่ยงการใช้โครงสร้างที่มีความผิดปกติ (disordered structures) สำหรับการวิเคราะห์และการคำนวณ Hirshfeld surface จะอาศัยการใช้โปรแกรมชื่อ CrystalExplorer 17.5 [28]

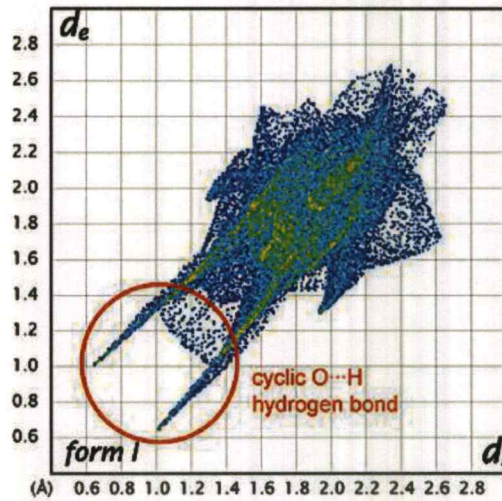


รูป 2.25 เปรียบเทียบ Hirshfeld surface สำหรับโมเลกุลในรูปแบบที่ I (form I) ของ 2-chloro-4-nitrobenzoic acid (2c4n) กับพื้นผิว Common Fused Sphere Van der Waals (หรือ CPK) และ Smoothed Connolly Surfaces

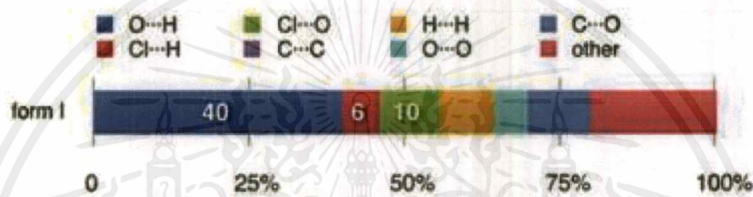
#### 2.4.1 ฟังก์ชันที่สำคัญของ Hirshfeld surfaces

##### (i) ฟังก์ชันของระยะทาง $d_e$ $d_i$ และ fingerprint plots

ฟังก์ชันระยะทาง  $d_e$  (external) เป็นการคำนวณและพล็อต Hirshfeld surface จากระยะของทุกจุดบนพื้นผิวไปหาวนุเคลียสที่ใกล้ที่สุดที่อยู่นอกพื้นผิวนั้น ส่วนฟังก์ชัน  $d_i$  (internal) เป็นการคำนวณและพล็อต Hirshfeld surface จากระยะของทุกจุดบนพื้นผิวไปหาวนุเคลียสที่ใกล้ที่สุดที่อยู่ในพื้นผิวนั้น เมื่อใช้ทั้งฟังก์ชัน  $d_e$  และ  $d_i$  ในการคำนวณจะทำให้ได้ข้อมูลที่เรียกว่า fingerprint plot แบบ 2 มิติ มีประโยชน์สำหรับการวัดระยะที่อะตอมในโมเลกุลเกิดอันตรกิริยากัน โดยจะแสดงโดยการพล็อตแกน  $x$  และ  $y$  เป็น  $d_i$  และ  $d_e$  ตามลำดับ และลงสีแต่ละ bin (หนึ่งพิกเซล ซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 0.01 Å) ของผลจากฮิสโตแกรม 2D ในฟังก์ชันของเศษส่วนที่จุดบนพื้นผิวใน bin นั้น ๆ เริ่มตั้งแต่สีน้ำเงิน (จุดน้อย) ไปยังเขียวและแดง (จุดมาก) (รูป 2.26) นอกจากนี้ยังสามารถให้ข้อมูลในเชิงปริมาณเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในโมเลกุลด้วย (รูป 2.27) ซึ่งเป็นประโยชน์มากในการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของสารที่เป็นไอโซเมอร์กันหรือสารที่เป็นพอลิมอร์ฟ (polymorphs)



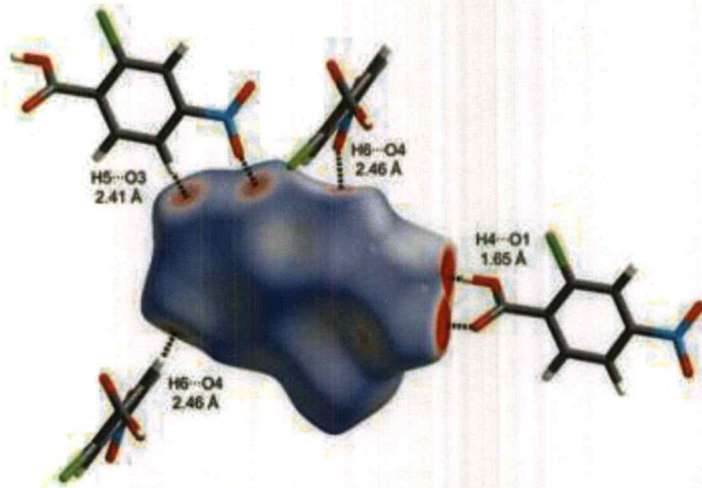
รูป 2.26 fingerprint plot ของ 2-chloro-4-nitrobenzoic acid (2c4n) form I



รูป 2.27 ข้อมูลในเชิงปริมาณเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในโมเลกุล 2c4n form I

(ii) ฟังก์ชันของระยะทาง  $d_{norm}$

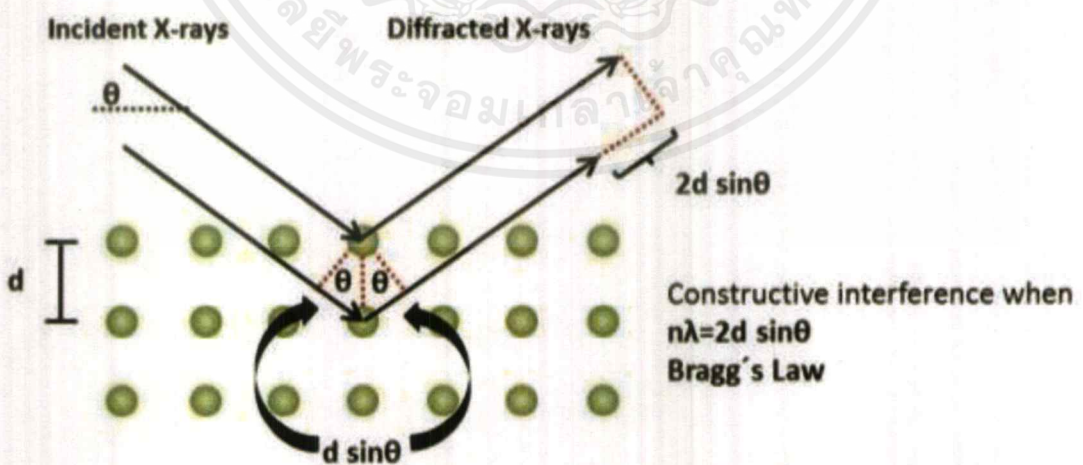
ข้อจำกัดของฟังก์ชันระยะ  $d_i$  หรือ  $d_j$  ก็คือใช้ไม่ได้กับอะตอมที่มีขนาดต่างกันมาก เช่น เมื่อทำการคำนวณและวาดพื้นผิว Hirshfeld โดยใช้ฟังก์ชัน  $d_e$  พบว่าไม่สามารถไฮไลต์ (highlight) การสัมผัสกันของอะตอมขนาดใหญ่ เช่น โบรมีน (Br) หรือไอโอดีน (I) กับอะตอมขนาดเล็กกว่า เช่น H C และ O ได้ จึงมีอีกฟังก์ชันหนึ่ง เรียกว่าฟังก์ชัน  $d_{norm}$  (normalized) ที่พิจารณาทั้ง  $d_i$  และ  $d_e$  พร้อมกันและสมมาตรกัน ผลลัพธ์ที่ได้คือจะทำให้สามารถเห็นบริเวณที่อะตอมเกิดการสัมผัสกัน (contact) กันเป็นจุดสีแดง โดยถือเป็นตำแหน่งที่เกิดอันตรกิริยากัน ถ้าอันตรกิริยานั้นเป็นแบบแข็งแรง (strong interactions) จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้มและมีขนาดใหญ่ และถ้าอันตรกิริยาเป็นแบบอ่อน (weak interactions) จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงจางและขนาดเล็ก ดังตัวอย่างที่แสดงในรูป 2.28 ซึ่งเป็น Hirshfeld surface ของ 2c4n (form I) ที่พล็อตด้วยฟังก์ชัน  $d_{norm}$  จะเห็นว่าพันธะของวงไฮโดรเจนแบบแข็งแรง (cyclic strong hydrogen bond) ระหว่าง H4...O1 จะสัมพันธ์กับวงกลมสีแดงขนาดใหญ่สองจุดที่มีขนาดเดียวกัน ในขณะที่พันธะไฮโดรเจน H5...O3 ซึ่งมีขนาดยาวกว่าและความแข็งแรงน้อยกว่าจะเห็นเป็นจุดสีแดงคู่ที่มีขนาดเล็กกว่าบนพื้นผิว และพันธะไฮโดรเจน H6...O4 ที่มีขนาดยาวที่สุดจะเห็นเป็นวงกลมสีแดงจางและขนาดเล็กที่สุด ซึ่งพื้นผิว  $d_{norm}$  นี้มีประโยชน์อย่างมากในการระบุสัมผัสระยะใกล้ (close contact) ในโครงสร้างผลึกที่ซับซ้อน



รูป 2.28 Hirshfeld surface ของกรด 2-chloro-4-nitrobenzoic (form I) โดยใช้ฟังก์ชัน  $d_{norm}$  ที่ระยะ 0.4-1.4 และแสดงระยะระหว่างอะตอมที่เกี่ยวข้อง

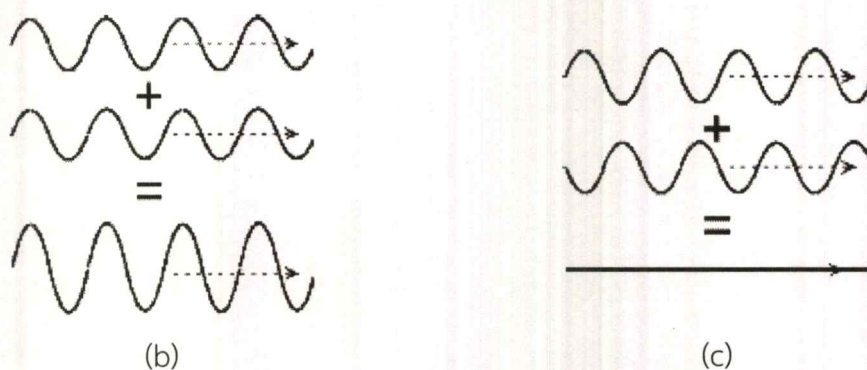
## 2.5 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกเดี่ยว

เทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์หาโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบที่เป็นของแข็งและต้องสามารถเตรียมผลึกเดี่ยวได้ ของแข็งที่เป็นผลึกประกอบด้วยหน่วยย่อยที่เล็กที่สุดเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) ที่มาเรียงซ้อนต่อกันออกไปทุกทิศทาง เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์มีค่าใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอม โดยช่วงรังสีที่ใช้มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 5 Å เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic X-ray) จากแหล่งกำเนิด เช่น จากหลอดรังสีเอ็กซ์ ตกกระทบหน้าผลึก มีมุมตกกระทบเท่ากับ  $\theta$  จะเกิดการสะท้อนหรือการกระเจิงของรังสี (scattering) โดยคลื่นที่ตกกระทบ (incident waves) จะทำมุมกับผิวหน้าเท่ากับมุมของคลื่นสะท้อน (reflected waves) กับผิวหน้า ดังรูปที่ 2.29



(a)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.29 (a) การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์เมื่อกระทบกับกับผิวหน้าของวัตถุ (b) การแทรกสอดของคลื่นแบบเสริม (c) การแทรกสอดของคลื่นแบบหักล้าง

ปรากฏการณ์ที่เรียกว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ประกอบการกระเจิงแสงของรังสีจากตำแหน่งแรงที่รังสีตกกระทบ และมีการกระเจิงจากตำแหน่งที่สองที่ตกกระทบ ซึ่งแสดงการกระเจิงได้ในลักษณะของคลื่น จากนั้นจะเกิดการแทรกสอด (interference) ของคลื่นที่สะท้อนออกมาจากระนาบที่ต่างกันในผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.29b และ 2.29c ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม จะทำให้คลื่นรังสีที่เป็นผลลัพธ์มีแอมพลิจูดมากขึ้น กล่าวคือมีความเข้มมากขึ้น แต่ถ้าเป็นการแทรกสอดแบบหักล้างจะทำให้คลื่นที่เป็นผลลัพธ์มีแอมพลิจูดน้อยลง ลักษณะการแทรกสอดจะขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของหน่วยเซลล์ รวมถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมต่างๆ ในหน่วยเซลล์ โดยสิ่งที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนคือกลุ่มหมอกของอิเล็กตรอนรอบๆ อะตอม สมการที่อธิบายปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนเรียกว่าสมการของแบรกก์ (Bragg equation) ดังนี้

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

เมื่อ  $n$  เป็นจำนวนเต็ม  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสี ค่า  $d$  คือระยะห่างระหว่างหน่วยเซลล์ในผลึก และ  $\theta$  คือมุมที่รังสีตกกระทบหน้าผลึก โดยภาพแสดงที่มาของสมการคือ รูปที่ 2.9a แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $d$  และมุมตกกระทบ  $\theta$  เมื่อวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยตัววัดแสง จะปรากฏตำแหน่งของรังสีที่ตกกระทบเป็นแบบแผน ซึ่งเมื่อนำตำแหน่งที่ได้ไปทำการคำนวณด้วยวิธีทางผลึกศาสตร์ จะได้ข้อมูลที่บอกถึงโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบ ได้แก่ ตำแหน่งของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างพันธะ ตำแหน่งของอะตอมที่อยู่ใกล้เคียง และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์

เนื่องจากสิ่งที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนรอบๆ อะตอม ข้อจำกัดของเทคนิคนี้คือการระบุตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุล เนื่องจากเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนน้อย จึงต้องระบุตำแหน่งของไฮโดรเจนจากการประมาณโดยเทียบกับอะตอมอื่นๆ แต่หากใช้การเลี้ยวเบนของนิวตรอน จะทำให้สามารถเห็นตำแหน่งของไฮโดรเจนได้ แต่เครื่องมือหาได้ยากกว่าและต้องเตรียมผลึกให้มีขนาดใหญ่กว่า นอกจากนี้หากได้โครงสร้างโมเลกุลในของแข็งแล้ว บางครั้งไม่อาจสรุปได้ว่าเหมือนกับโครงสร้างของสารประกอบเมื่อเป็นสารละลาย การยืนยันอาจทำได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยใช้เทคนิคที่สามารถวัดได้ทั้งของแข็งและสารละลาย เช่น การดูกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่เป็นของแข็งและสารละลาย ซึ่งถ้าให้สเปกตรัมเหมือนกัน แสดงว่ามีโครงสร้างเหมือนกัน

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวต้องมีตัวอย่างที่เป็นผลึก ดังนั้นการเตรียมตัวอย่างจึงเป็นสิ่งสำคัญ การตกผลึกแบบง่ายที่สุดคือการทำให้สารละลายอิ่มตัวแล้วปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยออกไปอย่างช้าๆ เมื่อปริมาณตัวทำละลายเหลือน้อยลงจะทำให้เกิดการตกผลึก หรืออาจเตรียมสารละลายที่อิ่มตัวแบบยิ่งยวด (supersaturated solution) โดยการเตรียมสารละลายที่อุณหภูมิสูง แล้วทำให้เย็นลง ทำให้การละลายลดลงและเกิดการตกผลึก นอกจากนี้ยังมีเทคนิคที่ซับซ้อนมากขึ้น เช่น เทคนิคการแพร่ของไอสาร (vapor diffusion) ซึ่งเป็นการนำสารละลายในตัวทำละลายระบบปิดมาเชื่อมต่อกับภาชนะอีกอันหนึ่งที่มีตัวทำละลายต่างชนิดกัน โดยตัวทำละลายทั้งสองต้องผสมเข้าด้วยกันได้ (miscible) แต่สารตัวอย่างละลายได้ดีในตัวทำละลายชนิดแรกเท่านั้น เมื่อไอของตัวทำละลายชนิดที่สองแพร่เข้าหาสารละลายชนิดแรก ทำให้มีตัวทำละลายผสม จะทำให้การละลายของสารตัวอย่างลดลงเนื่องจากละลายได้น้อยในตัวทำละลายชนิดที่สอง เมื่อเกิดการแพร่ของตัวทำละลายทั้งสองมากขึ้น ทำให้สารตัวอย่างเกิดการอิ่มตัวในตัวทำละลายผสมและเกิดการตกผลึกออกมา

แม้ว่าโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชันหลายตัวอาจพิสูจน์ได้โดยตรงโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffraction) แต่มีสารประกอบอีกมากมายที่ไม่อาจหาโครงสร้างโมเลกุลได้โดยเทคนิคนี้ เนื่องจากไม่สามารถเตรียมตัวอย่างให้เป็นผลึกที่มีคุณภาพและขนาดที่เหมาะสมได้ จึงต้องใช้การวิเคราะห์เชิงสเปกโตรสโกปีวิธีอื่น เช่น เทคนิคสเปกโตรสโกปีของรังสีอินฟราเรด หรือเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

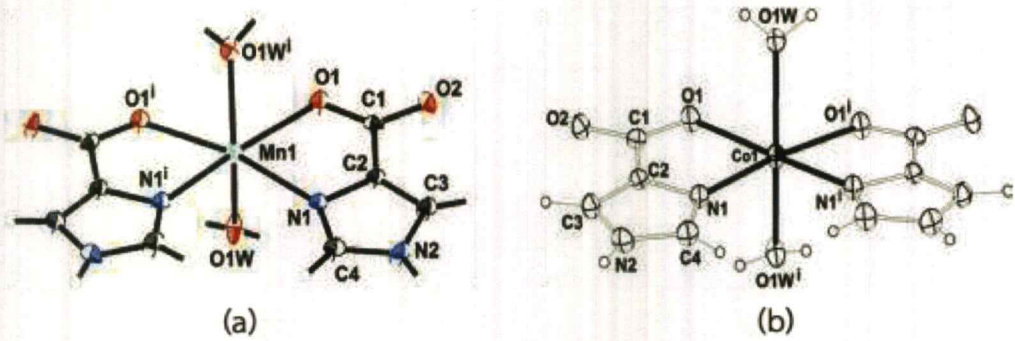
## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันแถวที่หนึ่ง (first row transition metals) และอนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลต โดยใช้ฐานข้อมูล Cambridge Structural Database (CSD; version 5.38 up to November 2018) พบว่าลิแกนด์เหล่านี้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดต่างๆ ดังแสดงในตาราง 2.3 และรูปแบบการโคออร์ดิเนชันของอนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลตก็มีหลากหลาย ไม่ว่าจะเป็น N-โมโนเดนเทต [N,O]-คีเลตตั้ง  $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1(\text{OCO})$  และ  $\mu\text{-}\eta^1(\text{OCO})$  เป็นต้น โดยรูปแบบการโคออร์ดิเนชันที่ผู้วิจัยสนใจและเกี่ยวข้องกับงานวิจัยคือรูปแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง

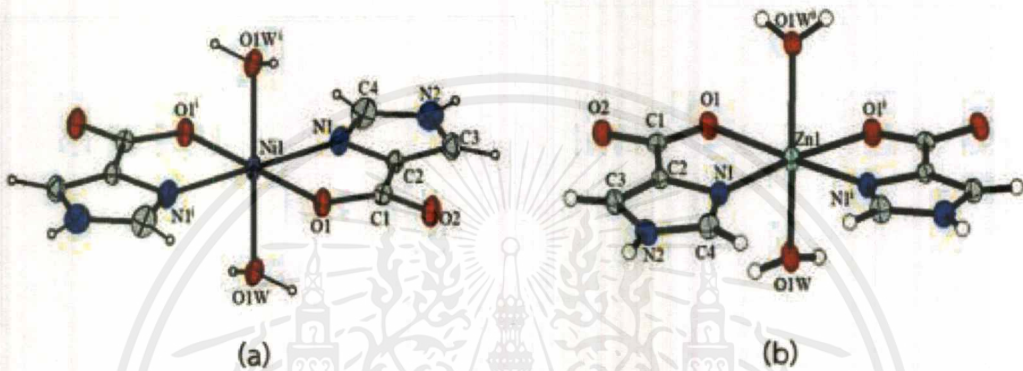
ตาราง 2.3 สรุปโครงสร้างของรายงานก่อนหน้าสำหรับสารประกอบโลหะทรานซิชันที่ใช้  
อนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลตเป็นลิแกนด์

ลิแกนด์	สูตรโมเลกุล	มิติ	รูปทรงเรขาคณิต	อ้างอิง
2-Hima	$[\text{Co}(2\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[37]
4-Hima	$[\text{Mn}(4\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[29]
	$[\text{Co}(4\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[30,31]
	$[\text{Ni}(4\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[32]
	$[\text{Zn}(4\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[33]
	$[\text{Cu}(4\text{-Hima})_2]$	0D	สี่เหลี่ยมแบนราบ	[34]
2-Htza	$[\text{Zn}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[35]
	$[\text{Co}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[37]
4-Htza	$[\text{Cu}(4\text{-tza})_2]$	0D	สี่เหลี่ยมแบนราบ	[35]
	$[\text{Zn}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[35]
	$[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[36]
	$[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[36]
4-Hoxa	$[\text{Co}(4\text{-oxa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0D	ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	[37]

ประมาณ 20 ปีที่ก่อน มีการรายงานทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  กับลิแกนด์ 4-Hima<sup>-</sup> ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบโมเลกุลเดี่ยว (discrete molecules) ในแต่ละสารประกอบเชิงซ้อนจะประกอบไปด้วยไอออนโลหะอะตอมกลาง 1 ไอออน น้ำที่ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ 2 โมเลกุล และลิแกนด์ 4-Hima<sup>-</sup> อีก 2 โมเลกุล ดังนั้นเลขโคออร์ดิเนชันของอะตอมกลางจะเท่ากับ 6 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีไอออนโลหะอะตอมกลางคือ  $\text{Mn}^{2+}$  และ  $\text{Co}^{2+}$  ลิแกนด์ 4-Hima<sup>-</sup> 2 โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวแบบซิส-คอนฟอร์มเมชัน ซึ่งอาจเขียนเป็นสูตรโมเลกุลอย่างง่ายได้เป็น *cis*- $[\text{M}(4\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  โดยที่ M คือ Mn [29] และ Co [30,31] ดังแสดงในรูปที่ 2.30a-b แต่ถ้าไอออนโลหะอะตอมกลางเป็น  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  ลิแกนด์จะวางตัวเป็นแบบทรานส์-คอนฟอร์มเมชัน และเขียนเป็นสูตรโมเลกุลอย่างง่ายได้เป็น *trans*- $[\text{M}(4\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  โดยที่ M คือ Ni [32] และ Zn [33] ดังแสดงในรูป 2.31a-b

