สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์กับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน และไธโออะเซทาไมด์

Copper(I) Iodide Complex with 1,10-Phenanthroline and Thioacetamide

สรายุทธิ์ สวัสดิ์วงค์[1*], วรรณิศา เพ็ชรชีก[2], เชวง ภควัตชัย[3], วีณา เอมเอก ทัพไชย[4] และเสาวนิต ทรายทอง[5]

Sarayudhi Sawatwong, Wannisa Petsek, Chaveng Pakawatchai, Weena A. Tapachai and Saowanit Saitong

[1]นักศึกษาปริญญาโท สาขาเคมีเชิงฟิสิกส์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ [2]นักศึกษาปริญญาตรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ [3]ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาเคมีเชิงฟิสิกส์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ [4]อาจารย์ สาขาเคมีอนินทรีย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ [5]อาจารย์ สาขาเคมีเชิงฟิสิกส์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Abstract

A new copper(I) complex, [ICu(phen)(TAA)] (1), was synthesized by reaction of copper(I) iodide with 1,10-phenanthroline (phen) and thioacetamide (TAA) in suitable solvent and characterized by single crystal X-ray diffraction. Complex (1) crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$ with cell parameters a = 7.6865(6), b = 8.9361(7), c = 12.6002(9) Å, α = 83.4910(10), β = 75.9800(10), γ = 67.4710(10)° and Z = 2. The copper(I) atom is four coordinated with two nitrogen atoms from one 1,10-phenanthroline ligand, one sulfur atom from one thioacetamide ligand and one iodide atom forming a distorted tetrahedral geometry.

Keywords: *copper complex, 1,10-phenanthroline, thioacetamide*

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) ตัวใหม่ คือ [ICu(phen)(TAA)] เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง คอปเปอร์ (I) ไอโอไดด์กับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน (phen) และไธโออะเซทาไมด์ (TAA) จากการศึกษาโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ มีเซลล์พารามิเตอร์ คือ a = 7.6865(6), b = 8.9361(7), c = 12.6002(9) Å, α = 83.4910(10), β = 75.9800(10), γ = 67.4710(10)° และ Z = 2 อะตอมคอปเปอร์ (I) ในสารประกอบเชิงซ้อนมีรูปร่างโมเลกุลแบบทรงสี่หน้าบิดเบี้ยว ซึ่งเกิดจากการโคออดิเนตกับไนโตรเจนสองอะตอมจากลิแกนด์ 1,10-ฟีแนนโทรลีน หนึ่งโมเลกุล ซัลเฟอร์หนึ่งอะตอมจากลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์หนึ่งโมเลกุล และไอโอไดด์หนึ่งอะตอม

คำสำคัญ : *สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์, 1,10-ฟีแนนโทรลีน, ไธโออะเซทาไมด์*

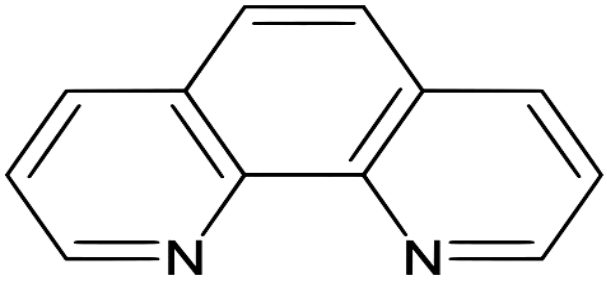
บทนำ

คอปเปอร์เป็นส่วนประกอบสำคัญในโปรตีนหลายชนิดทั้งในพืชและสัตว์โดยเฉพาะ haemocyanin ซึ่งเป็นโปรตีนที่ทำหน้าที่ลำเลียงออกซิเจนในสัตว์พวก molluscs และ arthropods หรือสัตว์ที่มีเลือดสีน้ำเงิน พบว่าจะมี 2 form คือ Oxyhemocyanin โดยคอปเปอร์จะมีเลขออกซิเดชันเป็น +2 และ Deoxyhemocyanin โดยคอปเปอร์จะมีเลขออกซิเดชันเป็น +1 (ลม้าย สิงหโกมล , 2543)

