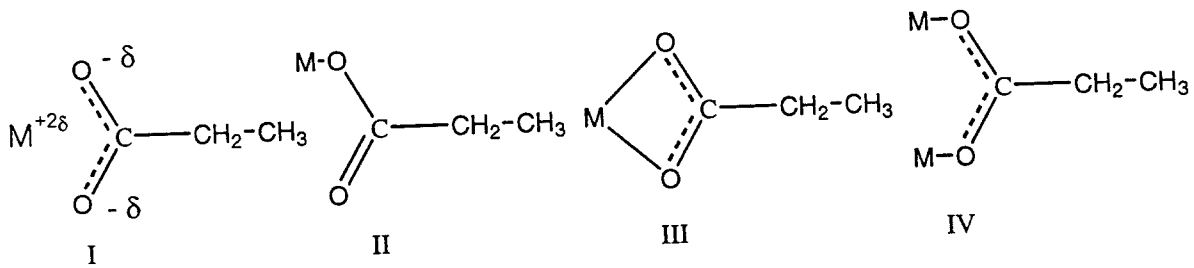
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

คอปเปอร์(II) มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ $[Ar]3d^9$ โครงสร้างโมเลกุลเกือบทั้งหมดจะ บิดเบี้ยว (distortion) ไปจากโครงสร้างปกติ (regular structure) เนื่องจากมี Jahn-Teller effect จากเหตุผลนี้ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) มีสเทอริโอเคมีได้หลายแบบแตกต่างจากสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันอื่น ๆ จึงเป็นจุดที่น่าสนใจในการศึกษาในระบบที่มีลิแกนด์ร่วมเป็นออกซีแอนไอออนโพรพิออเนตซึ่งจัดเป็นลิแกนด์ที่อ่อน (weak ligand) มีความเสถียรในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในสภาวะการเตรียมตามปกติค่อนข้างต่ำ และเตรียมได้ค่อยข้างยากซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาการเตรียมในสภาวะต่าง ๆ

ในการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ครั้งนี้จึงได้เลือกสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ร่วมกับ bipyam เป็นออกซีแอนไอออนโพรพิออเนต ($O_2CCH_2CH_3^-$) เนื่องจากเป็นลิแกนด์ที่มีแนวโน้มของรูปแบบการโคออร์ดิเนตกับไอออนโลหะได้หลายแบบ ดังนี้



ซึ่งจะก่อให้เกิดโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนได้หลายแบบ และเป็นระบบที่ยังไม่มีการศึกษามาก่อนซึ่งเป็นประโยชน์ทางด้านวิชาการที่มุ่งหาคำตอบใหม่ ๆ

โครงการวิจัยนี้เป็นการวิจัยต่อเนื่องจากทุนวิจัยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ปี 2540 ซึ่งเกี่ยวกับการจัดตั้งระบบ (หน่วย) ในการศึกษาโครงสร้างผลึกที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยติดตั้งโปรแกรมระบบ XTAL รวมทั้งฝึกปฏิบัติการใช้โปรแกรมระบบนี้เพื่อวิเคราะห์หาโครงสร้างได้ระดับหนึ่ง ส่วนการวิจัยนี้เป็นการศึกษาหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Bis(di-2-pylidylamine)propionato copper(II) Bromide โดยใช้โปรแกรมระบบ SHELXTL จึงจำเป็นต้องดำเนินการเช่นเดียวกับการวิจัยของงบประมาณปี 2540 โดยติดตั้งโปรแกรมระบบ SHELXTL-PC ซึ่งเป็นโปรแกรมรุ่นล่าสุด ทันสมัย วิเคราะห์ได้รวดเร็ว และมีประสิทธิภาพมากกว่าโปรแกรม ระบบ XTAL รวมทั้งฝึกปฏิบัติการใช้โปรแกรมชนิดนี้ในการศึกษา

หาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระบบใหม่ที่ยังไม่ได้มีการศึกษามาก่อน

1.2 โปรแกรมคอมพิวเตอร์ SHELXTL PC-V5.03

โปรแกรม SHELXTL เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการหาโครงสร้างผลึกของสารจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว โดยมีความง่ายในการใช้งานสูงเช่น สามารถคำนวณหา Space group โดยอัตโนมัติ การทำ Absorption correction การวิเคราะห์ข้อมูล reflection ในทางสถิติและ มีโปรแกรมดูภาพโครงสร้างโมเลกุลได้

SHELXTL สามารถใช้ได้กับเครื่องคอมพิวเตอร์และระบบปฏิบัติการที่หลากหลาย เช่นสามารถใช้ได้กับเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล เครื่องเมนเฟรม หรือเครื่องมินิคอมพิวเตอร์ และสามารถใช้ได้ในระบบปฏิบัติการหลายชนิด เช่น MS-DOS, Silicon Graphic Iris, Indigo, Crimson Indy และ IBM/6000