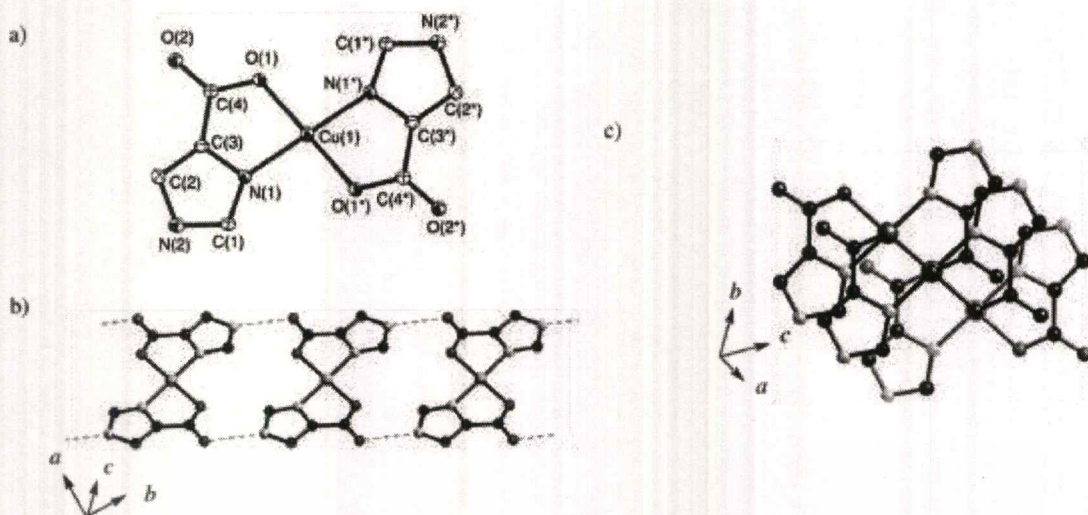


รูป 2.30 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a) *cis*-[Mn(4-Hima)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [29] และ (b) *cis*-[Co(4-Hima)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [30,31]



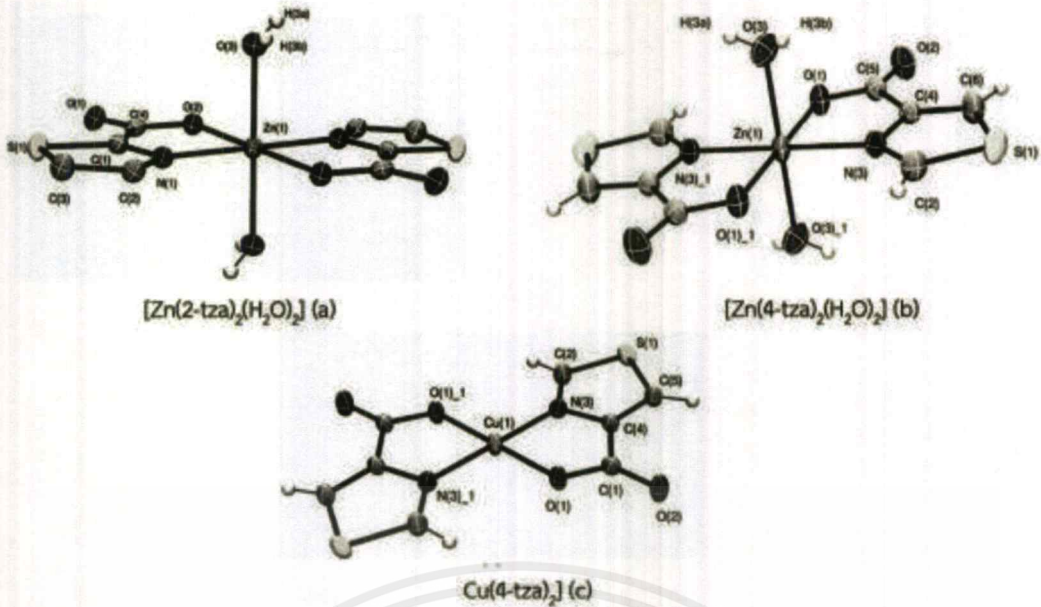
รูป 2.31 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a) *trans*-[Ni(4-Hima)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [32] และ (b) *trans*-[Zn(4-Hima)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [33]

Kondo และคณะ [34] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) และลิแกนด์ 4-Hima<sup>-</sup> ได้โครงสร้างผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.32 ในสารประกอบเชิงซ้อนนี้โลหะอะตอมกลางมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ ส่วนลิแกนด์ 4-Hima<sup>-</sup> แสดงรูปแบบการโคออร์ดิเนชันเป็นแบบ [N,O]-คีเลตติ้งและจัดวางตัวแบบทรานส์-คอนฟอร์มเมชัน แต่หน่วยของ [Cu(4-Hima)<sub>2</sub>] (รูปที่ 2.32a) เชื่อมต่อกันด้วยอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลที่เกิดจากหมู่เอมีนที่อยู่บนวงอิมิดาโซลและหมู่คาร์บอกซิล (intermolecular  $\text{NH}\cdots\text{C}=\text{O}$  interactions) ดังแสดงในรูปที่ 2.32b เกิดเป็นเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบเส้น (1D hydrogen bonding chain) นอกจากนี้วงอิมิดาโซลของแต่ละหน่วยยังเกิดอันตรกิริยาไพ-ไพ แบบไม่ปกติ (unusual  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction) (รูปที่ 2.32c) เกิดเป็นโครงข่ายซูปราโมเลกุล 3 มิติ (3D supramolecular framework)



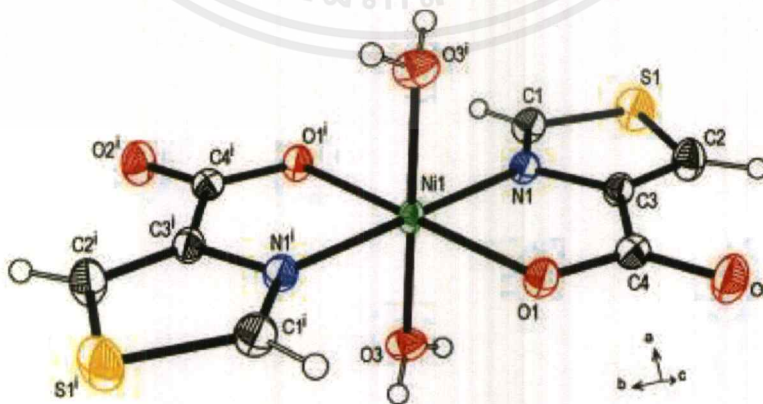
รูป 2.32 (a) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(4\text{-Hima})_2]$  (b) พันระไฮโดรเจน  $\text{NH}\cdots\text{C}=\text{O}$  ระหว่างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน เกิดเป็นเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบเส้น (c) อันตรกิริยาไพ-ไพ แบบไม่ปกติที่เกิดขึ้นระหว่างวงอิมิดาโซล 2 วง

ในปี 2011 Rossin และคณะ [35] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันและลิแกนด์ที่มีโทอะโซลเป็นองค์ประกอบ ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนที่กลุ่มวิจัยนี้สังเคราะห์ที่ได้สำเร็จได้แก่  $[\text{Zn}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   $[\text{Zn}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  และ  $[\text{Cu}(4\text{-tza})_2]$  โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้แสดงดังรูปที่ 2.33 ในรายงานนี้พบว่าเมื่อใช้อิออนโลหะอะตอมกลางเป็น  $\text{Zn}^{2+}$  ลิแกนด์ 2-tza จำนวน 2 โมเลกุล (รูป 2.33a) หรือลิแกนด์ 4-tza จำนวน 2 โมเลกุล (รูป 2.33b) จะเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์แบบ [N,O]-คีเลตตั้งกับอะตอมกลางในตำแหน่งระนาบศูนย์สูตร (equatorial planes) โดยลิแกนด์ 2 โมเลกุลวางตัวในตำแหน่งตรงข้ามกัน (trans-conformation) ส่วนตำแหน่งแนวแกน (axial position) ถูกโคออร์ดิเนตด้วยน้ำ 2 โมเลกุล ทำให้อะตอมกลางมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และมีรูปทรงเรขาคณิตของโคออร์ดิเนชันสเฟียร์เป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า เมื่อเปลี่ยนโลหะอะตอมกลางเป็น  $\text{Cu}^{2+}$  พบว่าลิแกนด์ 4-tza ทั้งสองโมเลกุลยังคงเกิดพันธะกับโลหะรูปแบบ [N,O]-คีเลตตั้งและยังคงวางตัวในตำแหน่งตรงข้ามกัน แต่เลขโคออร์ดิเนชันในสารประกอบเชิงซ้อนนี้มีค่าเท่ากับ 4 และรูปทรงเรขาคณิตของโคออร์ดิเนชันสเฟียร์เป็นแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ (รูป 2.33c)



รูป 2.33 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a)  $[Zn(2-tza)_2(H_2O)_2]$  (b)  $[Zn(4-tza)_2(H_2O)_2]$  และ (c)  $[Cu(4-tza)_2]$

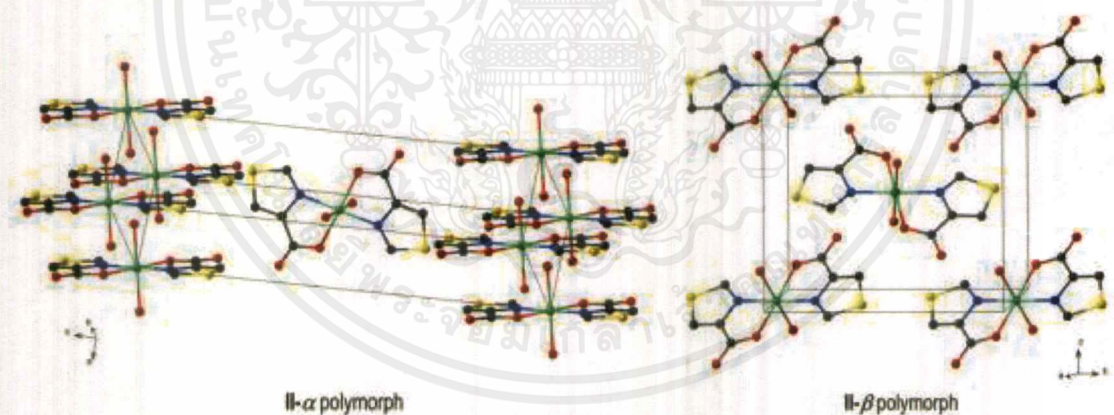
จากนั้นในปี 2016 Meundaeng และคณะ [36] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ  $Co^{2+}$   $Ni^{2+}$  และ  $Cu^{2+}$  กับลิแกนด์ 4-tza โดยสูตรโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้สามารถเขียนได้เป็น  $[M(4-tza)_2(H_2O)_2]$  โดยที่ M คือ Co Ni และ Cu และโครงสร้างแสดงดังรูปในที่ 2.34 อะตอมกลางมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า ลิแกนด์ 4-tza ทั้งสองโมเลกุลเกิดพันธะกับอะตอมกลางแบบ [N,O]-คีเลตตั้งและวางตัวแบบตรงข้ามกัน ที่น่าสนใจก็คือสารประกอบเชิงซ้อน  $[Co(4-tza)_2(H_2O)_2]$  และ  $[Ni(4-tza)_2(H_2O)_2]$  แสดงสมบัติพอลิมอร์ฟิซึม (polymorphism) โดยสมบัติ polymorphism นี้เป็นสมบัติอย่างหนึ่งของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่จะมีการจัดเรียงตัวในโครงสร้างผลึกต่างกัน อาจเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่แตกต่างกัน



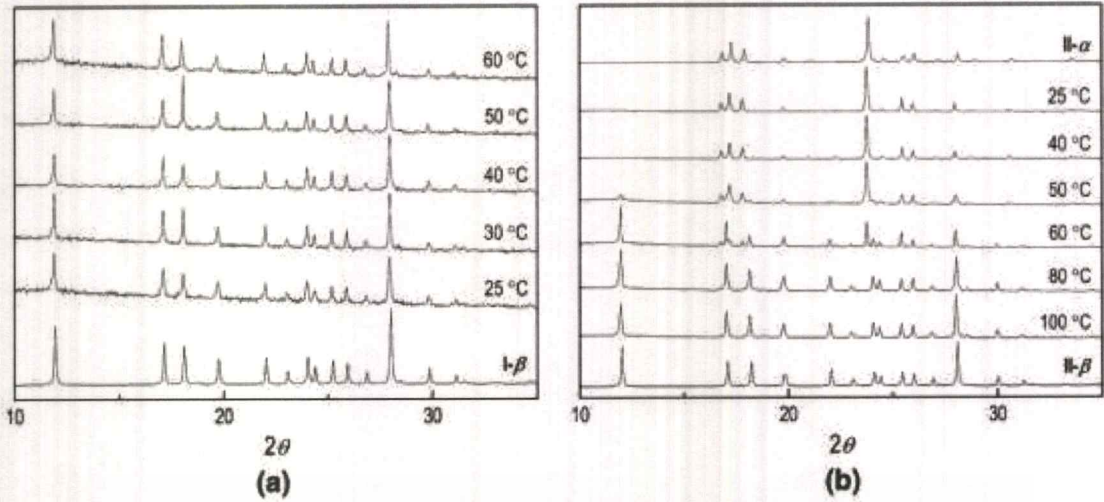
รูป 2.34 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Ni(4-tza)_2(H_2O)_2]$  (ซึ่งเป็น isostructure ของ  $Co^{2+}$  และ  $Cu^{2+}$ ) โดยสมมาตร (i) คือ  $-x+1, -y+1, -z+1$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

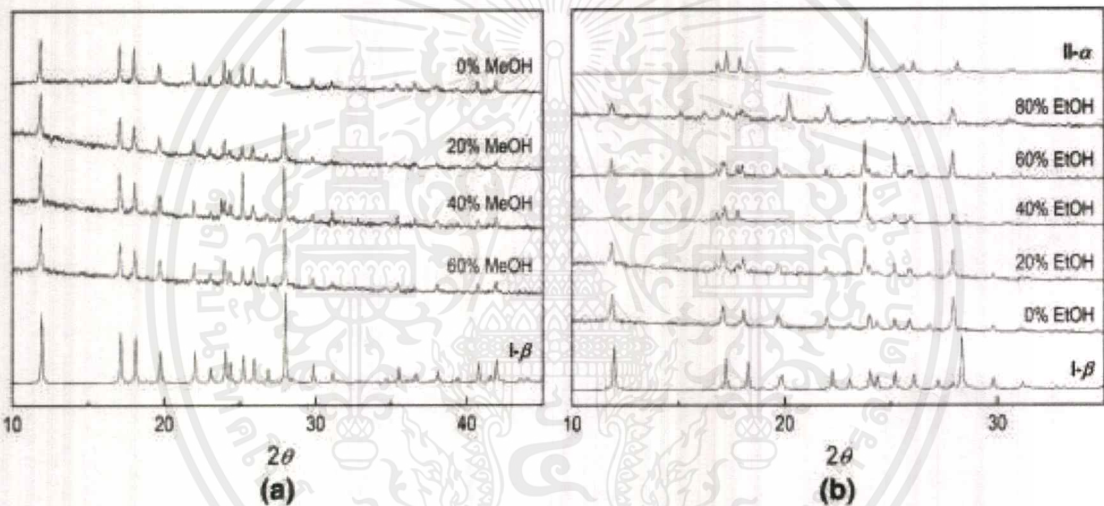
ในรายงานนี้พบว่าสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  และ  $[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  สามารถจัดเรียงตัวได้ 2 แบบคือ อัลฟาฟอร์ม ( $\alpha$ -form) และ บีต้าฟอร์ม ( $\beta$ -form) ดังแสดงในรูปที่ 2.35 กล่าวคือในอัลฟาฟอร์มพบว่าเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนเป็นแบบ 2 มิติ ชนิด 6-connected uninodal  $hx/\text{Shubnikov}$  net และเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบแผ่นเหล่านี้เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายซูปราโมเลกุล 3 มิติด้วยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของอะตอมซัลเฟอร์บนวงไทอะโซลและอะตอมออกซิเจนจากหมู่คาร์บอกซิล ( $\text{S}\cdots\text{O}$  interaction) โดยความยาวของอันตรกิริยานี้มีค่าเท่ากับ  $3.290(9)$  Å อันตรกิริยานี้พบแค่ในอัลฟาฟอร์มเท่านั้น ในขณะที่บีต้าฟอร์มพบเพียงพันธะไฮโดรเจนแต่เป็นเครือข่ายแบบ 3 มิติ ชนิด 10-connected uninodal  $\text{bct}$  net ความแตกต่างของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเหล่านี้ทำให้การจัดเรียงตัวของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{M}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  แตกต่างกันในโครงสร้างผลึก สิ่งที่น่าสนใจจากรายงานนี้คือสมบัติพอลิมอร์ฟิซึมสามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยน reaction conditions ยกตัวอย่างเช่น เมื่อปลูกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ที่อุณหภูมิห้องจะได้พอลิมอร์ฟของ  $[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ชนิดอัลฟาฟอร์ม เมื่อปลูกผลึกที่อุณหภูมิมากกว่า  $60^\circ\text{C}$  จะได้พอลิมอร์ฟของ  $[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ชนิดบีต้าฟอร์ม แต่ถ้าปลูกผลึกที่อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  จะได้ของผสมของอัลฟาฟอร์มและบีต้าฟอร์ม ดังแสดงในรูปที่ 2.36 โดยการควบคุมการเกิดพอลิมอร์ฟด้วยอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกนี้สามารถทำได้แค่ในกรณีของ  $[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  เท่านั้น [36] แต่การเกิดพอลิมอร์ฟของ  $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  สามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการปลูกผลึก (รูปที่ 2.37)



รูป 2.35 พอลิมอร์ฟิซึมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{M}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  เมื่อ M คือ Co และ Ni



รูป 2.36 การควบคุมการเกิดพอลิมอร์ฟโดยอุณหภูมิที่ใช้การปลูกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน (a)  $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) และ (b)  $[\text{Ni}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (II)



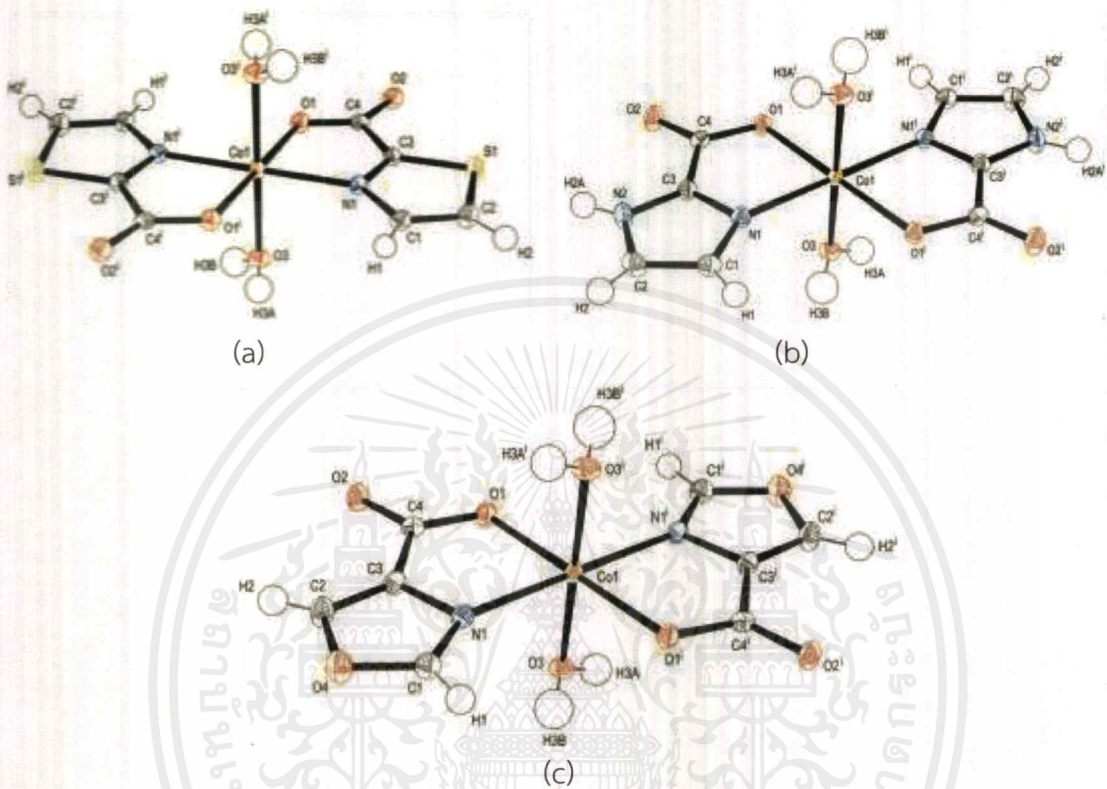
รูป 2.37 การควบคุมการเกิดพอลิมอร์ฟของ  $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) โดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นต่างกันในการปลูกผลึก

จากการศึกษานี้ทำให้ทราบว่าอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เกิดขึ้นจากสารประกอบเชิงซ้อนที่มีอนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลตเป็นลิแกนด์สามารถควบคุมและถูกออกแบบได้โดยใช้ reaction conditions ที่เหมาะสม นั่นหมายความว่าถ้าโครงสร้างผลึกถูกควบคุมได้ สมบัติของของแข็งที่สังเคราะห์ได้ก็สามารถถูกออกแบบได้เช่นกัน ตามหลักการของวิศวกรรมผลึก