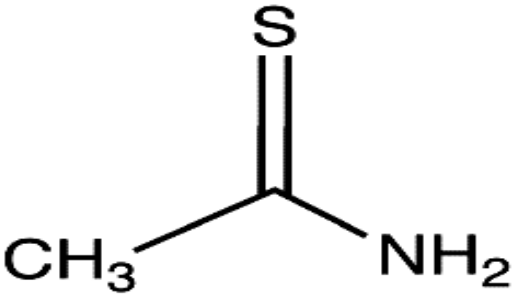
คอปเปอร์(I) จัดเป็น soft acceptor จึงเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับพวก soft donor ligand ได้ดี โดยเฉพาะลิแกนด์ไธโอยูเรียและซับสติติวเตดไธโอยูเรีย เช่น ไธโออะเซทาไมด์ (TAA) เป็นลิแกนด์ที่น่าสนใจ เนื่องจากมีอะตอมของไนโตรเจน (N) และซัลเฟอร์ (S) ซึ่งทั้งไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ต่างก็เป็นอะตอมที่เป็นส่วนประกอบของโปรตีนหลายชนิดในสิ่งมีชีวิตที่สามารถเกิดพันธะกับโลหะคอปเปอร์ได้ (ลม้าย สิงหโกมล , 2543) ส่วนลิแกนด์ฟีแนนโทรลีน (phen) ก็มีอะตอมไนโตรเจน (N) เป็นอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะกับคอปเปอร์(I) ได้เช่นกัน

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการสังเคราะห์ ศึกษาโครงสร้าง และศึกษาลักษณะทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I) ไอโอไดด์กับลิแกนด์ 1,10-ฟีแนนโทรลีน (phen) และลิแกนด์ไธโออะเซทาไมด์ (TAA) ในลักษณะลิแกนด์ผสม (mixed ligands)

โครงสร้างของลิแกนด์ 1,10-phenanthroline (phen) และลิแกนด์ thioacetamide (TAA) ดังแสดงในรูปที่ 1 และ 2 ตามลำดับ



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างของ 1,10-phenanthroline (phen)



รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างของ thioacetamide (TAA)

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ copper(I) iodide กับลิแกนด์ 1,10-phenanthroline (phen) และลิแกนด์ thioacetamide (TAA) โดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน

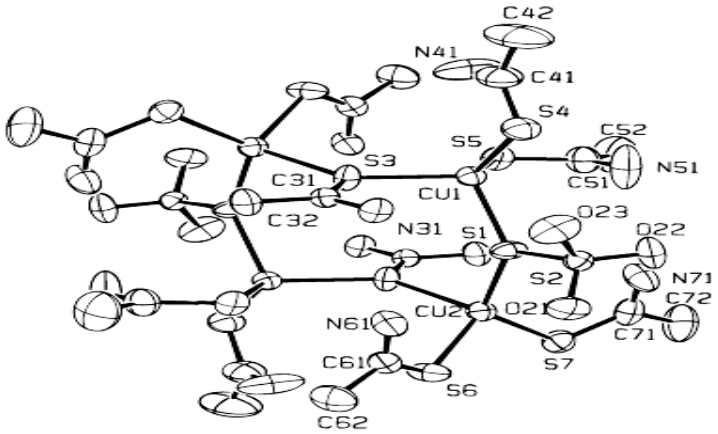
2. ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและคุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้

3. ศึกษาโครงสร้างโดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (infrared spectroscopy) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffraction) เพื่อวิเคราะห์หาโครงสร้างของโมเลกุลและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์