SHELXTL ประกอบด้วยโปรแกรมหลัก 5โปรแกรมซึ่งทำงานกับไฟล์ข้อมูลชื่อเดียวกัน แต่มีส่วนขยาย (files extension) ต่างกันซึ่งจะถูกกำหนดโดยอัตโนมัติจากโปรแกรมแต่ละโปรแกรม โปรแกรมหลักประกอบด้วย

XPREP เป็นโปรแกรมอัตโนมัติใช้ในการหา Space group, Absorption correction, คัดเลือก และรวบรวมชุดข้อมูล โดยอ่านข้อมูลจากไฟล์ที่มีส่วนขยายเป็น .ins และให้ไฟล์ผลลัพท์เป็นไฟล์ .ins , .prp และ .pcf ซึ่งจะถูกนำไปใช้ด้วยโปรแกรมอื่นต่อไป

XS ใช้ในการหาโครงสร้างด้วยวิธีตรง (Direct method) หรือ วิธี Patterson Interpretation โดยโปรแกรมจะอ่านข้อมูลจากไฟล์ .ins (ได้จากการรันโปรแกรม XPREP) และ ไฟล์ .hkl แล้วให้ข้อมูลออกมาในรูปของข้อมูลผลึกและลำดับของอะตอมโดยบันทึกเป็นไฟล์ข้อมูล .res และขั้นตอนการทำงานในไฟล์ .lst

XL ขัดเกลาตำแหน่งอะตอมและคำนวณหาอะตอมเพิ่ม XL จะอ่านข้อมูลจากไฟล์ .ins ที่ได้ผ่านจากโปรแกรม XS มาแล้ว (ด้วยการเปลี่ยนชื่อไฟล์จาก .res เป็น .ins) หรือจากโปรแกรม XP และให้ผลลัพท์เป็นไฟล์ .res และ .lst และยังสามารถให้ข้อมูลผลึกได้ในไฟล์ .cif

XP เป็นโปรแกรม graphic ใช้ในการดูภาพโครงสร้างโมเลกุลและนำเสนอในรูป diagram XP อ่านข้อมูลผลึกจากไฟล์ข้อมูล .res (ซึ่งได้จากโปรแกรม XL) และบันทึกข้อมูลหลังจากการรันโปรแกรมลงในไฟล์ .ins ทั้งยังบันทึกภาพโครงสร้างโมเลกุลได้ในรูปไฟล์ .plt และ .sav

XCIF ใช้ในการเตรียมตารางข้อมูลของการหาโครงสร้างผลึกโดยอ่านข้อมูลเหล่านั้นจากไฟล์ .fcf , .cif , .pcf และทำการพิมพ์ข้อมูลออกทางเครื่องพิมพ์หรือบันทึกเป็นไฟล์ .tex

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

จากการศึกษาที่ผ่านมาได้มีการศึกษาโครงสร้างผลึกและปรากฏการณ์ fluxional อย่างละเอียดในสารเชิงซ้อนอนุกรมของ $[Cu(chelate)_2(OXO)]^+$ เมื่อ chelate = 2,2′-bipyridyl (bpy) และ 1,10-*O*-phenanthroline (phen) และ OXO = $[ONO]^-$, $[CH_3CO_2]^-$ หรือ $[HCO_2]^-$ ดังนั้นเพื่อเป็นการขยายการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมนี้ไปยังลิแกนด์ dpyam (di-2-pyridylamine) หรือ bipyam (2,2′-bipyridylamine)จึงได้สังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(dpyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ โดยใช้โปรแกรมระบบ SHELXTL โดยมีขอบเขตการทดลองดังนี้

1. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(dpyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ โดยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วนโมล และหาจุดหลอมเหลว
2. วิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ โดย
   2.1 หา % C , H , N , Cu และ Br เพื่อหาปริมาณมวลสารสัมพันธ์ (stoichiometry) โดยเทคนิค elemental microanalysis ของผลิตภัณฑ์นี้
   2.2 ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กโดยวัดค่าแมกเนติคโมเมนต์ เพื่อศึกษาถึงแรงกระทำระหว่าง ไอออนคอปเปอร์(II)
   2.3 บันทึก FTIR สเปกตรัมเพื่อศึกษารูปแบบการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์ โพรพิออเนต และ bipyam
   2.4 บันทึก reflectance spectrum เพื่อวิเคราะห์สเทอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(dpyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$
3. ฝึกปฏิบัติการใช้โปรแกรมระบบ SHELXTL-PC รวมทั้งการติดตั้งโปรแกรมกับฐานข้อมูลที่เกี่ยวข้องเพื่อศึกษาหาโครงสร้างของสาร
4. ศึกษาหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(dpyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว โดยส่งผลึกไปเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนที่มหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย ส่งกลับมาในรูปข้อมูลผลึก แล้ววิเคราะห์หรือคำนวณโครงสร้างผลึกจากข้อมูลการเลี้ยวเบนนั้นด้วยโปรแกรม SHELXTL-PC version 5.03
5. เปรียบเทียบโครงสร้างผลึกและสมบัติสเปกโทรสโกปีกับของสารประกอบเชิงซ้อนอื่นในอนุกรมเดียวกันนี้