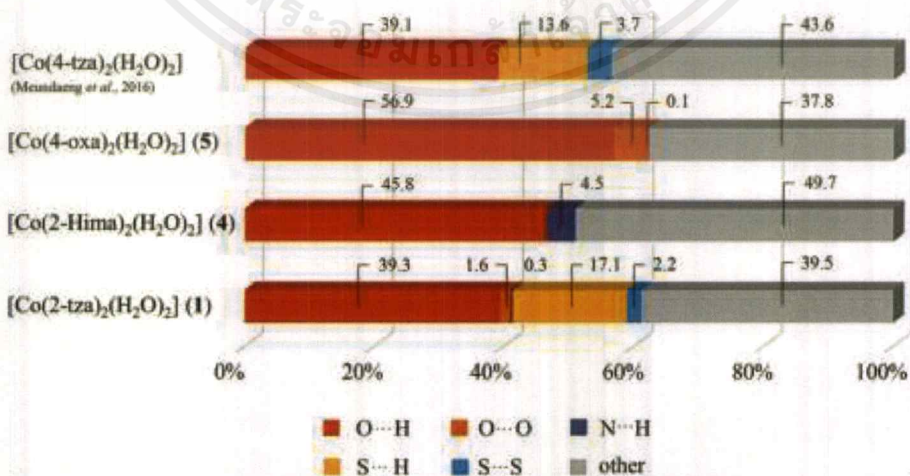
เนื่องจากอนุพันธ์ของอนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลตมีหลายตัว ดังที่แสดงในรูปที่ 2.2 นั้นหมายความว่าเมื่อเปลี่ยนชนิดของอะตอมวิวิธพันธ์หรือเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่คาร์บอกซิลที่อยู่บนวงอะโซล อาจทำให้ชนิดของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในโครงสร้างผลึกเปลี่ยนไป สมมุติฐานนี้ถูกยืนยันโดย Meundaeng และคณะ [37] ในปี 2019 กลุ่มผู้วิจัยนี้ได้ใช้ลิแกนด์ 2-tza<sup>2-</sup> 2-Hima<sup>-</sup> และ 4-oxa<sup>-</sup> ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน ได้แก่  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างผลึก 5 โครงสร้างที่มีสูตรโมเลกุลดังต่อไปนี้  $[\text{Co}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1),  $[\text{Ni}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (2),  $[\text{Cd}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (3),  $[\text{Co}(2\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (4) และ  $[\text{Co}(4\text{-oxa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (5) ในรายงานนี้พบว่าโครงสร้างโมเลกุลทั้ง 5 มีความคล้ายคลึงกัน โดยอะตอมกลางมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า



รูป. 2.38 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (a)  $[\text{Co}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (b)  $[\text{Co}(4\text{-oxa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  และ (c)  $[\text{Co}(2\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



รูป 2.39 อัตราส่วนของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่สำคัญบนพื้นผิว Hirshfeld ของ  $[\text{Co}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Co}(4\text{-oxa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Co}(2\text{-Hima})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  และ  $[\text{Co}(4\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  [37]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แม้ว่าโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 5 มีความคลึงกัน แต่รูปแบบของวงแหวนพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding ring patterns) ตลอดจนการบรรจุหน่วยโมเลกุลในโครงสร้างผลึก (crystal packing) นั้นแตกต่างกัน ความแตกต่างเหล่านี้เป็นผลมาจากชนิดของอะตอมวิวิธพันธ์และตำแหน่งของหมู่คาร์บอกซิลบนโครงสร้างลิแกนด์ที่อยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนนั้นๆ และการจากข้อมูลวิเคราะห์ Hirshfeld surfaces และ Fingerprint plots จะเห็นร้อยละของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นรอบๆ โมเลกุล และสามารถเปรียบเทียบในเชิงปริมาณของอันตรกิริยาเหล่านี้ได้ในแต่ละโครงสร้างผลึก (รูปที่ 2.39)

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องทำให้เห็นว่าอนุพันธ์ของอะโซลคาร์บอกซิเลตมีแนวโน้มชอบ (prefer) เกิดการโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางผ่านอะตอมไนโตรเจนที่อยู่บนวงอะโซลและอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอกซิล ในรูปแบบ [N,O]-คีเลตตั้ง และมักที่จะเกิดพันธะในตำแหน่งระนาบเส้นศูนย์สูตร เกิดเป็นวงคีเลต 5 เหลี่ยมสองวงอยู่บนระนาบเดียวกัน (อาจมีการบิดเบี้ยว (distortion) เล็กน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะอะตอมกลาง) และการจัดวางตัวของลิแกนด์ 2 โมเลกุลที่อยู่บนระนาบเดียวกันนี้อาจอยู่ด้านเดียวกันหรือซิสคอนฟอร์มเมชัน หรืออาจอยู่ตรงกันข้ามกันก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของไอออนโลหะอะตอมกลาง ตลอดจน reaction conditions ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น ส่วนรูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนโลหะอะตอมกลางที่ใช้ ตลอดจนความเกะกะของลิแกนด์ที่มากเกิดพันธะ อย่างไรก็ตามรูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันแถวที่หนึ่งและลิแกนด์อะโซลคาร์บอกซิเลตที่มีการรายงานโครงสร้างผลึกมีเพียงแคสี่เหลี่ยมแบนราบและทรงเหลี่ยมแปดหน้าเท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าการศึกษาการตีพิมพ์ผลงานวิชาการเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันแถวที่หนึ่งและลิแกนด์อะโซลคาร์บอกซิเลตนั้น ส่วนใหญ่แล้วเกี่ยวกับการรายงานทางโครงสร้างผลึก (structural reports) การศึกษาเกี่ยวกับสมบัติ isostructural และ polymorphism ของสารประกอบเชิงซ้อน และการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติบางประการของสารประกอบเชิงซ้อน เช่น สมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย เชื้อรา และมะเร็ง สมบัติทางแสง และสมบัติการกักเก็บแก๊ส เป็นต้น อย่างไรก็ตามยังไม่เคยมีการรายงานเกี่ยวกับสมบัติไอโซเมอร์เรขาคณิต (geometrical isomers) ของสารประกอบเชิงซ้อนกลุ่มนี้

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้ไอออนโลหะ  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นโลหะอะตอมกลางและใช้ลิแกนด์คือกรดไทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิก และศึกษาการเกิดไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ในสภาวะที่มีและไม่มีเบส โครงสร้างผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้จะถูกศึกษาโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว นอกจากนี้อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เกิดขึ้นในแต่ละไอโซเมอร์จะถูกศึกษาและเปรียบเทียบอย่างละเอียด โดยใช้ทฤษฎีกราฟและการวิเคราะห์ Hirshfeld surfaces ตลอดจน fingerprint plots

# บทที่ 3

## วิธีการดำเนินงานวิจัย

### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) ปีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร
- 2) ปีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
- 3) กระบอกตวงขนาด 10 มิลลิลิตร
- 4) ขวดแก้วแบบมีฝาปิดขนาด 10 มิลลิลิตร
- 5) ซ้อนตักสาร
- 6) แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 7) เครื่องให้ความร้อน (hotplate) และเครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer) รุ่น LMS- 1003
- 8) แผ่นพาราฟิล์ม
- 9) เข็มสำหรับเจาะรู
- 10) แผ่นอลูมิเนียม

### 3.2 สารเคมี

- 1) คอปเปอร์(II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (copper(II) nitrate hexahydrate;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Fluka, 98%)
- 2) 4,4'-ไบไพรีดีน (4,4'-Bipyridine; 4,4'-bipy;  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ , Sigma-Aldrich, 97%)
- 3) กรดไทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิก (thiazole-2-carboxylic acid; 2-Htza;  $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}$ , Sigma-Aldrich, 97%)
- 4) น้ำกลั่น

### 3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

#### 3.3.1 การปลูกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{cis}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1)

การเตรียมผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน 1 จะใช้วิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย โดยสารละลายของโลหะจะเตรียมได้จากการละลาย  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0187 กรัม (0.1 mmol) ลงในน้ำกลั่นปริมาตร 1.50 มิลลิลิตร ในขวดแก้วขนาด 10 มิลลิลิตร ส่วนสารละลายของลิแกนด์เตรียมได้จากการละลาย 4,4'-bipy 0.0156 กรัม (0.1 mmol) และ 2-Htza 0.0129 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 3.50 มิลลิลิตร ให้ความร้อนแก่สารละลายที่ 40 องศาเซลเซียสเพื่อช่วยในการละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นเวลาประมาณ 3 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเทสารละลายของลิแกนด์ลงไปในการละลายของโลหะ เขย่าเบาๆ เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ปิดฝาขวดด้วยแผ่นพาราฟิล์มและเจาะรูเพื่อให้สารละลายระเหยอย่างช้าๆ ตั้งขวดแก้วนี้ไว้ที่อุณหภูมิห้องและจะสังเกตเห็นผลึกเดี่ยวสีน้ำเงินของสารประกอบเชิงซ้อน 1 ตกออกมาจากสารละลายเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 1 อาทิตย์ แยกผลึกเดี่ยวนี้ออกจากสารละลายสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวเพื่อยืนยันโครงสร้างต่อไป

### 3.3.2 การปลูกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $trans\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

ทำการทดลองเหมือนกับตอนที่ 3.3.1 แต่ไม่เติม 4,4'-bipy ลงไปในการละลาย จะสามารถสังเกตเห็นผลึกเดี่ยวสีฟ้า ของสารประกอบ 2 เมื่อเวลาผ่านไป 1 อาทิตย์ ผลึกเดี่ยวนี้จะถูกแยกสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวเพื่อยืนยันโครงสร้างต่อไป

### 3.3.3 การหาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยว

ผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 2 ที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวโดยใช้เครื่อง diffractometer รุ่น Stoe IPDS2 ด้วยรังสี  $K\alpha$  เก็บข้อมูลที่อุณหภูมิ 150(2) เคลวิน และใช้การเก็บข้อมูลแบบ multi-scan absorption corrections ในการหาโครงสร้างผลึก (crystal structure determination) และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์จะวิธีการตรง (direct method) โดยใช้ SHELXT [38] ในการแก้ปัญหาโครงสร้าง (solve structure) และใช้ SHELXL-2014 [39] ในการ refinement โครงสร้างผลึกผ่านโปรแกรม Olex2 [40] โดยค่าคงที่ของหน่วยเซลล์และข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการ refinement ของโครงสร้างผลึกเดี่ยวของสารประกอบทั้งหมดแสดงดังในตารางที่ 4.1

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

#### 4.1 การอธิบายโครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1) และ *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2) ถูกยืนยันโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffractometry) ข้อมูลผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2 แสดงในตาราง 4.1

ตาราง 4.1 ข้อมูลผลึกเดี่ยวสารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2

	<i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1)	<i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2)
formula weight	337.81	355.82
crystal color	Sky-blue	Sky-blue
crystal system	triclinic	Monoclinic
space group	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelength	0.71073	0.71073
a (Å)	7.3082(10)	6.9902(6)
b (Å)	7.8156(9)	10.2928(5)
c (Å)	9.9768(12)	16.4292(13)
$\alpha$ (deg)	76.231(10)	90
$\beta$ (deg)	79.047(10)	91.199(7)
$\gamma$ (deg)	83.273(10)	90
Z	2	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.070	2.000
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	2.414	2.225
$\theta$ Range for data collection (°)	2.132-29.193	2.335-29.199
F(000)	338	716
data/restraints/parameters	4202 / 3 / 172	3183 / 0 / 176
goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020	0.924
R1, wR2 [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0476, 0.1372	0.0224, 0.0562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

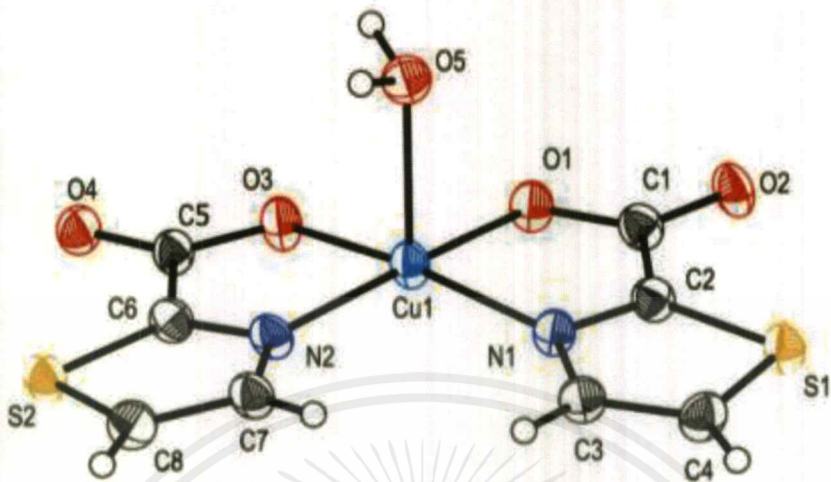
#### 4.1.1 โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$ (1)

ในการยืนยันโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนเชิงซ้อน 1 โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffractometry) พบว่าสารประกอบ 1 ตกผลึกในระบบไตรคลินิก (triclinic) โดยมีหมู่ปริภูมิ (space group) คือ  $P\bar{1}$  ความยาวแต่ละด้านของหน่วยเซลล์ (unit cell) ได้แก่ a b และ c มีค่าเท่ากับ 7.3360(15) Å 7.3360(15) Å และ 9.9667(15) Å ตามลำดับ ในขณะที่มุม  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  เท่ากับ  $76.195(12)^\circ$   $78.861(14)^\circ$  และ  $83.235(15)^\circ$  โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ  $541.85(12)$  Å<sup>3</sup> และจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ (Z) คือ 2

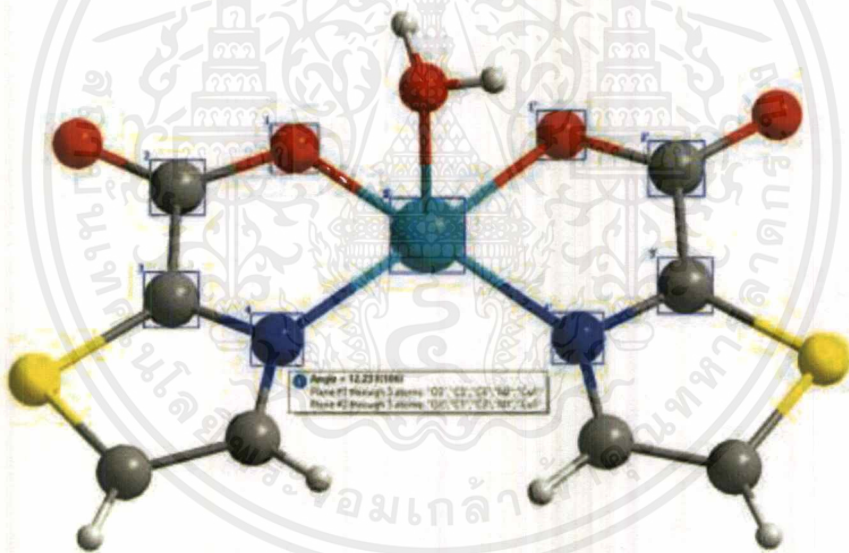
การยืนยันโครงสร้างผลึกของสารประกอบนั้นเราสามารถพิจารณาจากค่า Goodness of fit (S) ซึ่งเป็นปริมาณทางสถิติที่บอกผลของการปรับแต่งพารามิเตอร์โดยรวมทั้งหมดที่ได้หลังจากกระบวนการปรับแต่งสิ้นสุดลงน่าเชื่อถือเพียงใด สามารถใช้บอกว่าโครงสร้างที่เราโมเดล (modelled) ขึ้นมามีความน่าเชื่อถือมากน้อยเพียงใด ยิ่งถ้าค่า S มีค่าเข้าใกล้ 1 ก็หมายความว่าโมเดลโครงสร้างที่เราสร้างขึ้นมีความน่าเชื่อถือและตรงกับโครงสร้างผลึกจริงของสารประกอบที่เราศึกษา โดยจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบ 1 พบว่า S มีค่าเท่ากับ 1.020 หมายความว่าโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้มีความน่าเชื่อถือมากหน่วยสมมาตร (asymmetric unit) ประกอบด้วย 1 โมเลกุลของสารประกอบ 1 โดยใน 1 โมเลกุลนั้นประกอบด้วยไอออนโลหะ  $Cu^{2+}$  1 ไอออน ซึ่งเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับลิแกนด์ ไทอะโซล-2-คาร์บอกซิเลต (2-tza) 2 โมเลกุลในตำแหน่งระนาบเส้นศูนย์สูตร (equatorial plane) และน้ำอีก 1 โมเลกุลในตำแหน่งตามแนวแกน (axial position) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 โดยโมเลกุลเดี่ยวของ 1 นี้ไม่มีจุดศูนย์กลางสมมาตร เมื่อพิจารณาลักษณะการเกิดพันธะโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> ทั้ง 2 โมเลกุลพบว่ามีรูปแบบการเกิดพันธะกับไอออนโลหะแบบ [N,O]-คีเลตติ้ง เหมือนกัน โดย 2-tza<sup>-</sup> โมเลกุลที่ 1 ใช้อะตอม N1 จากวงไทอะโซลและอะตอม O1 จากหมู่คาร์บอกซิลในการเกิดพันธะ ในขณะที่ 2-tza<sup>-</sup> อีกโมเลกุลใช้อะตอม N2 และอะตอม O3 เกิดเป็นวงคีเลตแบบ 5 เหลี่ยม 2 วง โดยอะตอมผู้ให้ชนิดเดียวกันมีการจัดเรียงตัวอยู่ด้านเดียวกันหรือเรียกว่า ซิส-คอนฟอร์มเมชัน วงคีเลตแบบ 5 เหลี่ยมทั้งสองวงวางตัวเกือบจะอยู่ในระนาบเดียวกัน มุมบิดของระนาบทั้งสองมีค่าเท่ากับ  $12.231(106)^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ค่าความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์และมุมพันธะบางส่วนที่พบในสารประกอบ 1 แสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนโลหะอะตอมกลาง Cu1 มีค่าเท่ากับ 5 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานจัตุรัสแบบบิดเบี้ยว (distorted square pyramid) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ทั้งนี้การบิดเบี้ยว (distortion) เกิดขึ้นจากความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์แต่ละพันธะรวมถึงค่ามุมพันธะระหว่างอะตอมกลางและอะตอมผู้ให้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งค่าเหล่านี้มีความคลาดเคลื่อนจากค่าของรูปทรงพีระมิดฐานสี่จัตุรัสในอุดมคติ (ideal square pyramid) ที่ความยาวพันธะของทุกพันธะจะต้องเท่ากัน และมุมพันธะของอะตอมกลางและอะตอมผู้ให้จะต้องเท่ากับ  $90^\circ$

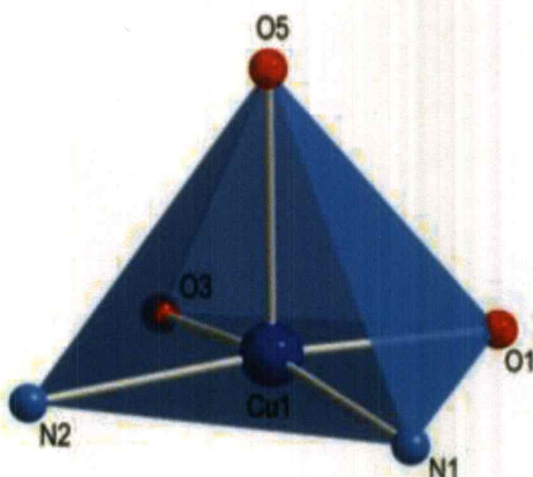
หรือเท่ากับ  $180^\circ$  สำหรับอะตอมผู้ให้ที่อยู่ตรงข้ามกัน จึงส่งผลทำให้รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลางเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยว



รูป 4.1 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน  $cis\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (1)



รูป 4.2 วงคี่เลขแบบ 5 เหลี่ยมสองวงในสารประกอบเชิงซ้อน  $cis\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (1) ทำมุม  $12.231(106)^\circ$  ซึ่งกันละกัน



รูป 4.3 รูปทรงเรขาคณิตของอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อน  $cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$  (1)

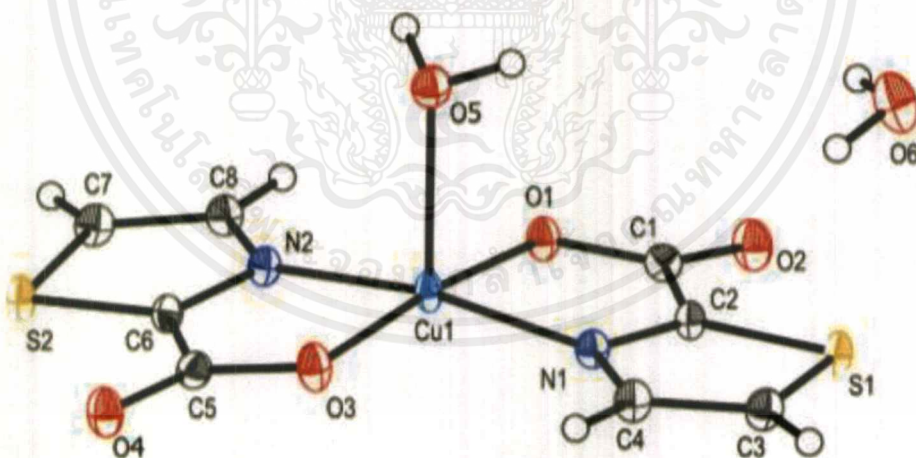
ตาราง 4.2 ค่าความยาวและมุมพันธะโคออร์ดิเนชันในสารประกอบเชิงซ้อน  $cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$  (1) และ  $trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  (2)

	$cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$ (1)	$trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (2)
<b>ความยาวพันธะ (Å)</b>		
Cu1–O1	1.987(5)	2.0044(12)
Cu1–O3	1.966(5)	1.9840(12)
Cu1–O5	2.282(5)	2.3135(12)
Cu1–N1	2.000(6)	1.9699(13)
Cu1–N2	2.019(6)	1.9657(13)
<b>มุมพันธะ (°)</b>		
O3–Cu1–O1	89.01(18)	172.40(5)
O1–Cu1–O5	92.51(19)	93.57(5)
O3–Cu1–O5	95.50(2)	94.03(5)
O1–Cu1–N1	83.53(19)	83.23(5)
O3–Cu1–N1	165.70(2)	96.15(5)
O1–Cu1–N2	170.10(2)	95.97(5)
O3–Cu1–N2	83.46(19)	83.23(5)
N1–Cu1–O5	96.98(19)	95.08(5)
N2–Cu1–O5	94.59(19)	95.57(5)
N1–Cu1–N2	102.4(2)	169.35(5)

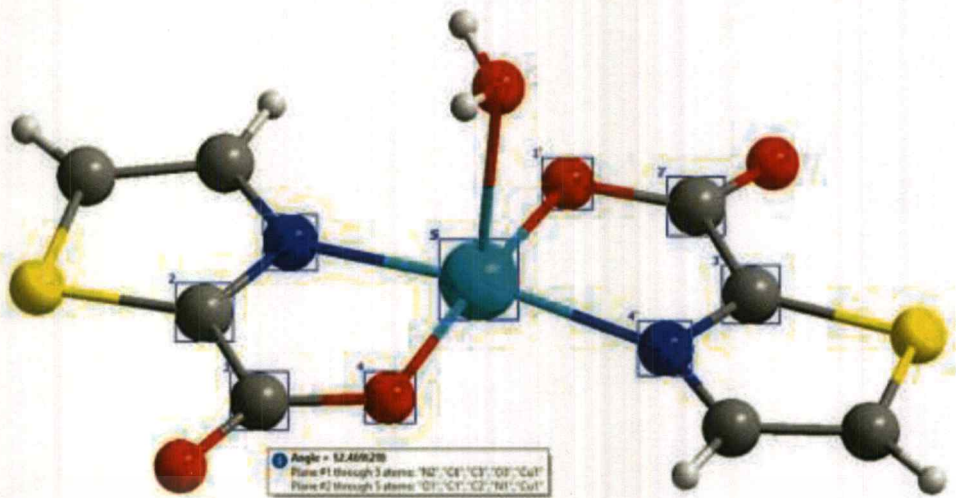
#### 4.1.2 สารประกอบ $trans\text{-}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