แนวคิด ทฤษฎี กรอบแนวคิด

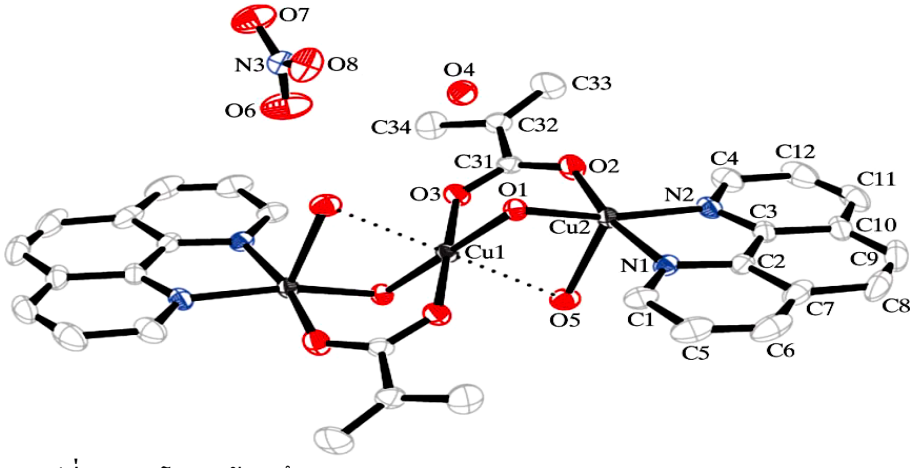
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Stocker และ Troester (1996) ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(I) ไซยาไนด์ (CuCN) กับลิแกนด์ไธโอออะเซทาไมด์ (ta) ได้สารประกอบเชิงซ้อน 2 ตัวคือ $Cu_4(S_2O_3)(ta)_{10}{\cdot}ta$ (1) และ$Cu(CN)(ta)$ (2) โดยสารประกอบเชิงซ้อน (1) ตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ มีเซลล์พารามิเตอร์คือ a = 10.139(3), b = 12.230(4), c = 12.665(4) Å, α = 85.20(2), β = 67.32(2), γ = 68.47(2)° และ Z = 2 มีโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนดังแสดงในรูปที่ 3



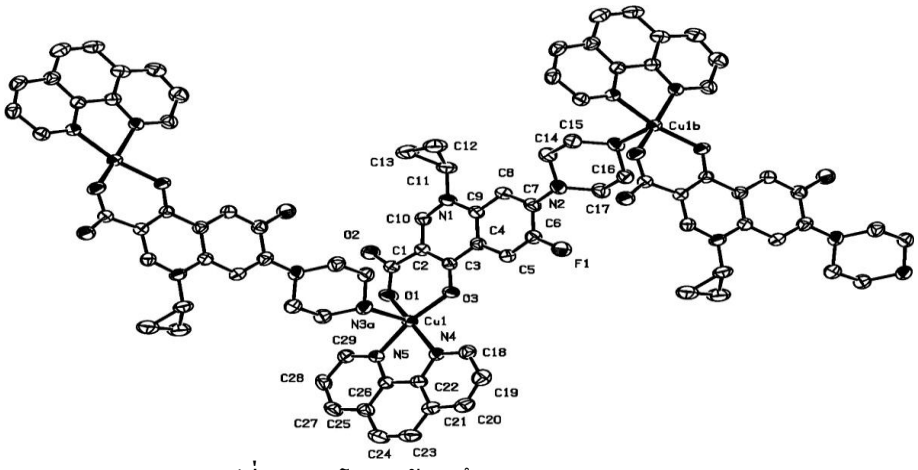
รูปที่ 3 แสดงโครงสร้างผลึกของ $Cu_4(S_2O_3)_2(ta)_{10}{\cdot}ta$

Chen et *al*. (2008) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ $Cu(NO_3)_2$ กับ $Dy(C_4H_5O_2)_3(H_2O)_6$ และ 1,10-phenanthroline ซึ่งพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ มีเซลล์พารามิเตอร์ คือ a =7.3779(5), b = 11.1570(9), c = 12.5830(9) Å, α = 71.081(2), β = 81.596(2), γ = 70.529(2)º และ Z = 1 มีโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างผลึกของ $[Cu_3(C_4H_5O_2)_2(OH)_2(C_{12}H_8N_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2{\cdot}2H_2O$