สารประกอบเชิงซ้อน 2 ตกผลึกในระบบผลึกมอนอคลินิกโดยมีหมู่ปริภูมิคือ  $P2_1/c$  มีความยาวด้านของหน่วยเซลล์ คือ  $a = 6.9902(6) \text{ \AA}$   $b = 10.2928(5) \text{ \AA}$  และ  $c = 16.4292(13) \text{ \AA}$  และมุมภายในหน่วยเซลล์  $\alpha = 90^\circ$   $\beta = 91.199(2)^\circ$  และ  $\gamma = 90^\circ$  โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ  $1181.80(15) \text{ \AA}^3$  และมีจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ (Z) คือ 2 จากการแก้ปัญหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 2 พบว่า S มีค่าเท่ากับ 0.924 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้มีความน่าเชื่อถือมาก โดยหน่วยอสมมาตรประกอบด้วย 1 โมเลกุลของสารประกอบ 2 มีสูตรโมเลกุลคือ  $trans\text{-}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  โลหะอะตอมกลางคือ  $\text{Cu}^{2+}$  ซึ่งเกิดพันธะกับโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> 2 โมเลกุล ที่วางตัวในตำแหน่งระนาบเส้นศูนย์สูตรกับน้ำอีก 1 โมเลกุลในตำแหน่งตามแนวแกน และมีน้ำผลึก (crystalline water) อีกหนึ่งโมเลกุล โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบ 2 แสดงในรูปที่ 4.4 รูปแบบการโคออร์ดิเนชันของลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> ทั้งสองโมเลกุลใน 2 มีลักษณะเหมือนกับที่พบในสารประกอบ 1 คือเป็นแบบ [N,O]-คีเลตติ้ง

โดย 2-tza<sup>-</sup> โมเลกุลที่หนึ่งใช้อะตอม N1 ของวงไทอะโซลและอะตอม O1 ของหมู่คาร์บอกซิล และ 2-tza<sup>-</sup> โมเลกุลที่สองใช้อะตอม N2 และ O3 ในการเกิดพันธะกับไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  และเกิดเป็นวงคีเลตแบบ 5 เหลี่ยม 2 วง โดยระนาบของวงคีเลตทั้งสองวงทำมุม  $12.469^\circ$  ซึ่งกันละกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ค่าความยาวของพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์และมุมพันธะบางส่วนที่พบในสารประกอบ 2 แสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

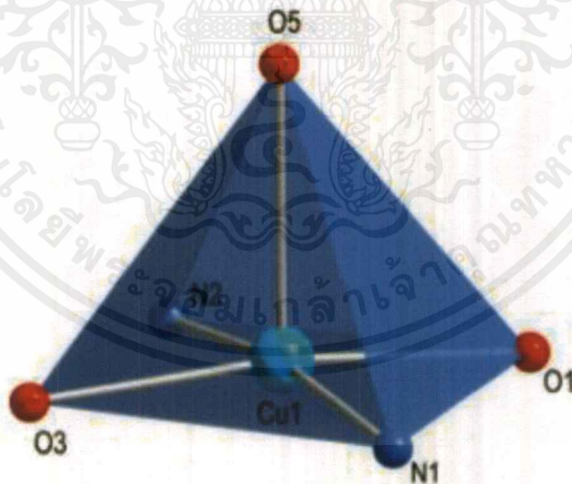


รูป 4.4 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $trans\text{-}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2)



รูป 4.5 วงศ์เลตแบบ 5 เหลี่ยมสองวงในสารประกอบเชิงซ้อน  $trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$  (2) ทำมุม  $12.469(29)^\circ$  ซึ่งกันละกัน

ไอออนโลหะอะตอมกลาง  $Cu^{2+}$  มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานจัตุรัสแบบบิดเบี้ยว (distorted square pyramid) (รูป 4.6) เนื่องจากพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ทั้ง 5 พันธะ รวมถึงค่ามุมพันธะระหว่างอะตอมกลาง Cu1 และอะตอมผู้ให้มีความแตกต่างกันและคลาดเคลื่อนจากค่าในอุดมคติของรูปทรงเรขาคณิตแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม



รูป 4.6 รูปทรงเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อน  $trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  (2)

ตาราง 4.3 ค่ามุมบิดของพันธะบางส่วนของสารประกอบเชิงซ้อน  $cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$  (1) และ  $trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  (2)

	$cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$ (1)	$trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (2)
N1-C2-C1-O1	-3.67	5.24
C2-N1-C3-C4	-0.16	0.84
N1-C3-C4-S1	0.21	-0.71
C3-C4-S1-C2	-0.16	0.32
S1-C2-C1-O2	-1.90	6.38
N2-C6-C5-O3	6.54	-1.05
C6-N2-C7-C8	-0.67	-0.37
N2-C7-C8-S2	0.98	0.55
C7-C8-S2-C6	-0.79	-0.44
S2-C6-C5-O4	1.01	-0.06
C3-N1-Cu1-N2	-7.39	-
C7-N2-Cu1-N1	13.33	-
C3-N1-Cu1-O3	-	-11.39
C7-N2-Cu1-O1	-	-8.36

#### 4.1.3 การเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$ (1) และ $trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (2)

เมื่อพิจารณาเฉพาะโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ของสารประกอบ 1 และ 2 พบว่ามีสูตรโมเลกุลเหมือนกันคือ  $[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$  โดยอะตอมกลาง Cu ของสารประกอบทั้งสองมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากันคือ 5 และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม ดังที่ได้อธิบายไปในหัวข้อ 4.1.1 และ 4.1.2 แต่ส่วนที่ต่างกันในสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองคือการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> กล่าวคือในโครงสร้างของสารประกอบ 1 ลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> ทั้งสองโมเลกุลจัดเรียงตัวอยู่ด้านเดียวกันหรือ ซิส-คอนฟอร์มเมชัน ส่วนในสารประกอบที่ 2 ลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> ทั้งสองโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวตรงข้ามกันหรือ ทรานส์-คอนฟอร์มเมชัน ทั้งนี้สามารถกล่าวได้ว่าสารประกอบทั้งสองจัดเป็นไอโซเมอร์เรขาคณิต (geometrical isomer) กันและจะเรียกรวมสารประกอบที่ 1 และ 2 ว่า ซิส-ไอโซเมอร์ (*cis-isomer*) และ ทรานส์-ไอโซเมอร์ (*trans-isomer*) ตามลำดับ

เสถียรภาพของโครงสร้างผลึกของสารประกอบทั้งสองอาจเปรียบเทียบโดยการพิจารณาถึงการบิดเบี้ยวของระนาบของวงคีเลตห้าเหลี่ยม 2 วงที่อยู่บนระนาบเส้นศูนย์สูตรในแต่ละสารประกอบ กล่าวคือในซิส-ไอโซเมอร์ มุมบิดของระนาบของวงห้าเหลี่ยมสองวงมีค่าน้อยกว่าค่าที่พบในโครงสร้างของทรานส์-ไอโซเมอร์ แสดงให้เห็นว่าภายในโครงสร้างโมเลกุลของซิส-ไอโซเมอร์มีความเครียดน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กว่าทรานส์-ไอโซเมอร์ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากความยาวของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลก็ยังพบว่าค่าความยาวพันธะที่พบในโครงสร้างผลึกของซิส-ไอโซเมอร์มีแนวโน้มน้อยกว่าที่พบในโครงสร้างผลึกของทรานส์-ไอโซเมอร์ แสดงว่าโครงสร้างโมเลกุลเดี่ยว (discrete molecular structure) ของซิส-ไอโซเมอร์จัดเรียงตัวกันอย่างใกล้ชิดกันมากกว่า โดยปัจจัยที่กล่าวไปข้างต้นนี้สามารถบ่งชี้แบบเบื้องต้นว่าโครงสร้างผลึกของซิส-ไอโซเมอร์มีความเสถียรมากกว่าโครงสร้างผลึกของทรานส์-ไอโซเมอร์

ปัจจัยที่ทำให้เกิดไอโซเมอร์ซิมในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  นี้ยังไม่สามารถสรุปได้ แต่หากอนุมานโดยการพิจารณาจาก reaction conditions ที่ใช้และผลการทดลองที่ได้ อาจกล่าวได้ว่าความเป็นเบสของสารละลายที่ใช้ในการตกผลึกมีผลต่อการจัดเรียงตัวลิแกนด์ 2-tza โดยถ้าตกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ในสภาวะเบสจะได้ผลึกที่มีโครงสร้างเป็นซิส-ไอโซเมอร์ แต่ถ้าตกผลึกโดยไม่ใส่เบสจะสามารถเตรียมผลึกของทรานส์-ไอโซเมอร์ได้ ทั้งนี้กลไกที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้นยังไม่สามารถพิสูจน์ได้

ตาราง 4.4 เปรียบเทียบระหว่างมุมในโครงสร้างของ 1 และ 2 กับ มุมอุดมคติ

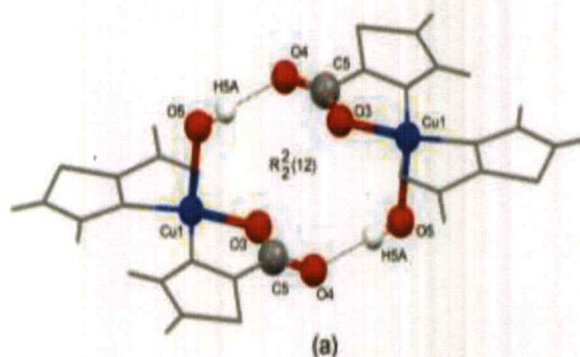
ชนิดของมุมพันธะ	มุมพันธะในอุดมคติ (°)	มุมพันธะในโครงสร้าง (°)
<i>cis</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1)		
O3-Cu1-O1	90	89.12
N2-Cu1-N1	90	102.4(2)
N1-Cu1-O1	90	83.6(2)
N1-Cu1-O3	180	165.8(2)
N2-Cu1-O1	180	170.0(2)
N2-Cu1-O3	90	83.4(2)
<i>trans</i> - $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)		
O3-Cu1-O1	180	172.40(5)
N2-Cu1-N1	180	169.35(5)
N1-Cu1-O1	90	83.23(5)
N1-Cu1-O3	90	96.15(5)
N2-Cu1-O1	90	95.97(5)
N2-Cu1-O3	90	83.23(5)

## 4.2 การวิเคราะห์พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน $cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$ (1) และ $trans-[Cu(2-tza)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (2) โดยใช้ทฤษฎีกราฟ (graph theory)

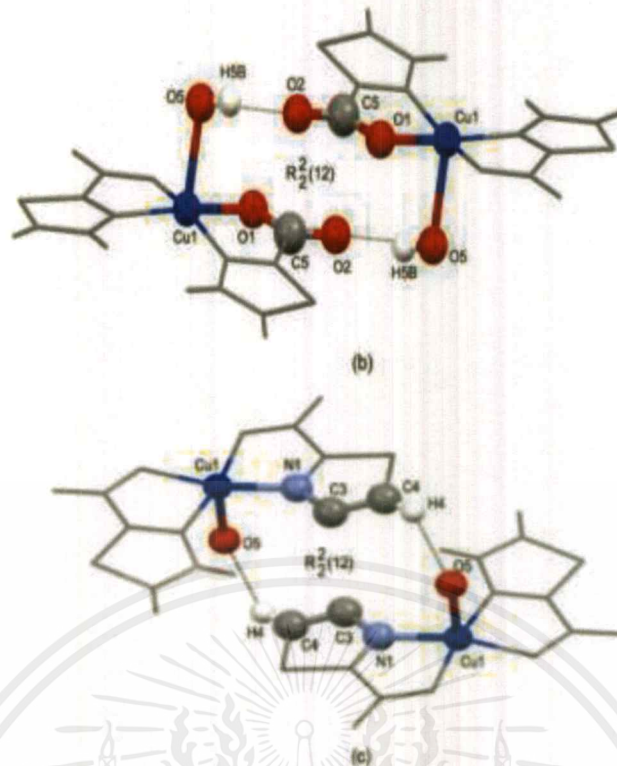
Etter Bernstein และคณะ [41,42] ได้เสนอการใช้ทฤษฎีกราฟ (graph theory) สำหรับการอธิบายและวิเคราะห์ผลเครือข่ายของพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding network) ในโครงสร้างผลึกของแข็ง 3 มิติ ในวิธีนี้จะอธิบายโดยใช้ตัวอักษรคือ  $G_g^n$  โดยที่  $g$  เป็นตัวกำหนดชุดกราฟ (graph set) สำหรับการอธิบายรูปแบบของเครือข่ายพันธะไฮโดรเจน ซึ่งอาจเป็นรูปแบบสายโซ่คือ  $c$  รูปแบบวงคือ  $r$  รูปแบบที่โมเลกุลประกอบไปด้วยหน่วยย่อยมอนอเมอร์ (monomer) 2 หน่วยคือ  $d$  และพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างโมเลกุลคือ  $s$  ส่วน  $b$  เป็นจำนวนของอะตอมผู้ให้ (hydrogen bonding donor atom)  $a$  เป็นจำนวนอะตอมผู้รับ (hydrogen bonding acceptor atom) และ  $n$  เป็นจำนวนอะตอมทั้งหมดที่อยู่ในวงของพันธะไฮโดรเจน

### 4.2.1 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน $cis-[Cu(2-tza)_2(H_2O)]$ (1)

เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึก (crystal packing) พบว่าโมเลกุลเดี่ยว (discrete molecule) ของ 1 เกิดการรวมตัวกันผ่านอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (intermolecular hydrogen bonding interactions) อันตรกิริยาเหล่านี้มีทั้งแบบแข็งแรงและแบบอ่อน ได้แก่ พันธะไฮโดรเจน  $O-H \cdots O$  และ  $C-H \cdots O$  ตามลำดับ (ตารางที่ 4.5) เมื่อใช้ทฤษฎีกราฟในการอธิบายเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนเหล่านี้พบว่า มีวงแหวน  $R_2^2(12)$  อยู่ 3 วง โดยวงแรกเกี่ยวข้องกับอะตอม O5 ของน้ำซึ่งทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding donor (H5A) และอะตอม O4 ของหมู่คาร์บอกซิลที่ทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding acceptor ดังแสดงในรูปที่ 4.7a สำหรับวงแหวนที่สอง (รูปที่ 4.7b) เกี่ยวข้องกับน้ำและหมู่คาร์บอกซิลเช่นเดียวกับกรณีแรก โดยที่อะตอม H5B ของน้ำเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอม O2 ของหมู่คาร์บอกซิล โดยวงแหวนทั้งสองวงนี้จัดเป็นการเกิดเครือข่ายไฮโดรเจนแบบแข็งแรง (strong hydrogen bonds) [43,44] ส่วนวงแหวน  $R_2^2(12)$  วงที่สามนั้นจัดว่าเป็นอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน (weak hydrogen bonding interaction) เกี่ยวข้องกับอะตอม O5 ของน้ำโดยในที่นี้ทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding acceptor และอะตอม C4 ของวงไทอะโซลที่ทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding donor ดังแสดงในรูปที่ 4.7c

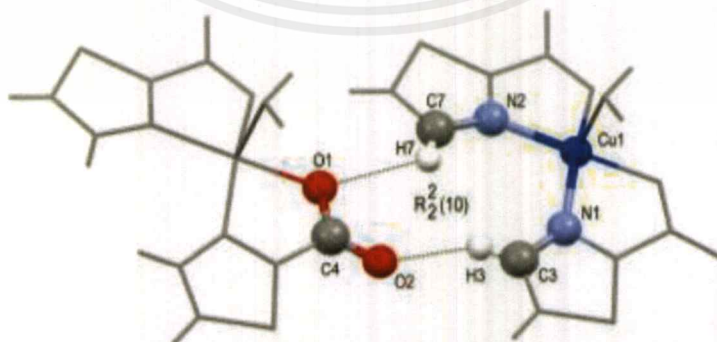


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

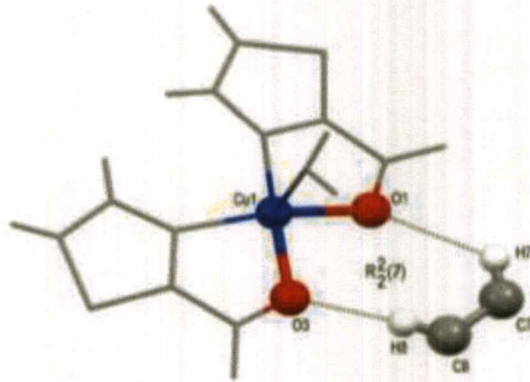


รูป 4.7 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน 1 (a) และ (b) เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน  $R_2^2(12)$  แบบแข็งแรง และ (c) เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน  $R_2^2(12)$  แบบอ่อน

นอกจากนี้ยังพบวงแหวน  $R_2^2(10)$  ของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากอะตอม C3 และ C7 ของวงไทอะโซลที่ทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding donor (H3 และ H7 ตามลำดับ) และอะตอม O1 และ O2 ของหมู่คาร์บอกซิล ที่ทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding acceptor ดังแสดงในรูปที่ 4.8 วงแหวนอีกชนิดหนึ่งที่พบคือ คือ  $R_2^2(7)$  ซึ่งเกิดจากอะตอม C7 และ C8 ของวงไทอะโซลเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอม O1 และ O3 ของหมู่คาร์บอกซิล ดังแสดงในรูปที่ 4.9 โดยวงแหวน  $R_2^2(10)$  และ  $R_2^2(7)$  จัดว่าเป็นอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน

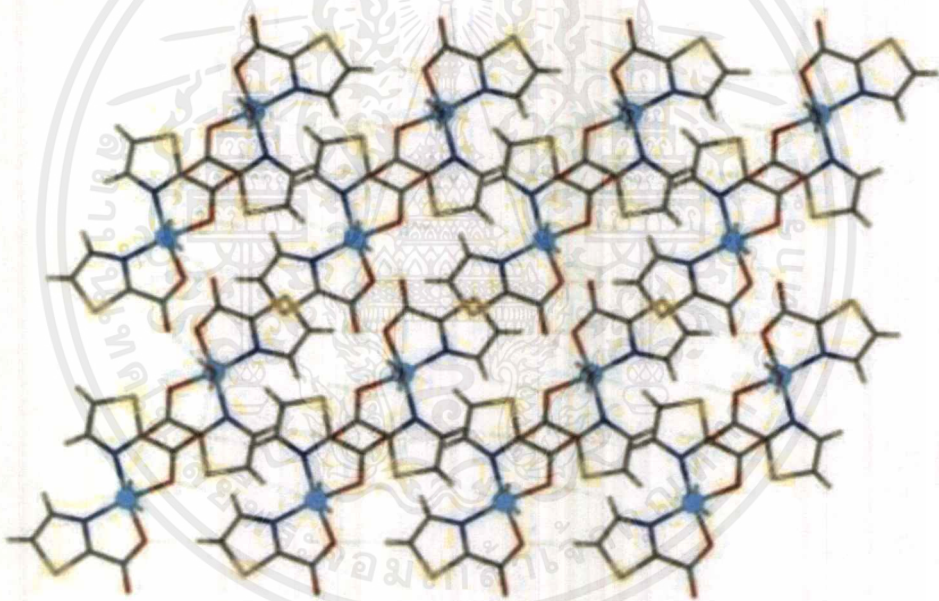


รูป 4.8 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน C-H...O ในสารประกอบเชิงซ้อน 1 แบบ  $R_2^2(10)$

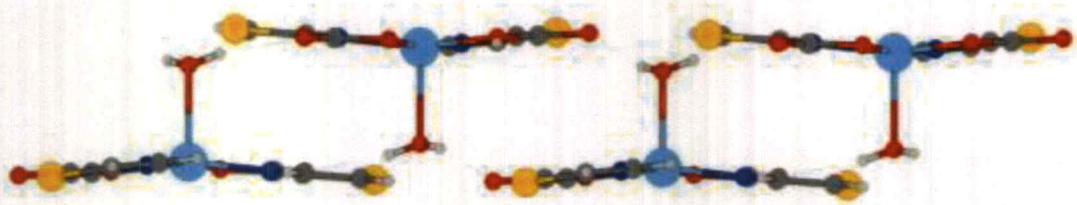


รูป 4.9 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน 1 แบบ  $R_2^2(7)$

จากการวิเคราะห์ทางโครงสร้างผลึกพบว่าวงแหวนทั้ง 5 ชนิดที่กล่าวไปข้างต้นเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน 1 เป็นแบบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบแผ่น 2 มิติ (2D hydrogen bonding sheet) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และ 4.11

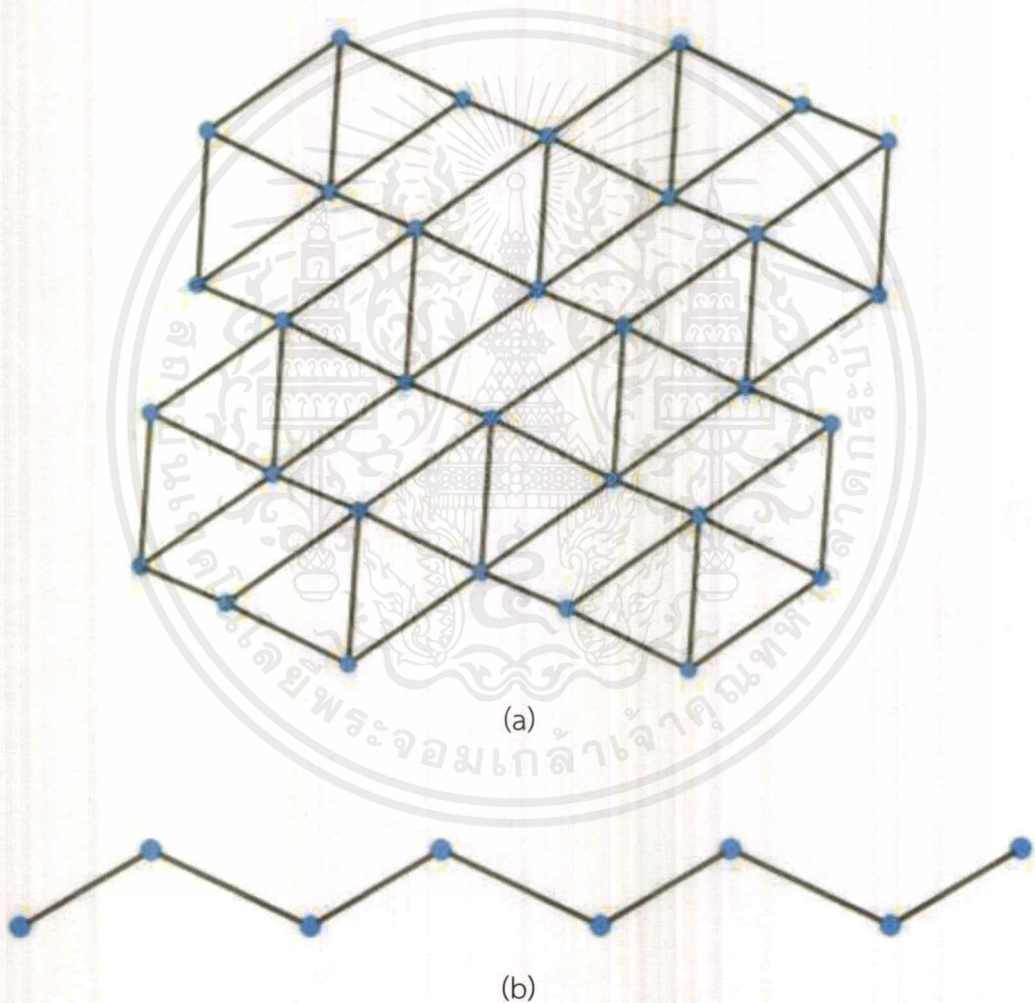


รูป 4.10 การจัดเรียงตัวของสารประกอบ 1 แบบซูปราโมเลกุลแบบแผ่น 2 มิติ

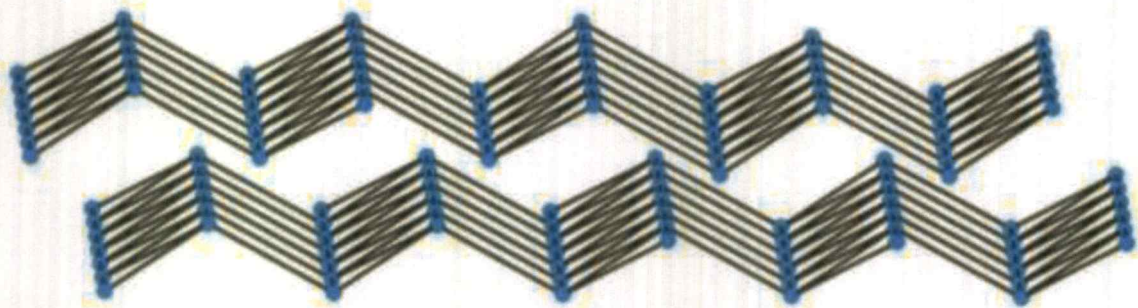


รูป 4.11 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบแผ่น 2 มิติของสารประกอบ 1 มองตามแนวแกน b

รูปแบบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding topology network) ของสารประกอบ 1 ถูกวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ToposPro เวอร์ชัน 5.4.0.1 เพื่อให้มองเห็นภาพการจัดเรียงตัวอย่างง่าย (simplified structure) ของโมเลกุลในโครงสร้างผลึก [45] โดยกำหนดให้โมเลกุลเดี่ยวของ 1 เป็นบัพ (node) พบว่าโครงข่าย (net) เป็นแบบ uninodal 5-connected net ชนิด cem [45] มีสัญลักษณ์ Schläfli คือ  $3^3 \cdot 4^4 \cdot 5^3$  (รูปที่ 4.12a และ 4.12b) เป็นการแสดงเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบง่าย (simplified network) ของการจัดเรียงตัวของสารประกอบ 1 โดยมองตามแนวแกน a และ b ตามลำดับ เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบแผ่นเหล่านี้ซ้อนทับกัน (stacking) ต่อด้วยแรงแวลเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ทำให้เป็นโครงข่ายซูพราโมเลกุลแบบ 3 มิติ (3D supramolecular network) ขึ้นมา ดังแสดงในรูป 4.13



รูป 4.12 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน 2 มิติของสารประกอบ 1 แบบ uninodal 5-connected net ชนิด cem [45] โดยมองตาม (a) แนวแกน a และ (b) แนวแกน b ตามลำดับ



รูป 4.13 โครงข่ายซูปราโมเลกุลแบบ 3 มิติ แสดงการ stacking ของเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ แผ่น 2 มิติ 2 แผ่นของสารประกอบ 1

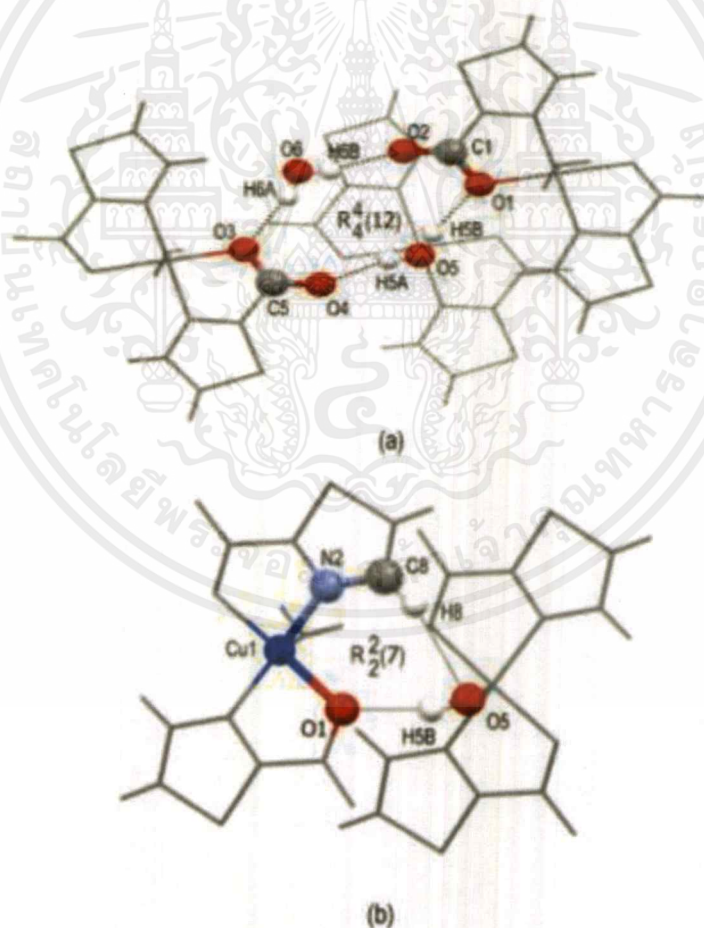
ตาราง 4.5 พันธะไฮโดรเจนที่พบในสารประกอบเชิงซ้อน *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1) และ *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2)

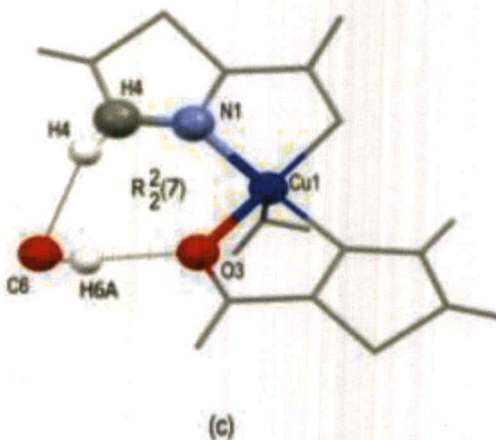
D-H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)	สมมาตร
<i>cis</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (1)				
C3-H3...O2	2.40	3.223(9)	147.8	-x+1,-y+1,-z
C4-H4...O5	2.41	3.221(9)	145.2	-x,-y+1,-z+1
C7-H7...O1	2.60	3.195(9)	122.4	-x+1,-y+1,-z
C8-H8...O3	2.23	3.162(9)	175.0	-x+1,-y+1,-z
O5-H5A...O4	1.89	2.770(7)	179.5	x,y+1,z
O5-H5B...O2	1.98	2.846(7)	169.2	-x+1,-y+2,-z
<i>trans</i> -[Cu(2-tza) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (2)				
C3-H3...O2	2.46	3.358(2)	157.2	-x+2,y+1/2,-+1/2
C4-H4...O6	2.40	3.316(2)	161.3	
C7-H7...O4	2.32	3.261(2)	168.7	-x+1,y-1/2,-+3/2
C8-H8...O5	2.62	3.530(2)	159.7	-x+1,-y+1,-z+1
C4-H4...S1	2.88	3.5065(16)	124.5	-x+2,y+1/2,-+1/2
C7-H7...S2	2.97	3.5200(17)	118.2	-x+1,y-1/2,-+3/2
C8-H8...S2	2.85	3.4747(16)	124.3	-x+1,y-1/2,-+3/2
O5-H5A...O4	2.077(19)	2.8273(17)	166(3)	-x+1,-y+2,-z+1
O5-H5B...O1	2.126(19)	2.8586(17)	164(2)	-x+1,-y+1,-z+1
O6-H6A...O3	2.098(19)	2.8563(18)	166(2)	
O6-H6B...O2	2.11(2)	2.8354(19)	163(3)	x,y+1,z

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน $trans\text{-}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

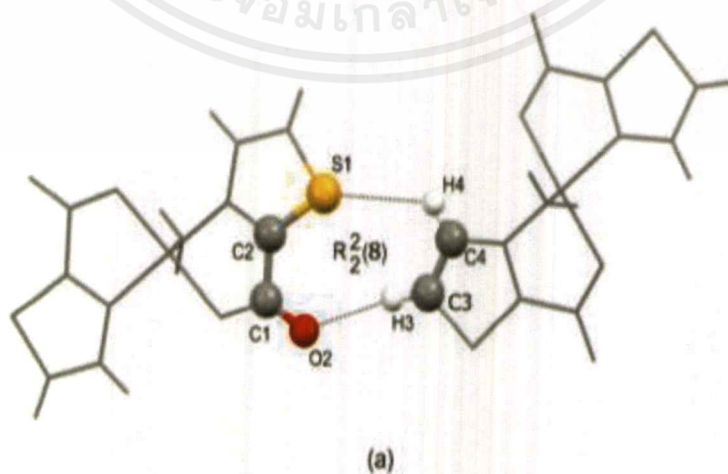
เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 2 พบว่าแต่ละโมเลกุลของหน่วย  $[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  และน้ำผลึก เชื่อมต่อ (link) กันด้วยพันธะไฮโดรเจนชนิดต่างๆ ได้แก่  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$   $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  และ  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$  เกิดเป็นเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ 3 มิติ (3D hydrogen bonding network) เมื่อใช้ทฤษฎีกราฟในการอธิบายรูปแบบของเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนพบว่ามีวงแหวน  $R_4^4$  (12) ที่เกิดจากโมเลกุลน้ำ ได้แก่ น้ำที่เป็นลิแกนด์ (O5) และน้ำผลึก (O6) เกิดพันธะไฮโดรเจนแบบ  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  กับหมู่คาร์บอกซิลของหน่วย  $[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  2 โมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 4.14a อันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนนี้จัดว่าเป็นอันตรกิริยาแบบแข็งแรงซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการเพิ่มเสถียรภาพให้โครงสร้างผลึก นอกจากนี้ยังพบวงแหวนพันธะไฮโดรเจนแบบผสมระหว่าง  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  และ  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  คือ  $R_2^2$  (7) อีกสองวง โดยวงแรกที่เกิดจากอะตอม O5 ของน้ำที่เป็นลิแกนด์ของหน่วย  $[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  เกิดอันตรกิริยากับอะตอม O1 และ C8 ของหน่วย  $[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ที่อยู่ใกล้เคียง (adjacent unit) ดังแสดงในรูปที่ 4.14b และวงที่สองเกิดจากน้ำผลึก (O6) เกิดอันตรกิริยากับอะตอม O3 และ C4 ของหน่วย  $[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ที่อยู่ใกล้เคียง ดังแสดงในรูปที่ 4.14c

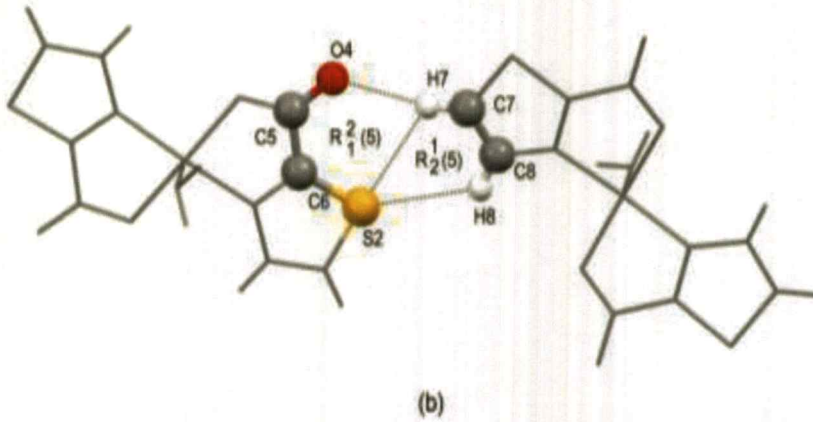




รูป 4.14 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบวงแหวนของสารประกอบ 2 (a)  $R_4^4$  (12) (b)  $R_2^2$  (7) วงที่หนึ่ง และ (c)  $R_2^2$  (7) วงที่สอง

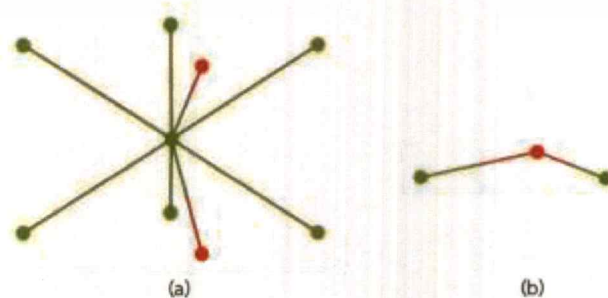
ในโครงสร้างผลึกของ 2 ยังพบวงแหวนของอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน C-H...S ได้แก่  $R_2^2$  (8)  $R_1^1$  (5) และ  $R_1^1$  (5) ดังแสดงในรูป 4.15 วงแหวน  $R_2^2$  (8) เกี่ยวข้องกับอะตอม O2 และ S1 ของหน่วย  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ซึ่งทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding donors เกิดพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อนกับอะตอม C3 และ C4 ของหน่วย  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (รูป 4.15a) ส่วนวงแหวน  $R_1^1$  (5) เกี่ยวข้องกับอะตอม C7 ของหน่วย  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ซึ่งทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding donor เกิดพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อนกับอะตอม O4 และ S2 และวงแหวนสุดท้ายคือ  $R_1^1$  (5) ดังแสดงในรูป 4.15b เกี่ยวข้องกับอะตอม S2 บนวงไทอะโซลของหน่วย  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ที่ทำหน้าที่เป็น hydrogen bonding acceptor เกิดอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนกับ C7 และ C8 ของหน่วย  $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ใกล้เคียง ข้อมูลเกี่ยวกับพันธะไฮโดรเจนทั้งหมดที่พบในสารประกอบเชิงซ้อน 2 แสดงในตารางที่ 4.4





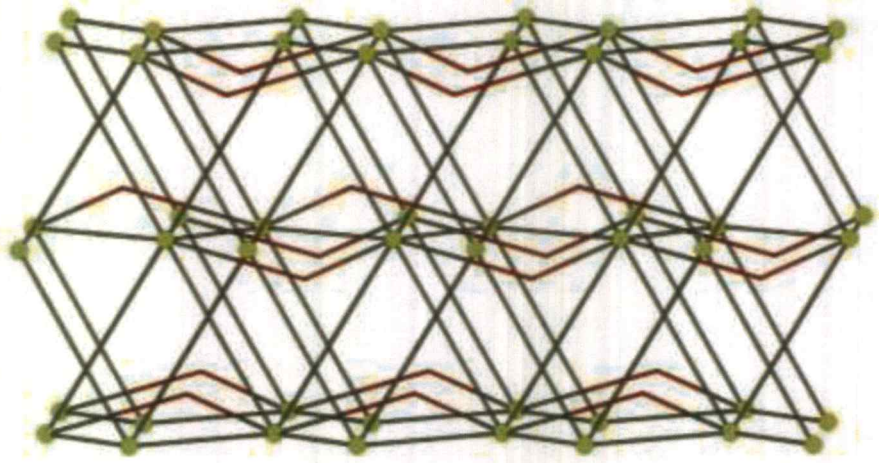
รูป 4.15 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจน C-H...S แบบวงแหวนของสารประกอบ 2 (a)  $R_2^2(8)$  และ (b)  $R_1^2(5)$  กับ  $R_1^2(5)$

รูปแบบโครงข่ายพันธะไฮโดรเจน 3 มิติ (3D hydrogen bonding topology network) ของสารประกอบ 2 ถูกวิเคราะห์ด้วย ToposPro เวอร์ชัน 5.4.0.1 เพื่อให้มองเห็นภาพการจัดเรียงตัวอย่างง่าย [45] เนื่องจากโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 2 ประกอบด้วย 2 ส่วน ซึ่งก็คือ ส่วนที่เป็นโมเลกุลเดี่ยวของ  $trans\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  และส่วนที่เป็นน้ำผลึก ดังนั้น 2 ส่วนนี้จะถูกพิจารณาให้เป็น 2 บัพที่แยกจากกัน และจากการวิเคราะห์ net topology พบว่าหน่วยของ  $trans\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (วงกลมสีเขียว) มีการเชื่อมต่อ (connectivity) กับหน่วยของ  $trans\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ที่อยู่ใกล้เคียงจำนวน 6 หน่วย (วงกลมสีเขียว) และเชื่อมต่อกับน้ำผลึกอีก 2 โมเลกุล (วงกลมสีแดง) รวมมี connectivity เท่ากับ 8 ดังแสดงในรูปที่ 4.16a ส่วนน้ำ (วงกลมสีแดง) มีการเชื่อมต่อกับหน่วยของ  $trans\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (วงกลมสีเขียว) จำนวน 2 หน่วย หรือมี connectivity เท่ากับ 2 ดังแสดงในรูปที่ 4.16b อย่างไรก็ตามสำหรับโมเลกุลใดๆ ที่มี connectivity เท่ากับ 2 นั้น เราจะพิจารณาว่าโมเลกุลนั้นเป็นเพียงแค่ตัวเชื่อมเท่านั้น (linker) โดยจะไม่พิจารณาให้เป็นบัพของ topology net จากการวิเคราะห์พบว่า topology net ของโครงข่ายพันธะไฮโดรเจน 3 มิติ ของสารประกอบ 3 เป็นแบบ uninodal 8-connected net ชนิด *eca* [45] มีสัญลักษณ์ Schläfli คือ  $3^9 \cdot 4^{12} \cdot 5^7$  ดังแสดงในรูปที่ 4.17



รูป 4.16 การเชื่อมต่อ (connectivity) ของ (a) หน่วย  $trans\text{-}[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (วงกลมสีเขียว) และ (b) น้ำผลึก (วงกลมสีแดง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.17 เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบ uninoal 5-connected net ชนิด *eca* [45] ของสารประกอบ 2 โดยมองตาม (a) แนวแกน a และ (b) แนวแกน b ตามลำดับ

#### 4.2.3 การเปรียบเทียบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1) และ *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2) โดยใช้ทฤษฎีกราฟ

จากการวิเคราะห์พันธะไฮโดรเจนในสารประกอบ 1 และ 2 โดยใช้ทฤษฎีกราฟพบว่าในสารประกอบ 2 พบพันธะไฮโดรเจนชนิด O-H...O C-H...O และ C-H...S ขณะที่ในสารประกอบ 1 พบเพียงแค่พันธะไฮโดรเจนชนิด O-H...O และ C-H...O เท่านั้น อาจกล่าวได้ว่าการที่ลิแกนด์ 2-tza มีการจัดเรียงตัวแบบทรานส์-คอนฟอร์มเมชันในโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 2 ช่วยสนับสนุนและเอื้อต่อการเกิดพันธะไฮโดรเจน C-H...S ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มีบทบาทสำคัญที่ทำให้โครงสร้างของสารประกอบ 2 เป็นแบบโครงข่ายไฮโดรเจนแบบ 3 มิติ

นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำผลึก (crystalline water) ที่อยู่ในโครงสร้างของทรานส์-ไอโซเมอร์มีส่วนร่วมในการเกิดอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล และมีบทบาทสำคัญในการช่วยเป็นตัวเชื่อมแต่ละหน่วยของ *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] ให้มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบ 3 มิติ ในขณะที่โครงสร้างของซิส-ไอโซเมอร์ไม่พบน้ำผลึก เหตุผลว่าทำไมน้ำผลึกจึงปรากฏแค่ในโครงสร้างผลึกของทรานส์-ไอโซเมอร์เท่านั้นยังไม่เป็นที่แน่ชัด อาจเนื่องมาจากค่าพีเอชที่แตกต่างกันของสารละลายที่ใช้ปลูกผลึกของไอโซเมอร์ทั้งสอง (เต็มและไม่เต็มเบส) แต่อย่างไรก็ตามอาจจะต้องทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อทำการพิสูจน์สมมติฐานนี้

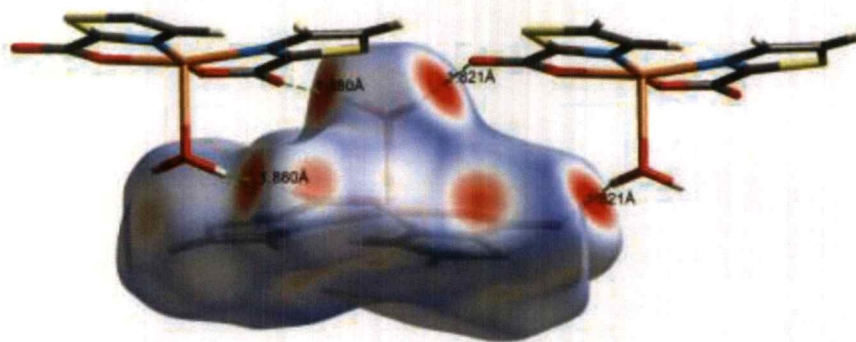
อย่างไรก็ตามควรจะมีการศึกษาต่อเกี่ยวกับเสถียรภาพทางความร้อนของไอโซเมอร์ทั้งสอง โดยเฉพาะโครงสร้างทรานส์-ไอโซเมอร์ ยกตัวอย่างเช่น ทำการให้ความร้อนแก่ผลึกเดี่ยวของทรานส์-ไอโซเมอร์เพื่อไล่น้ำผลึกออกจากโครงสร้าง จากนั้นตรวจสอบว่าโครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผง

### 4.3 การวิเคราะห์อันตรกิริยาซูปราโมเลกุลของสารประกอบ *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1) และ *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2) โดยใช้การวิเคราะห์พื้นผิว Hirshfeld