Hernandez et *al.* (2009) ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของ $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ กับ sodium ciprofloxacinate (Hcip) และ 1,10-phenanthroline (phen) ซึ่งพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบมอนอคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/c$ มีเซลล์พารามิเตอร์ คือ a = 8.9330(2), b = 18.2790(4), c = 19.9570(4) Å, β = 81.596(2) º และ Z = 1 มีโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 แสดงโครงสร้างผลึกของ $[Cu(cip)(phen)]^+$

ผลการทดลอง

การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของ copper(I) iodide กับลิแกนด์ 1,10-phenanthroline (phen) และลิแกนด์ thioacetamide (TAA) เริ่มต้นจากการนำลิแกนด์ thioacetamide ละลายในตัวทำละลาย แล้วเติม copper(I) iodide รีฟลักซ์จนละลายหมด หลังจากนั้นเติม 1,10-phenanthroline แล้วทำการรีฟลักซ์ต่อจนถึงระยะเวลาที่ได้กำหนดไว้ ทำการปรับปรุงสภาวะให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยเริ่มต้นจากการปรับอัตราส่วนโมลของสารเคมีที่ทำปฏิกิริยากัน ตัวทำละลายที่ใช้ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ (reflux) จนกระทั่งได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยวที่สามารถนำมาศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวได้

สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน [ICu(phen)(TAA)] คือ

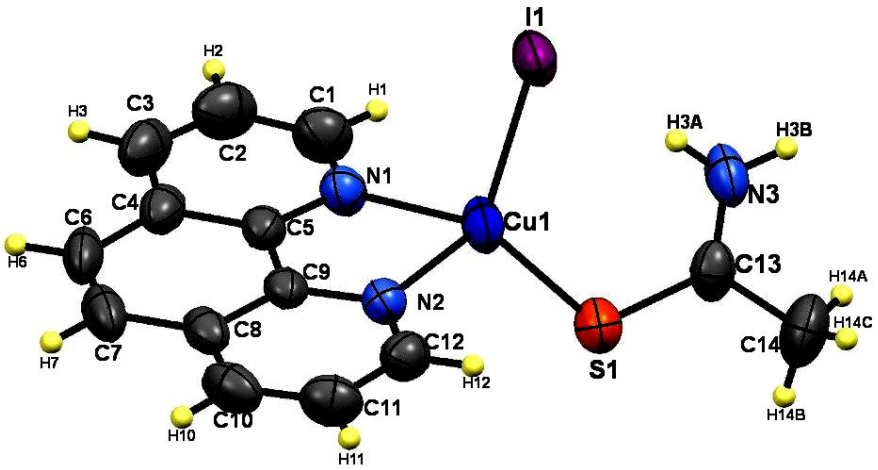
1.อัตราส่วนโมลของ CuI : phen : TAA = 1:1:1

2.ตัวทำละลายที่เหมาะสมคือ อะซิโตรไนไตรล์ (CH_3CN)

3.อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 80°C

4.ระยะเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ คือ 6 ชั่วโมง

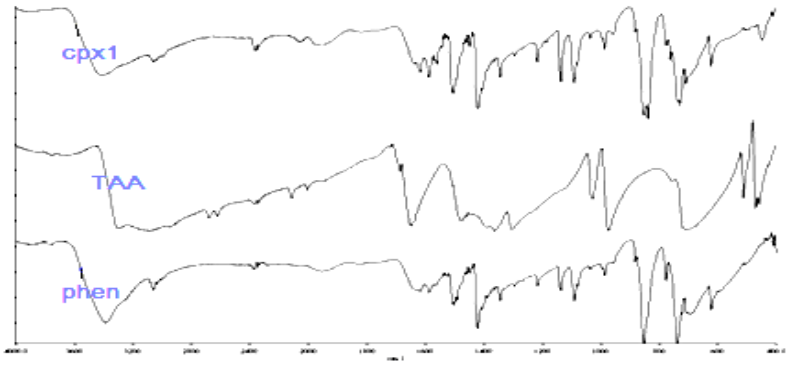
สารประกอบเชิงซ้อน [ICu(phen)(TAA)] มีลักษณะเป็นผลึกสีส้ม จุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 220-222 °C เมื่อนำไปศึกษาโดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (infrared spectroscopy) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (single crystal X-ray diffraction) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกอยู่ในระบบไตรคลินิก หมู่ปริภูมิ $P\bar{1}$ มีเซลล์พารามิเตอร์ คือ a = 7.6865(6), b = 8.9361(7), c = 12.6002(9) Å , α = 83.4910(10), β = 75.9800(10), γ = 67.4710(10)° และ Z = 2 ได้โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [ICu(Phen)(TAA)]