ในหัวข้อที่ 4.2 ที่ได้ทำการอธิบายและเปรียบเทียบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในซิส-ไอโซเมอร์ (1) และ ทรานส์-ไอโซเมอร์ (2) โดยใช้ทฤษฎีกราฟ ถึงแม้ว่าทฤษฎีนี้จะให้ข้อมูลที่ค่อนข้างชัดเจนว่าลักษณะเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนของสารประกอบทั้งสองต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามทฤษฎีดังกล่าวยังไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลชนิดอื่นที่อาจมีอยู่ในโครงสร้างผลึกหรือทำให้เห็นภาพ (visualization) อันตรกิริยาแบบอ่อนที่เกิดขึ้นรอบๆ โมเลกุลที่สนใจ รวมถึงไม่สามารถให้ข้อมูลเชิงปริมาณของอันตรกิริยาเหล่านั้นได้ ในหัวข้อนี้จะเป็นอธิบายเกี่ยวกับการนำ Hirshfeld surface มาใช้ในการวิเคราะห์เพื่อให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแบบสมบูรณ์ครบถ้วน โดย Hirshfeld surfaces ของสารประกอบ 1 และ 2 จะถูกคำนวณโดยใช้ฟังก์ชัน  $d_{\text{norm}}$  และวาดโดยใช้โปรแกรม CrystalExplorer เวอร์ชัน 17.5

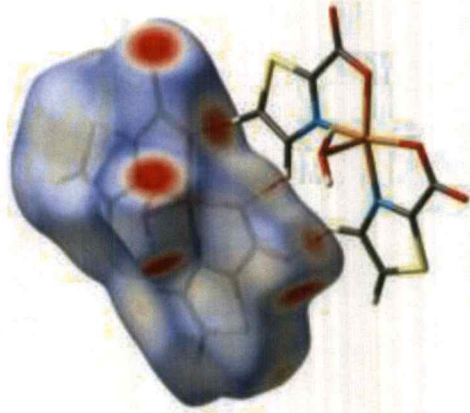
#### 4.3.1 การวิเคราะห์พื้นผิวแบบ Hirshfeld ของสารประกอบ *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1)

จากการวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารประกอบ 1 โดยใช้ Hirshfeld surface ทำให้สามารถมองเห็นอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารประกอบ 1 ยกตัวอย่างเช่น พันธะไฮโดรเจนแบบแข็งแรง O-H...O จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้มขนาดใหญ่บนพื้นผิว (รูปที่ 4.18a) ส่วนพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน C-H...O จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงจาง และขนาดเล็กกว่าอันตรกิริยาแบบแข็งแรง ดังแสดงในรูปที่ 4.18b และ 4.18c โดยอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนเหล่านี้สัมพันธ์กันกับข้อมูลที่แสดงในตาราง 4.4 นอกจากนี้ยังพบอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เกิดจากอะตอมซัลเฟอร์ที่อยู่บนวงไทอะโซลและอะตอมออกซิเจนจากหมู่คาร์บอกซิล ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ที่น่าสนใจก็คืออันตรกิริยานี้ไม่สามารถมองเห็นในการวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแบบทั่วไป (ทฤษฎีกราฟ) กล่าวคือทฤษฎีกราฟอย่างเดียวไม่เพียงพอที่จะอธิบายอันตรกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นจริงในโครงสร้างผลึก

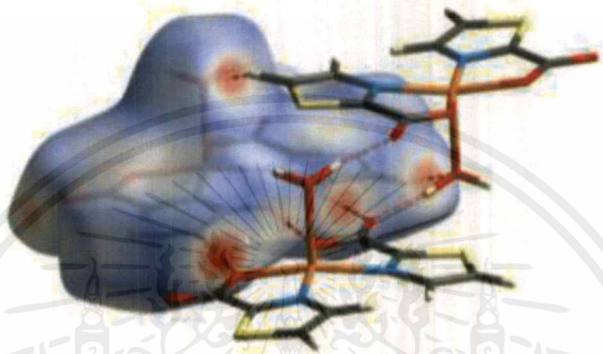


(a)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

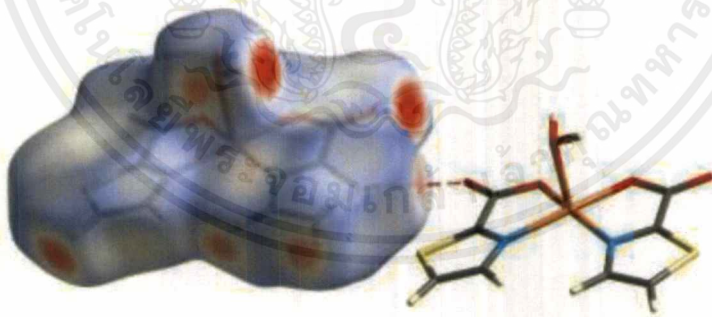


(b)



(c)

รูป 4.18 Hirshfeld surfaces ของซิส-ไอโซเมอร์ แสดงอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล (a) พันธะไฮโดรเจนแบบแข็งแรง O-H...O (b) และ (c) พันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน C-H...O

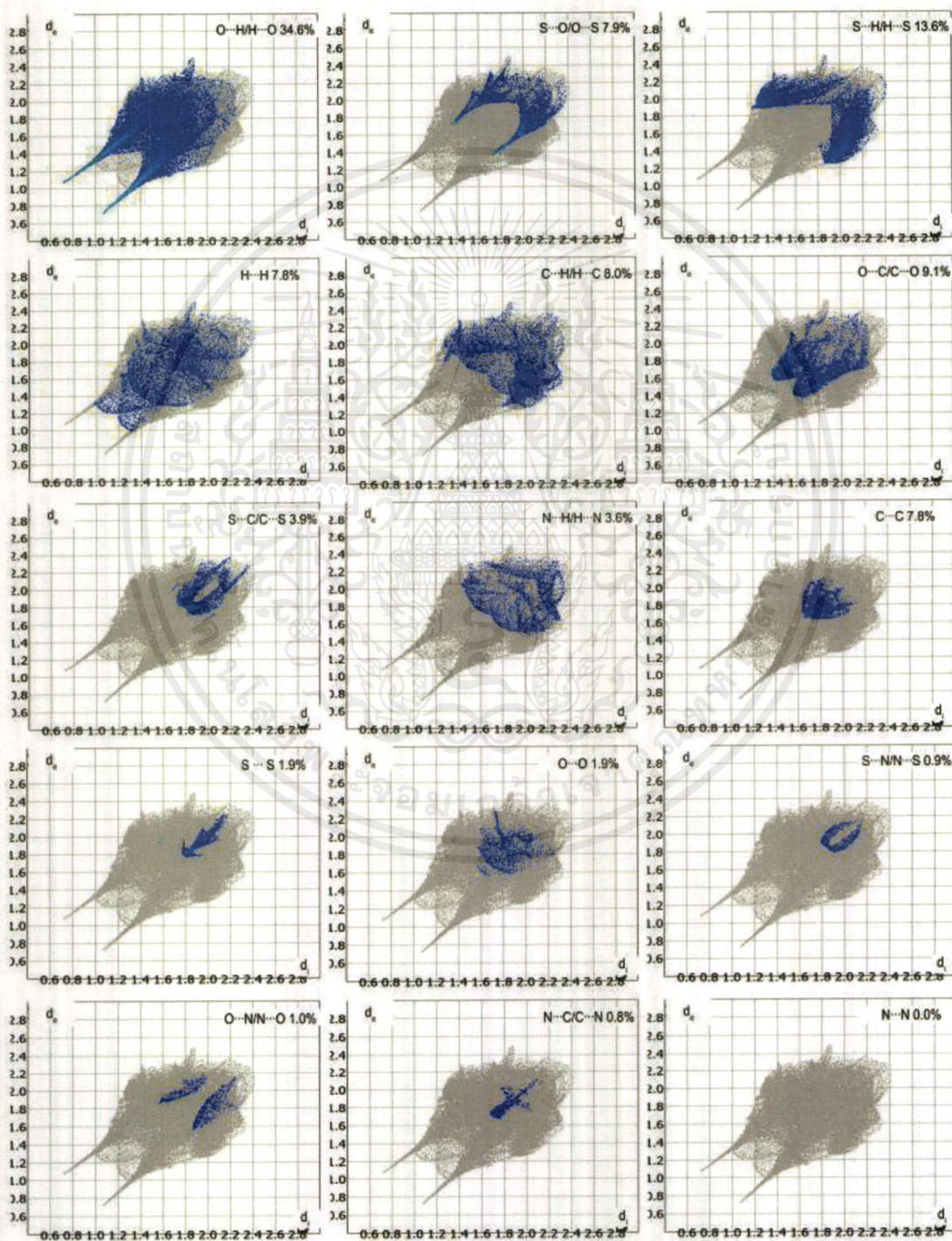


รูป 4.19 Hirshfeld surface แสดงอันตรกิริยา S...O โดยมีระยะห่างระหว่าง S และ O เท่ากับ 3.108 Å

จากการวิเคราะห์ fingerprint plots ที่ได้จาก Hirshfeld surface ของซิส-ไอโซเมอร์พบว่า อันตรกิริยาระหว่างอะตอมออกซิเจนและอะตอมไฮโดรเจน H...O/O...H เป็นอันตรกิริยาหลัก (dominant interaction) คิดเป็น 34.6% ของ Hirshfeld surface ทั้งหมด สิ่งที่น่าสนใจที่พบจากการวิเคราะห์ก็คืออันตรกิริยาระหว่างอะตอมซัลเฟอร์กับอะตอมออกซิเจนและอะตอมไฮโดรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(S...O/O...S และ S...H/H...S) ที่สามารถมองเห็นชัดเจนบน Hirshfeld surface (รูป 4.20) และคิดเป็น 7.9% และ 13.6% ของพื้นผิว ซึ่งถือว่ามีนัยสำคัญต่อเสถียรภาพของโครงสร้างผลึก โดยอันตรกิริยาเหล่านี้ไม่สามารถมองเห็นได้จากการวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแบบปกติ (classical intermolecular interaction analysis) เช่น ทฤษฎีกราฟ นอกจากนี้ยังมีอันตรกิริยา H...H H...C/C...H O...C/C...O ที่คิดเป็น 7.8% 8.0% และ 9.1% ตามลำดับ ส่วนอีก 19% ที่เหลือเป็นอันตรกิริยาชนิดอื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.20 แสดง fingerprint plots ของซิส-ไอโซเมอร์

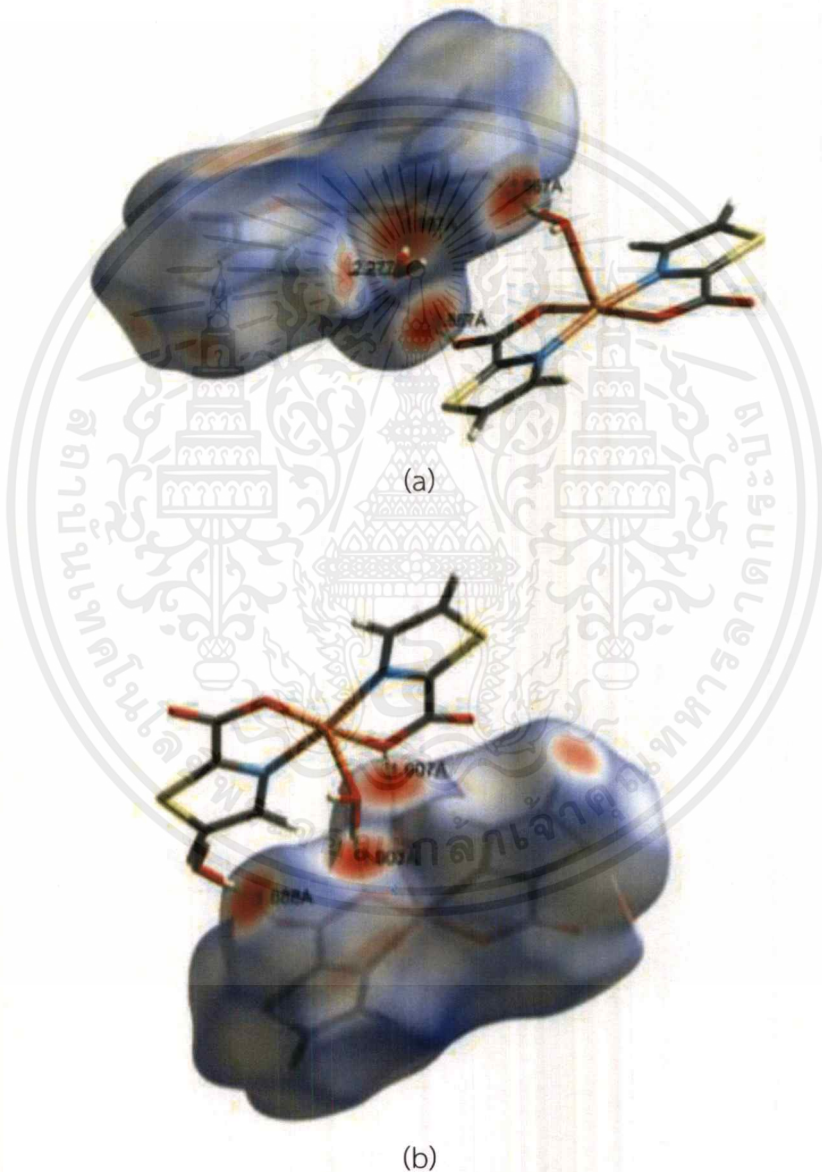


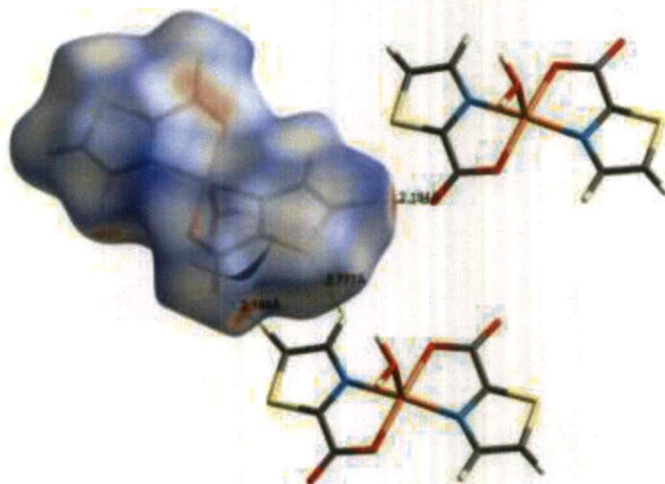
รูป 4.20 Fingerprint plots ของอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในซิส-ไอโซเมอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

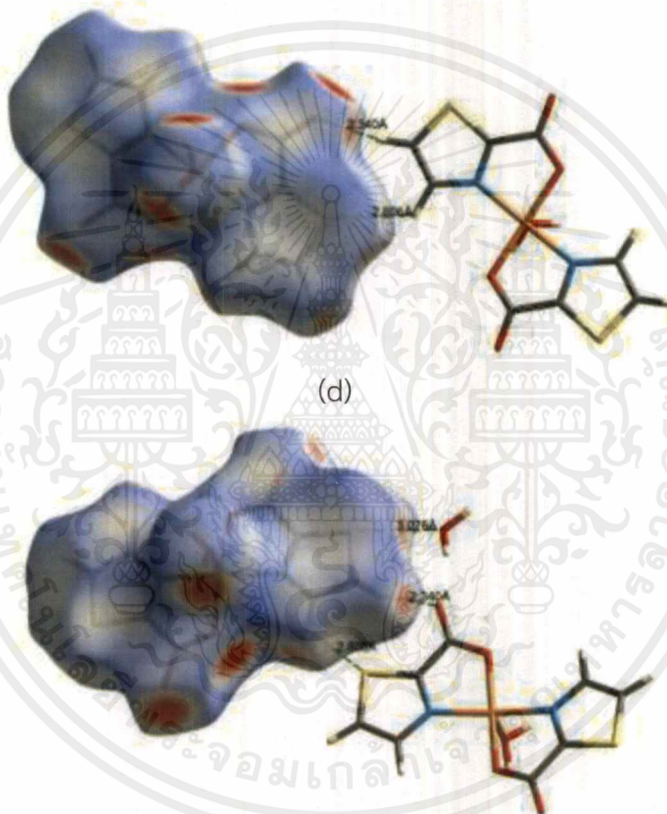
#### 4.3.2 การวิเคราะห์พื้นผิวแบบ Hirshfeld ของสารประกอบ $trans\text{-}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

Hirshfeld surface ของสารประกอบ 2 ถูกคำนวณเฉพาะส่วนที่เป็นโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ คือ  $trans\text{-}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  และแสดงในรูปที่ 4.21a-e โดยพันธะไฮโดรเจนแบบแข็งแรง  $\text{O}\cdots\text{O}$  จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงเข้มขนาดใหญ่บนพื้นผิว (รูปที่ 4.21a และ รูปที่ 4.21b) ส่วนพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน ได้แก่  $\text{C}\cdots\text{O}$  และ  $\text{C}\cdots\text{S}$  จะเห็นเป็นวงกลมสีแดงอ่อนและมีขนาดเล็ก ดังแสดงในรูปที่ 4.21c-e นอกจากนี้ยังพบอันตรกิริยาของ  $\text{S}\cdots\text{O}$  ( $\text{S}\cdots\text{O}$  interaction) อย่างชัดเจน เป็นวงกลมสีแดงจางๆ มีระยะห่างระหว่าง 2 อะตอมเท่ากับ 2.806 Å ดังแสดงในรูปที่ 4.21e





(c)



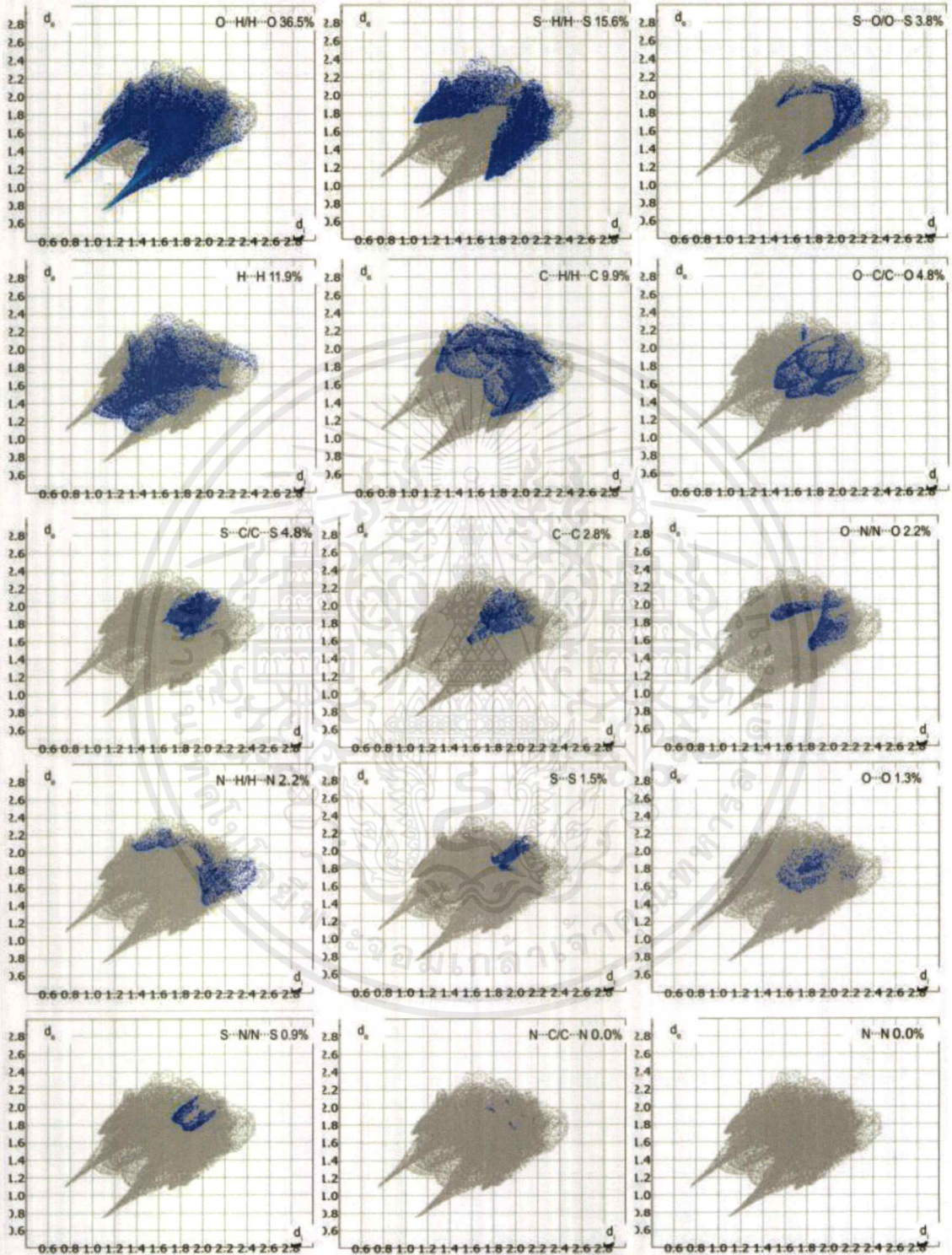
(e)

รูป 4.21 Hirshfeld surfaces ของทรานส์-ไอโซเมอร์แสดงอันตรกิริยา (a-e)  $O-H\cdots O$   $C-H\cdots O$  และ  $C-H\cdots S$  และ (e) อันตรกิริยา  $S\cdots O$

จากการวิเคราะห์ fingerprint plots ที่ได้จาก Hirshfeld surface ของทรานส์-ไอโซเมอร์ พบว่าอันตรกิริยาระหว่างอะตอมออกซิเจนและอะตอมไฮโดรเจน  $H\cdots O/O\cdots H$  เป็นอันตรกิริยาหลัก คิดเป็น 36.5% ของพื้นผิวทั้งหมด ถัดมาเป็นอันตรกิริยา  $S\cdots H/H\cdots S$  ที่คิดเป็น 15.6% ของพื้นผิว สำหรับอันตรกิริยา  $S\cdots O/O\cdots S$  พบเพียงแค่ 3.8% ของพื้นผิว ซึ่งน้อยกว่าที่พบใน Hirshfeld surface ของซิส-ไอโซเมอร์ นอกจากนี้ยังมีอันตรกิริยา  $H\cdots H$   $H\cdots C/C\cdots H$   $O\cdots C/C\cdots O$  ที่คิดเป็น 11.9% 9.9%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ 4.8% ตามลำดับ ส่วนอีก 17.5% ที่เหลือเป็นอันตรกิริยาชนิดอื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.22 แสดง fingerprint plots ของทรานส์-ไอโซเมอร์