อภิปรายผลการทดลอง

จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [ICu(phen)(TAA)] โดยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (infrared spectroscopy) เปรียบเทียบกับลิแกนด์ไธโอยูเรียไมด์ (TAA) และลิแกนด์1,10-ฟีแนนโทรลีน (phen) ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน [ICu(phen)(TAA)] เปรียบเทียบกับลิแกนด์ TAA และ phen

พบว่าจากแถบการดูดกลืนของ cpx1 หรือ [ICu(phen)(TAA)] ในอินฟราเรดสเปกตรัม ปรากฏแถบการดูดกลืนต่างๆดังนี้

แบนด์ที่ 3183.95 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนการยืดของ NH_2

แบนด์ที่ 1618.18 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนการยืดของ C=C in aromatic

แบนด์ที่ 1420.44 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนการยืดของ C=N

แบนด์ที่ 1363.71 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนการยืดของ C-N

แบนด์ที่ 706.55 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนการยืดของ C=S

จากข้อมูลแถบการดูดกลืนที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของ cpx1 หรือ [ICu(phen)(TAA)] สามารถสรุปได้ว่าในสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้มีทั้งลิแกนด์ที่เป็นไธโออะเซทาไมด์ (TAA) และลิแกนด์ 1,10-ฟีแนนโทรลีน (phen)

จากข้อมูลที่ศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน [ICu(phen)(TAA)] ทำให้ทราบว่ารูปร่างโมเลกุลรอบอะตอมคอปเปอร์เป็นแบบทรงสี่หน้าที่บิดเบี้ยว(distorted tetrahedral) ดังแสดงในรูปที่ 6 โดยมีความยาวพันธะและมุมพันธะที่สำคัญแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ความยาวพันธะและมุมพันธะรอบอะตอมคอปเปอร์

พันธะ	ความยาวพันธะ(Å) มุมพันธะ(°)
Cu(1) - N(1)	2.090(2)
Cu(1) - N(2)	2.100(2)
Cu(1) - S(1)	2.2203(9)
Cu(1) - I(1)	2.6339(5)
N(1) - Cu(1) - N(2)	79.75(9)
N(1) - Cu(1) - S(1)	123.57(7)
N(2) - Cu(1) - S(1)	113.48(7)
N(1) - Cu(1) - I(1)	104.97(7)
N(2) - Cu(1) - I(1)	104.74(6)
S(1) - Cu(1) - I(1)	121.55(3)

เอกสารอ้างอิง

ลม้าย สิงหโกมล. 2543. การศึกษาโครงสร้างผลึกและการวิเคราะห์ทางความร้อนของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไดฟีนิลไธโอยูเรีย.วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Chen, F.; Lu, W. M.; and Zhu, Y. 2008. A mixed bridged trinuclear copper(II)-1,10-phenanthroline complex with a linear structure. Acta Crystallographica Section C 64: m167-m169.

Hernandez, J.; Perello, L.; Ortiz, R.; Alzuet, G.; Alvarez, M. G.; and Gonzalez, M.L. 2009. Synthesis, structure and biological properties of several binary and ternary complexes of copper(II) with ciprofloxacin and 1,10 phenanthroline. Polyhedron 28: 138-144.

Stoker, F. B.; and Troester, M. A. 1996. Crystal structures of two new complexes produced by reaction of copper(I) cyanide with thioacetamide. *In Situ* formation of the thiosulfate anion. Inorganic Chemistry 35: 3154-3158.