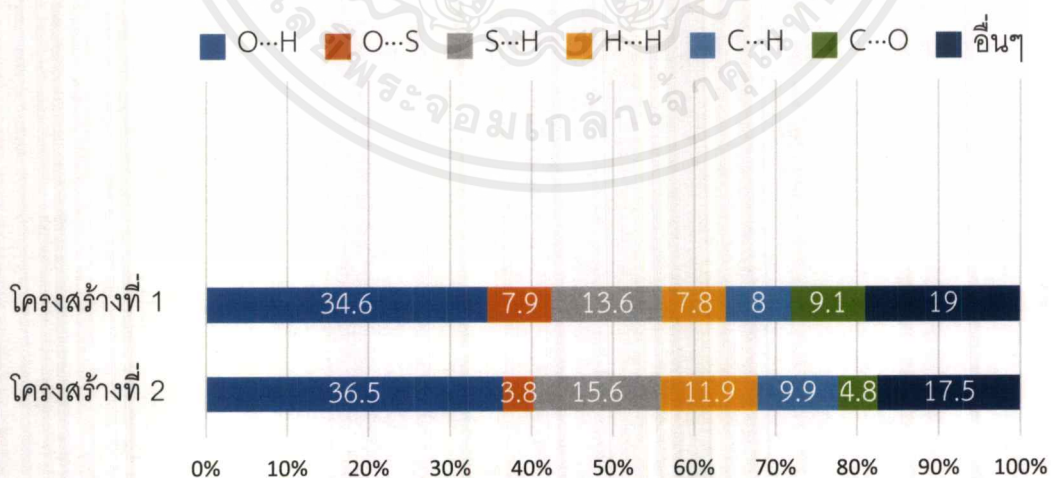
รูป 4.22 Fingerprint plots ของอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในทรานส์-ไอโซเมอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.3 การเปรียบเทียบอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่พบบน Hirshfeld surfaces ของสารประกอบเชิงซ้อน *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1) และ *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกรวมไปถึงการวิเคราะห์พันธะไฮโดรเจนโดยใช้ทฤษฎีกราฟของซิส-ไอโซเมอร์ (1) และทรานส์-ไอโซเมอร์ (2) พบว่าการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> ในโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ที่แตกต่างกัน ส่งผลทำให้เกิดรูปแบบเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแตกต่างกัน โดยในโครงสร้างผลึกของซิส-ไอโซเมอร์ (1) พบว่ามีพันธะไฮโดรเจน 2 ชนิด คือ O-H...O และ C-H...O ในขณะที่โครงสร้างผลึกของทรานส์-ไอโซเมอร์ (2) พบพันธะไฮโดรเจน 3 ชนิดคือ O-H...O C-H...O และ C-H...S จึงทำให้โครงสร้างผลึกของสารประกอบทั้งสองแตกต่างกัน และอาจอนุมานจากผลการวิเคราะห์ที่ได้ว่าอะตอมซัลเฟอร์ที่อยู่ในซิส-ไอโซเมอร์ (1) ไม่ได้มีส่วนร่วมในการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

แต่อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโดยใช้ Hirshfeld surfaces ทำให้ได้ข้อมูลเพิ่มเติมที่มีนัยสำคัญของสารประกอบทั้งสอง กล่าวคือ อันตรกิริยาของ H...O/O...H ที่พบบน Hirshfeld surfaces ของสารประกอบทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันมาก (34.6% และ 36.5% สำหรับ 1 และ 2 ตามลำดับ) และยังพบว่าอันตรกิริยาของ S...H ความจริงแล้วเกิดขึ้นทั้งในซิส-ไอโซเมอร์ (13.6%) และทรานส์-ไอโซเมอร์ (15.6%) ที่น่าสนใจก็คืออันตรกิริยา S...O ที่พบในซิส-ไอโซเมอร์ (7.9%) มากกว่าที่พบในทรานส์-ไอโซเมอร์ (3.8%) ซึ่งแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ผลการวิเคราะห์ Hirshfeld surfaces นี้ช่วยพิสูจน์ว่าอะตอมซัลเฟอร์ที่มีอยู่ในทั้งสองไอโซเมอร์นั้นมีส่วนร่วมอย่างสำคัญในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในโครงสร้างผลึก และอาจกล่าวได้ว่าการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> แบบซิส-คอนฟอร์มเมชันในโคออร์ดิเนชันสเฟียร์สนับสนุนให้เกิดอันตรกิริยา S...O มากกว่าการจัดเรียงตัวแบบทรานส์-คอนฟอร์มเมชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.23



รูป 4.23 การเปรียบเทียบอันตรกิริยาระหว่างอะตอมชนิดต่างๆ ในซิส-ไอโซเมอร์และทรานส์-ไอโซเมอร์

## บทที่ 5

# สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

การออกแบบและสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Cu}^{2+}$  และลิแกนด์กรดโทอะโซล-2-คาร์บอกซิลิก (2-Htza) ในสภาวะที่มีเบสและไม่มีเบส 4,4'-bipy ได้ผลึกเดี่ยวของสารประกอบชนิดใหม่ที่ยังไม่เคยมีการรายงานมาก่อน 2 ชนิด คือ *cis*- $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (1) และ *trans*- $[\text{Cu}(2\text{-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2) จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผลึกเดี่ยวพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้งหมดเป็นแบบมอนอเมอร์ (monomer) โดยสารประกอบเชิงซ้อน 1 ตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก โดยมีหมู่ปริภูมิคือ  $P\bar{1}$  มีจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 2 ไม่มีศูนย์กลางสมมาตรภายในโมเลกุล และมีหน่วยเซลล์พารามิเตอร์ดังนี้ a b และ c มีค่าเท่ากับ 7.3360(15) Å 7.3360(15) Å และ 9.9667(15) Å ตามลำดับ ในขณะที่ มุม  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  เท่ากับ 76.195(12)° 78.861(14)° และ 83.235(15)° ในขณะที่ สารประกอบเชิงซ้อน 2 ตกผลึกอยู่ในระบบผลึกมอนอคลินิก โดยมีหมู่ปริภูมิคือ  $P2_1/c$  มีจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์คือ 2 ไม่มีศูนย์กลางสมมาตรภายในโมเลกุล และมีหน่วยเซลล์พารามิเตอร์ ดังนี้ a = 6.9902(6) Å b = 10.2928(5) Å และ c = 16.4292(13) Å และมุมภายในหน่วยเซลล์  $\alpha = 90^\circ$   $\beta = 91.199(2)^\circ$  และ  $\gamma = 90^\circ$  โดยหน่วยเซลล์นี้มีปริมาตรเท่ากับ 1181.80(15) Å<sup>3</sup> โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองมีความคล้ายคลึงกันมาก กล่าวคืออะตอมกลางในโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ทั้งสองมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากันคือ 5 โดยอะตอมกลางเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> 2 โมเลกุลในระนาบเส้นศูนย์สูตรและน้ำ 1 โมเลกุลในตำแหน่งแนวแกน ทำให้รูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมแบบบิดเบี้ยว สิ่งที่แตกต่างกันในสองโครงสร้างนี้คือการจัดเรียงตัวของลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> ที่ในสารประกอบเชิงซ้อน 1 มีการจัดเรียงตัวอยู่ในด้านเดียวกันหรือซิส-คอนเฟอร์เมชัน ส่วนในสารประกอบเชิงซ้อน 2 มีการจัดเรียงตัวแบบตรงข้ามกันหรือทรานส์-คอนเฟอร์เมชัน จึงอาจจัดว่าโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองเป็นไอโซเมอร์เรขาคณิตกัน โดยสารประกอบเชิงซ้อน 1 คือซิส-ไอโซเมอร์ และสารประกอบเชิงซ้อน 2 คือทรานส์-ไอโซเมอร์ ด้านนอกโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ของทรานส์-ไอโซเมอร์มีน้ำผลึกอยู่ 1 โมเลกุล ในขณะที่ซิส-ไอโซเมอร์ไม่มีน้ำผลึกนี้

การจัดเรียงตัวของลิแกนด์ที่แตกต่างกันส่งผลทำให้เครือข่ายพันธะไฮโดรเจนในแต่ละไอโซเมอร์แตกต่างกัน โดยพบว่าในโครงสร้างผลึกของซิส-ไอโซเมอร์มีพันธะไฮโดรเจน 2 ชนิด คือ O-H...O และ C-H...O เปิดเป็นเครือข่ายที่มีลักษณะเป็นแบบแผ่น 2 มิติ แบบ uninoal 5-connected net ชนิด cem มีสัญลักษณ์ Schläfli คือ 3<sup>3</sup>.4<sup>4</sup>.5<sup>3</sup> ในขณะที่ทรานส์-ไอโซเมอร์มีพันธะไฮโดรเจนถึง 3 ชนิด ได้แก่ O-H...O C-H...O และ C-H...S และยังพบว่าน้ำผลึกที่อยู่ในโครงสร้างของทรานส์-ไอโซเมอร์มีส่วนร่วมในการเกิดอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล และมีบทบาทสำคัญในการช่วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นตัวเชื่อมแต่ละหน่วยของ  $trans\text{-}[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ให้มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบเครือข่าย พันธะไฮโดรเจน 3 มิติ เป็นแบบ uninodal 8-connected net ชนิด *eca* มีสัญลักษณ์ Schläfli คือ  $3^9\cdot 4^{12}\cdot 5^7$  นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ Hirshfeld surfaces และ fingerprints plots ยังช่วยให้สามารถเปรียบเทียบอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของแต่ละไอโซเมอร์ได้อีกด้วย โดยอันตรกิริยาหลักที่ช่วยทำให้ทั้งสองไอโซเมอร์มีความเสถียรในโครงสร้างผลึก ได้แก่ อันตรกิริยา  $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$  ที่คิดเป็น 34.6% และ 36.5% ของพื้นผิวทั้งหมดสำหรับ 1 และ 2 ตามลำดับ และยังพบว่าการจัดเรียงตัวแบบ ซิส-คอนฟอร์มเมชันเอื้อต่อการเกิดอันตรกิริยา  $\text{S}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{S}$  ในขณะที่การจัดเรียงตัวแบบทรานส์-คอนฟอร์มเมชันสนับสนุนการเกิด  $\text{S}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{S}$

ปัจจัยที่ทำให้เกิดไอโซเมอร์ซิมในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  นี้ยังไม่สามารถสรุปได้อย่างแน่ชัด แต่หากอนุมานโดยการพิจารณาจาก reaction conditions ที่ใช้และผลการทดลองที่ได้ อาจกล่าวได้ว่าความเป็นเบสของสารละลายที่ใช้ในการตกผลึกมีผลต่อการจัดเรียงตัวลิแกนด์ 2-tza<sup>-</sup> โดยถ้าตกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{2-tza})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ในสภาวะเบสจะได้ผลึกที่มีโครงสร้างเป็นซิส-ไอโซเมอร์ แต่ถ้าตกผลึกโดยไม่ใส่เบสจะสามารถเตรียมผลึกของทรานส์-ไอโซเมอร์ได้ ทั้งนี้กลไกที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้นยังไม่สามารถพิสูจน์ได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ผลการทดลองจากงานวิจัยนี้ยังไม่สามารถทำการสรุปได้อย่างแน่ชัดว่ากลไกการเกิดไอโซเมอร์ในสภาวะที่มีและไม่มีเบสเกิดขึ้นได้อย่างไร ซึ่งควรจะต้องทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อพิสูจน์และหากลไกเพื่ออธิบายต่อไป นอกจากนี้ควรจะมีการศึกษาต่อเกี่ยวกับเสถียรภาพทางความร้อนของไอโซเมอร์ทั้งสองเปรียบเทียบกัน และควรทำการศึกษาผลของน้ำผลึกของทรานส์-ไอโซเมอร์ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อนของโครงสร้างผลึกนี้ อาจทำโดยการให้ความร้อนแก่ผลึกเดี่ยวของทรานส์ไอโซเมอร์เพื่อไล่น้ำผลึกออกจากโครงสร้าง จากนั้นตรวจสอบว่าโครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบผง

เนื่องจากสถานการณ์การระบาดเกี่ยวกับการระบาดของไวรัสโควิด-19 (COVID-19) ทำให้ผู้วิจัยไม่สามารถทำการทดลองที่อาจเป็นประโยชน์ต่อไป เช่น การนำวัสดุโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบสมบัติในการเป็นตัวดูดซับโมเลกุลขนาดเล็ก (small molecule adsorption) หรือสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย-เชื้อรา เป็นต้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 88(605), 428-438.
- [2] Glazer, A. M. (2015). Divergent beam X-ray photography of crystals. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373(2039), 20140232-20140232.
- [3] Lusi, M. (2018). Engineering crystal properties through solid solutions. *Crystal Growth & Design*, 18(6), 3704-3712.
- [4] G. R. Desiraju, (1989). *Crystal engineering. The design of organic solids*, materials science monographs 54, Elsevier, Amsterdam.
- [5] Ginsburg, D. (1972). Gerhard M.J. Schmidt 1919-1971. *Israel Journal of Chemistry*, 10(2), 59-65
- [6] Pal, R. K., Rimoli, J., & Ruzzene, M. (2016). Effect of large deformation pre-loads on the wave properties of hexagonal lattices. *Smart Materials and Structures*, 25(5), 054010.
- [7] Hebeisen, P., Weiss, U., Alker, A., Kuhn, B., Müller, K., Wang, F., & Surya Prakash, G. K. (2018). Molecular structure and crystal packing of monofluoromethoxy arenes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2018(27-28), 3724-3734.
- [8] Braga, D., & Grepioni, F. (2003). Crystal engineering. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 65-90.
- [9] Schmidt, G. M. J. (1971). Photodimerization in the solid state. *Pure and Applied Chemistry*, 27(4), 647-678.
- [10] Nishio, M. (2004). CH/ $\pi$  hydrogen bonds in crystals. *CrystEngComm*, 6(27), 130.
- [11] Steiner, T. (2003). C-H...O hydrogen bonding in crystals. *Crystallography Reviews*, 9(2-3), 177-228.
- [12] Allen, F. H., Lommerse, J. P. M., Hoy, V. J., Howard, J. A. K. & Desiraju, G. R. (1996) The hydrogen-bond C-H donor and  $\pi$ -acceptor characteristics of three-membered rings. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 52, 734-745.

- [13] Seth, S., Savitha, G., Jhulki, S., & Moorthy, J. N. (2016). Diverse metal–organic materials (MOMs) based on 9,9'-bianthryldicarboxylic acid linker: luminescence properties and CO<sub>2</sub> capture. *Crystal Growth & Design*, 16(4), 2024-2032.
- [14] Yalcin, D., Drummond, C. J., & Greaves, T. L. (2019). Solvation properties of protic ionic liquids and molecular solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 114-128.
- [15] House, J. E., & House, K. A. (2016). Boron. *Descriptive Inorganic Chemistry*, 139-150.
- [16] Reijenga, J., van Hoof, A., van Loon, A., & Teunissen, B. (2013). Development of methods for the determination of pK<sub>a</sub> values. *Analytical Chemistry Insights*, 8, 53-71.
- [17] Sui, Y., Fu, W., Yang, H., Zeng, Y., Zhang, Y., Zhao, Q., ... Zou, G. (2010). Low temperature synthesis of Cu<sub>2</sub>O crystals: shape evolution and growth mechanism. *Crystal Growth & Design*, 10(1), 99-108.
- [18] Ali, I., Wani, W. A., & Saleem, K. (2013). Empirical formulae to molecular structures of metal complexes by molar conductance. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43(9), 1162-1170.
- [19] Russo Krauss, I., Ferraro, G., Pica, A., Márquez, J. A., Helliwell, J. R., & Merlino, A. (2017). Principles and methods used to grow and optimize crystals of protein–metalloprotein adducts, to determine metal binding sites and to assign metal ligands. *Metallomics*, 9(11), 1534-1547.
- [20] Brog, J.-P., Chanez, C.-L., Crochet, A., & Fromm, K. M. (2013). Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review. *RSC Advances*, 3(38), 16905
- [21] Zhang, J., Chen, G., Gong, X., (2016). Theoretical insight into the structure, energetic property and thermal stability of C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>H<sub>12</sub> cages. *Physical Chemistry & Biophysics*, 6: 228.
- [22] Pascu, M., Andruh, M., Müller, A., & Schmidtman, M. (2004). Binuclear coordination compounds as building-blocks in designing polynuclear complexes. *Polyhedron*, 23(4), 673-678.
- [23] Rios-Font, R., Sodupe, M., Rodríguez-Santiago, L., & Taylor, P. R. (2010). The role of exact exchange in the description of Cu<sup>2+</sup>–(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n= 1–6) complexes by means of DFT methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(40), 10857–10863.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [24] Miyake, H. (2014). Supramolecular Chirality in Dynamic Coordination Chemistry. *Symmetry*, 6(4), 880–895.
- [25] Dong, B., Peng, J., Gómez-García, C. J., Benmansour, S., Jia, H., & Hu, N. (2007). High-dimensional assembly depending on polyoxoanion templates, metal ion coordination geometries, and a flexible bis(imidazole) ligand. *Inorganic Chemistry*, 46(15), 5933–5941.
- [26] Ortiz, R. P., Yan, H., Facchetti, A., & Marks, T. (2010). Azine- and azole-functionalized oligo and polythiophene semiconductors for organic thin-film transistors. *Materials*, 3(3), 1533–1558.
- [27] Bhat, D.G. (1989). Chemical vapor deposition. Surface modification technologies, T.S. Sudarshan, ed. New York: Marcell Dekker.
- [28] Wolf, S .K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. (2012). CrystalExplorer (Version 3.1), University of Western Australia
- [29] Zhi-Yong Xiong, Z.-Y., Li, L., Zhao, X.-J., Chen, H.-M. (2013). Diaquabis(1H-imidazole-4-carboxylato- $\text{K}^2\text{N}^3, \text{O}^4$ )manganese(II), *Acta Crystallographica Section E*, E69, m172.
- [30] Chen, W.-S. (2012). Diaqua-bis-(1H-imidazole-4-carboxyl-ato- $\text{K}^2\text{N}^3, \text{O}$ )cobalt(II), *Acta Crystallographica Section E*, E68, m1246.
- [31] Artetxe, B., Felices, L. S., Pache, A., Reinoso, S., Gutiérrez-Zorrilla, J. M. (2014). “Diaqua-bis-(1H-imidazole-4-carboxyl-ato- $\text{K}^2\text{N}^3, \text{O}$ )cobalt(II), *Acta Crystallographica Section E*, E69, m94.
- [32] Zheng, S., Cai, S., Fan J., Zhang, W. (2011). Trans-Diaquabis(1H-imidazole-4-carboxylato- $\text{K}^2\text{N}^3, \text{O}^4$ )nickel(II), *Acta Crystallographica Section E*, E67, m865.
- [33] Shuai, W., Cai, S., Zheng, S. (2011). Diaquabis(1H-imidazole-4-carboxylato- $\text{K}^2\text{N}^3, \text{O}$ )zinc, *Acta Crystallographica Section E*, E67, m897.
- [34] Kondo, M., Shimizu, E., Horiba, T., Tanaka, H., Fuwa, Y., Nabari, K., Unoura, K., Naito, T., Maeda, K., Uchida, F. (2003). New Copper(II) Complexes Connected by  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  and  $\text{NH}\cdots\text{S}=\text{C}$  Intermolecular Hydrogen Bonds, *Chemical Letters*, No. 10, 944-945.
- [35] Rossin, A., Credico, B. Di, Giambastiani, G., Gonsalvi, L., Peruzzini, M., Reginato, G. (2011). Coordination Chemistry of Thiazole-Based Ligands: New Complexes

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Generating 3D Hydrogen-Bonded Architectures, *European Journal of Inorganic Chemistry*, No. 4, 539-548
- [36] Meundaeng, N., Rujiwatra, A., & Prior, T. J. (2016). Polymorphism in metal complexes of thiazole-4-carboxylic acid. *Transition Metal Chemistry*, 41(7), 783-793.
- [37] Meundaeng, N., Prior, T. J., & Rujiwatra, A. (2019). Crystal structures and Hirshfeld surface analysis of transition-metal complexes of 1,3-azolecarboxylic acids. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 75(9), 1319-1326
- [38] Sheldrick, G. M. (2015). *SHELXT- Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 71(1), 3-8.
- [39] Sheldrick, G. M., SHELXTL Version 2014/7, Website: <http://shelx.uni-ac.gwdg.org/SHELX/index.php>, 25 September 2019.
- [40] Ilia A. G., Notes on OLEX2 , Website: [http://xray.chem.wisc.edu/Resources/Manuals/Ilia\\_Guzei\\_notes\\_on\\_OLEX2.pdf](http://xray.chem.wisc.edu/Resources/Manuals/Ilia_Guzei_notes_on_OLEX2.pdf), 30 April 2020.
- [41] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [42] Grell, J., Bernstein, J., & Tinhofer, G. (1999). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns: some mathematical concepts, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 55(6), 1030-1043.
- [43] MacLeod, J. M., & Rosei, F. (2011). Directed assembly of nanostructures. *Comprehensive, Nanoscience and Technology*, 13-68.
- [44] Pakiari, A. H., & Eskandari, K. (2006). The chemical nature of very strong hydrogen bonds in some categories of compounds, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 759(1-3), 51-60.
- [45] Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V., Proserpio D.M. (2011). Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database. *CrystEngComm*, 3947-3958.



## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

ข้อมูลเพิ่มเติมจากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1) และ *trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2)

### โครงสร้างผลึกของสารประกอบ *cis*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1)

ชื่อตาม IUPAC: *cis*-aquabis(thiazole-2-carboxylato-κ<sup>2</sup>N,O)copper(II)

#### ข้อมูลผลึก (crystal data)

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	$V = 541.85 (12) \text{ \AA}^3$
$M_r = 337.81$	$Z = 2$
Triclinic, $P$	$F(000) = 338$
$a = 7.3082 (10) \text{ \AA}$	$D_x = 2.070 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 7.8156 (9) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 9.9768 (12) \text{ \AA}$	Cell parameters from 4872 reflections
$\alpha = 76.231 (10)^\circ$	$\mu = 2.41 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 79.047 (10)^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$\gamma = 83.273 (10)^\circ$	$0.30 \times 0.29 \times 0.14 \text{ mm}$

#### การเก็บข้อมูลผลึก (crystal data collection)

diffractometer	3016 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$\theta_{\max} = 29.2^\circ$ , $\theta_{\min} = 2.1^\circ$
monochromator	$h = -10 \text{ } 9$
4202 measured reflections	$k = -10 \text{ } 10$
4202 independent reflections	$l = -13 \text{ } 12$

#### การแก้ปัญหาโครงสร้างผลึก (crystal structure determination)

Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: mixed
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1165P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.171$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$S = 1.02$	$\Delta\rho_{\max} = 0.69 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$R[\sigma^2(F_o^2)] = 0.048$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1165P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4202 reflections	$\Delta\rho_{\min} = -0.71 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
172 parameters	Extinction correction: none
3 restraints	
Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: mixed

ตาราง ก.1 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก ( $\text{\AA}^2$ ) (Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters)

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.40530 (11)	0.65071 (9)	0.31572 (8)	0.0246 (2)
S1	0.8349 (2)	0.6866 (2)	-0.05608 (16)	0.0291 (4)
S2	0.1576 (2)	0.9619 (2)	0.62407 (16)	0.0280 (3)
O2	0.6702 (7)	0.3213 (6)	0.0807 (5)	0.0293 (10)
O3	0.2690 (7)	0.5174 (6)	0.4916 (5)	0.0303 (10)
N2	0.3281 (7)	0.8579 (6)	0.4078 (5)	0.0244 (10)
O5	0.1597 (6)	0.7002 (6)	0.1975 (5)	0.0299 (9)
N1	0.5986 (7)	0.7485 (6)	0.1533 (5)	0.0237 (10)
O4	0.0874 (6)	0.5611 (6)	0.6922 (5)	0.0298 (9)
O1	0.4894 (7)	0.4237 (6)	0.2575 (5)	0.0283 (9)
C6	0.2320 (8)	0.8003 (8)	0.5328 (6)	0.0243 (11)
C2	0.6726 (9)	0.6220 (8)	0.0881 (6)	0.0242 (11)
C5	0.1878 (9)	0.6120 (8)	0.5795 (6)	0.0253 (12)
C1	0.6071 (9)	0.4394 (8)	0.1441 (7)	0.0269 (12)
C8	0.2602 (8)	1.1158 (8)	0.4856 (7)	0.0273 (12)
H8	0.2574	1.2384	0.4830	0.033*
C4	0.8038 (9)	0.8957 (9)	-0.0289 (7)	0.0306 (13)
H4	0.8690	0.9924	-0.0867	0.037*
C7	0.3471 (9)	1.0357 (8)	0.3788 (7)	0.0266 (12)
H7	0.4138	1.0979	0.2933	0.032*
C3	0.6734 (9)	0.9059 (8)	0.0863 (7)	0.0280 (12)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

H3	0.6372	1.0124	0.1178	0.034*
H5A	0.196 (15)	0.700 (12)	0.118 (8)	0.07 (3)*
H5B	0.107 (14)	0.613 (11)	0.235 (9)	0.07 (3)*

ตาราง ก.2 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม ( $\text{\AA}^2$ ) (Atomic displacement parameters)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0284 (4)	0.0208 (4)	0.0235 (4)	-0.0042 (3)	0.0004 (3)	-0.0055 (3)
S1	0.0318 (8)	0.0270 (7)	0.0261 (7)	-0.0032 (6)	0.0014 (6)	-0.0055 (6)
S2	0.0309 (7)	0.0261 (7)	0.0279 (7)	-0.0022 (5)	-0.0032 (5)	-0.0092 (6)
O2	0.037 (2)	0.022 (2)	0.028 (2)	-0.0016 (18)	-0.0010 (18)	-0.0098 (18)
O3	0.039 (2)	0.024 (2)	0.026 (2)	-0.0069 (18)	0.0026 (18)	-0.0055 (17)
N2	0.026 (2)	0.021 (2)	0.025 (2)	-0.0035 (17)	-0.0022 (19)	-0.0051 (19)
O5	0.031 (2)	0.030 (2)	0.028 (2)	-0.0086 (18)	-0.0033 (18)	-0.0037 (18)
N1	0.027 (2)	0.021 (2)	0.023 (2)	-0.0007 (18)	-0.0030 (18)	-0.0056 (18)
O4	0.035 (2)	0.029 (2)	0.025 (2)	-0.0102 (17)	0.0002 (17)	-0.0068 (17)
O1	0.032 (2)	0.022 (2)	0.030 (2)	-0.0054 (16)	-0.0006 (18)	-0.0051 (17)
C6	0.023 (3)	0.025 (3)	0.027 (3)	-0.001 (2)	-0.005 (2)	-0.008 (2)
O2	0.037 (2)	0.022 (2)	0.028 (2)	-0.0016 (18)	-0.0010 (18)	-0.0098 (18)
O3	0.039 (2)	0.024 (2)	0.026 (2)	-0.0069 (18)	0.0026 (18)	-0.0055 (17)
N2	0.026 (2)	0.021 (2)	0.025 (2)	-0.0035 (17)	-0.0022 (19)	-0.0051 (19)
C2	0.030 (3)	0.023 (3)	0.019 (3)	-0.005 (2)	-0.005 (2)	-0.002 (2)
C5	0.031 (3)	0.024 (3)	0.022 (3)	-0.005 (2)	-0.003 (2)	-0.006 (2)
C1	0.030 (3)	0.025 (3)	0.025 (3)	0.000 (2)	-0.006 (2)	-0.003 (2)
C8	0.028 (3)	0.022 (3)	0.031 (3)	-0.002 (2)	-0.005 (2)	-0.005 (2)
C4	0.033 (3)	0.026 (3)	0.030 (3)	-0.007 (2)	-0.003 (2)	-0.001 (2)
C7	0.030 (3)	0.021 (3)	0.029 (3)	-0.001 (2)	-0.005 (2)	-0.006 (2)
C3	0.028 (3)	0.023 (3)	0.031 (3)	-0.003 (2)	-0.001 (2)	-0.005 (2)
C2	0.030 (3)	0.023 (3)	0.019 (3)	-0.005 (2)	-0.005 (2)	-0.002 (2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ก.3 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (Å, °) (Geometric parameters)

Cu1—O3	1.966 (4)	O5—H5B	0.80 (7)
Cu1—O1	1.991 (4)	N1—C2	1.320 (8)
Cu1—N1	2.000 (5)	N1—C3	1.374 (7)
Cu1—N2	2.020 (5)	O4—C5	1.227 (7)
Cu1—O5	2.277 (5)	O1—C1	1.274 (7)
S1—C2	1.696 (6)	C6—C5	1.488 (9)
S1—C4	1.702 (7)	C2—C1	1.502 (9)
S2—C6	1.708 (6)	C8—C7	1.378 (8)
S2—C8	1.715 (6)	C8—H8	0.9500
O2—C1	1.237 (7)	C4—C3	1.359 (8)
O3—C5	1.295 (8)	C4—H4	0.9500
N2—C6	1.314 (8)	C7—H7	0.9500
N2—C7	1.368 (8)	C3—H3	0.9500
O5—H5A	0.79 (7)		
O3—Cu1—O1	89.01 (18)	N2—C6—S2	113.7 (5)
O3—Cu1—N1	165.7 (2)	C5—C6—S2	126.1 (4)
O1—Cu1—N1	83.53 (19)	N1—C2—C1	119.0 (5)
O3—Cu1—N2	83.46 (19)	N1—C2—S1	114.8 (5)
O1—Cu1—N2	170.1 (2)	C1—C2—S1	126.2 (4)
N1—Cu1—N2	102.4 (2)	O4—C5—O3	127.0 (6)
O3—Cu1—O5	95.5 (2)	O4—C5—C6	120.1 (5)
O1—Cu1—O5	92.51 (19)	O3—C5—C6	112.8 (5)
N1—Cu1—O5	96.98 (19)	O2—C1—O1	126.6 (6)
N2—Cu1—O5	94.59 (19)	O2—C1—C2	119.5 (6)
C2—S1—C4	89.5 (3)	O1—C1—C2	113.9 (5)
C6—S2—C8	90.1 (3)	C7—C8—S2	110.1 (5)
C5—O3—Cu1	114.9 (4)	C7—C8—H8	125.0
C6—N2—C7	112.6 (5)	S2—C8—H8	125.0
C6—N2—Cu1	108.4 (4)	C3—C4—S1	110.9 (5)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

C7—N2—Cu1	139.1 (4)	C3—C4—H4	124.5
Cu1—O5—H5A	110 (8)	S1—C4—H4	124.5
Cu1—O5—H5B	100 (8)	N2—C7—C8	113.5 (6)
H5A—O5—H5B	109 (5)	N2—C7—H7	123.2
C2—N1—C3	110.7 (5)	C8—C7—H7	123.2
C2—N1—Cu1	109.2 (4)	C4—C3—N1	114.0 (5)
C3—N1—Cu1	140.0 (4)	C4—C3—H3	123.0
C1—O1—Cu1	114.0 (4)	N1—C3—H3	123.0
N2—C6—C5	120.2 (5)		
C7—N2—C6—C5	176.5 (5)	N2—C6—C5—O3	6.6 (9)
Cu1—N2—C6—C5	-3.8 (7)	S2—C6—C5—O3	-177.4 (5)
C7—N2—C6—S2	0.0 (7)	Cu1—O1—C1—	-174.4 (6)
		O2	
Cu1—N2—C6—S2	179.8 (3)	Cu1—O1—C1—	6.5 (7)
		C2	
C8—S2—C6—N2	0.5 (5)	N1—C2—C1—O2	177.2 (6)
C8—S2—C6—C5	-175.8 (6)	S1—C2—C1—O2	-1.9 (9)
C3—N1—C2—C1	-179.1 (6)	N1—C2—C1—O1	-3.7 (9)
Cu1—N1—C2—C1	-1.1 (7)	S1—C2—C1—O1	177.2 (5)
C3—N1—C2—S1	0.0 (7)	C6—S2—C8—C7	-0.8 (5)
Cu1—N1—C2—S1	178.1 (3)	C2—S1—C4—C3	-0.2 (6)
C4—S1—C2—N1	0.1 (5)	C6—N2—C7—C8	-0.7 (8)
C4—S1—C2—C1	179.2 (6)	Cu1—N2—C7—	179.7 (5)
		C8	
Cu1—O3—C5—O4	176.0 (6)	S2—C8—C7—N2	1.0 (7)
Cu1—O3—C5—C6	-5.7 (7)	S1—C4—C3—N1	0.2 (8)
N2—C6—C5—O4	-175.0 (6)	C2—N1—C3—C4	-0.2 (8)
S2—C6—C5—O4	1.0 (9)	Cu1—N1—C3—	-177.3 (5)
		C4	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ก.4 รูปทรงเรขาคณิตของพันธะไฮโดรเจน (*Hydrogen-bond geometry* (Å, °))

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C8—H8...O3 <sup>i</sup>	0.95	2.21	3.162 (8)	175
C4—H4...O5 <sup>ii</sup>	0.95	2.40	3.220 (8)	145
C7—H7...O1 <sup>i</sup>	0.95	2.60	3.202 (8)	122
C3—H3...O2 <sup>i</sup>	0.95	2.39	3.231 (7)	148
O5—H5A...O2 <sup>iii</sup>	0.79 (7)	2.07 (7)	2.852 (6)	171 (11)
O5—H5B...O4 <sup>iv</sup>	0.80 (7)	1.99 (8)	2.771 (6)	163 (11)

Symmetry codes: (i) x, y+1, z; (ii) -x+1, -y+2, -z; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) -x, -y+1, -z+1.

### โครงสร้างผลึกของสารประกอบ *Trans*-[Cu(2-tza)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (2)

ชื่อตาม IUPAC: *Trans*-Aquadis(thiazole-2-carboxylato-κ<sup>2</sup>N,O)copper(II)

#### ข้อมูลผลึก (*crystal data*)

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Z = 4

M<sub>r</sub> = 355.82

F(000) = 716

Monoclinic, P2<sub>1</sub>/c

D<sub>x</sub> = 2.000 Mg m<sup>-3</sup>

Hall symbol: ?

Mo K<sub>α</sub> radiation, λ = 0.71073 Å

a = 6.9902 (6) Å

Cell parameters from reflections

b = 10.2928 (5) Å

μ = 2.23 mm<sup>-1</sup>

c = 16.4292 (13) Å

T = 150 K

β = 91.199 (7)°

0.30 × 0.25 × 0.18 mm

V = 1181.80 (15) Å<sup>3</sup>

#### การเก็บข้อมูลผลึก (*crystal data collection*)

diffractometer

R<sub>int</sub> = 0.035

Radiation source: fine-focus sealed tube

θ<sub>max</sub> = 29.2°, θ<sub>min</sub> = 2.3°

monochromator

h = -9 9

9381 measured reflections

k = -14 12

3183 independent reflections

l = -18 22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2592 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

การแก้ปัญหาโครงสร้างผลึก (crystal structure determination)

Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: mixed
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.022$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0359P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.056$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
$S = 0.92$	$\Delta\rho_{\max} = 0.54 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3183 reflections	$\Delta\rho_{\min} = -0.56 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
189 parameters	Extinction correction: none
6 restraints	

ตาราง ก.5 พิกัดอะตอมและพารามิเตอร์ไอโซโทรปิก ( $\text{\AA}^2$ ) (Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cu1	0.73269 (2)	0.69760 (2)	0.49588 (2)	0.01272 (6)
S2	0.53845 (5)	0.83052 (4)	0.73038 (2)	0.01562 (9)
S1	1.02693 (5)	0.56019 (4)	0.28252 (2)	0.01576 (9)
O1	0.75949 (14)	0.50407 (11)	0.48871 (7)	0.0154 (2)
O3	0.73956 (15)	0.88885 (11)	0.51067 (7)	0.0175 (2)
O5	0.43785 (16)	0.69912 (12)	0.42924 (8)	0.0178 (2)
O4	0.67522 (16)	1.04208 (12)	0.60357 (8)	0.0189 (2)
O2	0.89773 (17)	0.35188 (12)	0.41140 (8)	0.0205 (2)
N1	0.88253 (17)	0.69436 (13)	0.39568 (8)	0.0135 (3)
N2	0.62976 (17)	0.70014 (13)	0.60630 (8)	0.0131 (3)
C1	0.8545 (2)	0.46468 (15)	0.42737 (10)	0.0143 (3)
C5	0.6838 (2)	0.92905 (15)	0.57985 (10)	0.0144 (3)
C6	0.62299 (19)	0.81973 (16)	0.63422 (10)	0.0127 (3)
C2	0.9159 (2)	0.57337 (15)	0.37328 (10)	0.0132 (3)
C8	0.5662 (2)	0.61142 (16)	0.66202 (10)	0.0149 (3)
H8	0.5607	0.5207	0.6517	0.018*

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

C7	0.5116 (2)	0.66577 (16)	0.73353 (11)	0.0166 (3)
H7	0.4652	0.6186	0.7787	0.020*
C4	0.9478 (2)	0.78211 (15)	0.34009 (10)	0.0155 (3)
H4	0.9372	0.8735	0.3468	0.019*
C3	1.0297 (2)	0.72595 (16)	0.27396 (10)	0.0168 (3)
H3	1.0811	0.7724	0.2295	0.020*
O6	0.8285 (2)	1.08202 (14)	0.39251 (9)	0.0268 (3)
H5A	0.402 (3)	0.7695 (18)	0.4281 (16)	0.034 (7)*
H6A	0.798 (3)	1.040 (2)	0.4290 (13)	0.033 (7)*
H6B	0.850 (4)	1.149 (2)	0.4070 (17)	0.051 (9)*
H5B	0.370 (3)	0.656 (2)	0.4520 (16)	0.040 (7)*

ตาราง ก.6 พารามิเตอร์ของการกระจัดของอะตอม ( $\text{\AA}^2$ ) (Atomic displacement parameters)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0.01887 (9)	0.00981 (9)	0.00967 (10)	-0.00076 (7)	0.00506 (6)	-0.00034 (7)
S2	0.02141 (17)	0.01392 (19)	0.01175 (19)	0.00124 (13)	0.00545 (14)	-0.00117 (15)
S1	0.02031 (17)	0.01393 (19)	0.01329 (19)	0.00228 (13)	0.00627 (13)	-0.00061 (15)
O1	0.0210 (5)	0.0125 (5)	0.0129 (6)	-0.0006 (4)	0.0053 (4)	0.0009 (4)
O3	0.0268 (6)	0.0122 (5)	0.0136 (6)	-0.0016 (4)	0.0067 (4)	0.0007 (5)
O5	0.0198 (5)	0.0141 (6)	0.0197 (6)	-0.0004 (5)	0.0035 (4)	0.0028 (5)
O4	0.0274 (5)	0.0113 (5)	0.0184 (6)	0.0002 (4)	0.0057 (4)	-0.0005 (5)
O2	0.0293 (6)	0.0121 (5)	0.0202 (6)	0.0012 (5)	0.0053 (5)	-0.0007 (5)
N1	0.0165 (5)	0.0115 (6)	0.0125 (7)	-0.0010 (5)	0.0030 (5)	0.0011 (5)
N2	0.0160 (5)	0.0118 (6)	0.0117 (6)	0.0010 (5)	0.0024 (5)	0.0015 (5)
C1	0.0158 (6)	0.0130 (7)	0.0142 (8)	-0.0009 (5)	0.0002 (5)	0.0012 (6)
C5	0.0146 (6)	0.0140 (7)	0.0145 (8)	0.0002 (5)	0.0018 (5)	0.0004 (6)
C6	0.0144 (6)	0.0136 (7)	0.0101 (7)	0.0012 (5)	0.0018 (5)	0.0003 (6)
C2	0.0157 (6)	0.0128 (7)	0.0111 (7)	0.0009 (5)	0.0020 (5)	-0.0008 (6)
C8	0.0179 (6)	0.0135 (7)	0.0134 (8)	-0.0002 (5)	0.0020 (5)	0.0024 (6)
C7	0.0198 (6)	0.0145 (8)	0.0156 (8)	-0.0008 (6)	0.0028 (6)	0.0035 (6)
C4	0.0199 (6)	0.0116 (7)	0.0150 (8)	-0.0013 (5)	0.0036 (6)	0.0028 (6)
C3	0.0190 (7)	0.0140 (8)	0.0176 (8)	-0.0018 (5)	0.0049 (6)	0.0013 (6)
O6	0.0452 (8)	0.0159 (7)	0.0194 (7)	-0.0035 (6)	0.0044 (6)	0.0016 (6)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ก.7 พารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (Å, °) (Geometric parameters)

Cu1—N2	1.9657 (13)	N1—C2	1.321 (2)
Cu1—N1	1.9699 (13)	N1—C4	1.370 (2)
Cu1—O3	1.9840 (12)	N2—C6	1.315 (2)
Cu1—O1	2.0044 (12)	N2—C8	1.374 (2)
Cu1—O5	2.3135 (12)	C1—C2	1.497 (2)
S2—C6	1.7019 (16)	C5—C6	1.503 (2)
S2—C7	1.7069 (17)	C8—C7	1.363 (2)
S1—C2	1.7005 (16)	C8—H8	0.9500
S1—C3	1.7121 (17)	C7—H7	0.9500
O1—C1	1.2840 (19)	C4—C3	1.367 (2)
O3—C5	1.278 (2)	C4—H4	0.9500
O5—H5A	0.766 (18)	C3—H3	0.9500
O5—H5B	0.754 (18)	O6—H6A	0.775 (19)
O4—C5	1.229 (2)	O6—H6B	0.75 (2)
O2—C1	1.229 (2)		
N2—Cu1—N1	169.35 (5)	O2—C1—C2	120.26 (14)
N2—Cu1—O3	83.23 (5)	O1—C1—C2	112.92 (14)
N1—Cu1—O3	96.15 (5)	O4—C5—O3	127.32 (15)
N2—Cu1—O1	95.97 (5)	O4—C5—C6	120.26 (15)
N1—Cu1—O1	83.23 (5)	O3—C5—C6	112.42 (14)
O3—Cu1—O1	172.40 (5)	N2—C6—C5	118.73 (14)
N2—Cu1—O5	95.57 (5)	N2—C6—S2	113.62 (12)
N1—Cu1—O5	95.08 (5)	C5—C6—S2	127.64 (12)
O3—Cu1—O5	94.03 (5)	N1—C2—C1	118.97 (14)
O1—Cu1—O5	93.57 (5)	N1—C2—S1	113.96 (12)
C6—S2—C7	90.23 (8)	C1—C2—S1	127.06 (12)
C2—S1—C3	89.93 (8)	C7—C8—N2	113.70 (14)
C1—O1—Cu1	114.23 (10)	C7—C8—H8	123.1
C5—O3—Cu1	115.02 (10)	N2—C8—H8	123.1
Cu1—O5—H5A	107.6 (18)	C8—C7—S2	110.40 (12)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cu1—O5—H5B	109 (2)	C8—C7—H7	124.8
H5A—O5—H5B	111 (2)	S2—C7—H7	124.8
C2—N1—C4	111.88 (13)	C3—C4—N1	113.71 (15)
C2—N1—Cu1	110.43 (10)	C3—C4—H4	123.1
C4—N1—Cu1	137.44 (11)	N1—C4—H4	123.1
C6—N2—C8	112.05 (13)	C4—C3—S1	110.51 (12)
C6—N2—Cu1	110.55 (10)	C4—C3—H3	124.7
C8—N2—Cu1	137.40 (11)	S1—C3—H3	124.7
O2—C1—O1	126.81 (15)	H6A—O6—H6B	109 (2)
Cu1—O1—C1—O2	176.60 (13)	C4—N1—C2—S1	-0.61 (17)
Cu1—O1—C1—C2	-2.52 (16)	Cu1—N1—C2—S1	174.67 (7)
Cu1—O3—C5—O4	179.87 (13)	O2—C1—C2—N1	-173.98 (14)
Cu1—O3—C5—C6	-0.67 (15)	O1—C1—C2—N1	5.2 (2)
C8—N2—C6—C5	-178.68 (12)	O2—C1—C2—S1	6.4 (2)
Cu1—N2—C6—C5	2.17 (16)	O1—C1—C2—S1	-174.40 (11)
C8—N2—C6—S2	0.03 (16)	C3—S1—C2—N1	0.18 (12)
Cu1—N2—C6—S2	-179.13 (6)	C3—S1—C2—C1	179.80 (14)
O4—C5—C6—N2	178.45 (13)	C6—N2—C8—C7	-0.39 (19)
O3—C5—C6—N2	-1.1 (2)	Cu1—N2—C8—C7	178.45 (11)
O4—C5—C6—S2	-0.1 (2)	N2—C8—C7—S2	0.56 (17)
O3—C5—C6—S2	-179.56 (11)	C6—S2—C7—C8	-0.44 (12)
C7—S2—C6—N2	0.24 (12)	C2—N1—C4—C3	0.85 (19)
C7—S2—C6—C5	178.81 (14)	Cu1—N1—C4—C3	-172.60 (12)
C4—N1—C2—C1	179.74 (13)	N1—C4—C3—S1	-0.70 (18)
Cu1—N1—C2—C1	-4.99 (17)	C2—S1—C3—C4	0.30 (12)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ก.8 รูปทรงเรขาคณิตของพันธะไฮโดรเจน (*Hydrogen-bond geometry* ( $\text{\AA}$ ,  $^{\circ}$ ))

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C8—H8...S2i	0.95	2.85	3.4747 (16)	124
C8—H8...O5ii	0.95	2.62	3.530 (2)	160
C7—H7...S2i	0.95	2.97	3.5199 (17)	118
C7—H7...O4i	0.95	2.32	3.261 (2)	169
C4—H4...S1iii	0.95	2.88	3.5065 (16)	125
C4—H4...O6	0.95	2.40	3.316 (2)	161
C3—H3...O2iii	0.95	2.46	3.358 (2)	157
O5—H5A...O4iv	0.77 (2)	2.08 (2)	2.8273 (17)	166 (3)
O6—H6A...O3	0.78 (2)	2.10 (2)	2.8563 (18)	166 (2)
O6—H6B...O2v	0.75 (2)	2.11 (2)	2.8354 (19)	163 (3)
O5—H5B...O1ii	0.75 (2)	2.13 (2)	2.8586 (17)	164 (2)

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (v)  $x, y+1, z$ .