บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์และสมบัติสเปกโทรสโกปีของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$

ในการศึกษานี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ ด้วยวิธีสังเคราะห์โดยตรงจากสัดส่วนโมล และนำสารดังกล่าวมาศึกษาสมบัติทางสเปกโทรสโกปีโดยบันทึกฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัม และ อิเล็กทรอนิคดิฟฟิวส์รีเฟลคแตนซ์สเปกตรัม พร้อมหาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว และนำข้อมูลที่ได้มาหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ระบบ SHELXTL

4.1.1 การสังเคราะห์

ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ ด้วยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วนโมล โดยใช้ $CuCO_3.Cu(OH)_2.H_2O$ เป็นสารตั้งต้น ซึ่งใช้สัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1 : 4 ในตัวทำละลายผสม น้ำ-เอธานอล (20 : 30 มล.) ใช้กรดโพรพิออนิคเพื่อช่วยในการละลาย พบว่าได้ผลึกสีเขียวเข้มรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ จุดหลอมเหลวเป็น 214 –215 °C มีค่าแมกเนติคโมเมนต์เท่ากับ 1.90 BM. และจากการวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิค microanalysis สอดคล้องกับปริมาณมวลสารสัมพันธ์ของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$

4.1.2 สมบัติสเปกโทรสโกปีของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$

จากฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ พบว่าพีคของลิแกนด์โพรพิออเนตเป็นแบนด์เข้มของ COO stretching ที่ตำแหน่ง 1549 cm^{-1} และ 1425 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric-CO_2 และ symmetric-CO_2 stretching ตามลำดับ และปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1382 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 bending และที่ตำแหน่ง 670 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO bending สอดคล้องกับลิแกนด์โพรพิออเนตในสารประกอบเชิงซ้อน พีคแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1643 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับสารประกอบเชิงซ้อนในระบบของลิแกนด์ bipyam

อิเล็กทรอนิคดิฟฟิวส์รีเฟลคแตนด์สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ ประกอบด้วยพีคหลัก 2 พีคที่มีความเข้มเกือบเท่ากันที่ตำแหน่ง 9.5 และ 14.4 kK โดยพีคทั้งสองห่างกัน 4.9 kK ซึ่งสอดคล้องกับอิเล็กทรอนิคสเปกตราของโครโมฟอร์ CuN_4OO' ที่มี

สเทอริโอเคมีแบบ distorted square–based pyramidal (4+1+1*) ที่มีพันธะที่ 6 ยาวมาก ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะมีสภาวะพื้นเป็น $d_{x^2-y^2}$ และพีคทั้งสองจะเกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจาก $d_{z^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ และ$(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ สำหรับพีคที่มีพลังงานต่ำและสูงตามลำดับ

4.2 การวิเคราะห์หาโครงสร้างและโครงสร้างผลึกของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$

4.2.1 การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม SHELXTL

ได้ส่งผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ ที่สังเคราะห์ได้ไปถ่ายภาพเอ็กซเรย์และบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง CAD4 four-circle single crystal diffractometer โดย Prof. Allan H.White แห่งมหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย โดยบันทึกเป็นไฟล์ข้อมูลผลึกนำกลับมาหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ SHELXTL PC V5.03 ซึ่งรันบนเครื่องคอมพิวเตอร์ AcerPowerPro ที่ใช้หน่วยประมวลผล Pentium Pro 200 MHz หน่วยความจำ 32 Mb

การหาโครงสร้างผลึกใช้วิธีตรง (Direct Method) และขัดเกลาตำแหน่งอะตอมด้วยเทคนิค full-matrix least-square

ในการหาโครงสร้างผลึกและคำนวณทั้งหมดใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ SHELXTL-PC version 5.03 ที่ติดตั้งบนคอมพิวเตอร์ PC ซึ่งมีขั้นตอนหลัก ๆ 6 ขั้นตอนคือ

(1) ส่งผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ ไปถ่ายภาพเอกซ์เรย์และบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง CAD4 four-circle single crystal diffractometer บันทึกเป็นข้อมูล Intensities, I(hkl) ซึ่งจะคำนวนค่า absolute structure factor โดย Fourier analysis

(2) Data reduction

เป็นขั้นตอนการทำ LP correction และหา space group ที่ถูกต้องพร้อมสร้างไฟล์ข้อมูลเริ่มต้นในการหาโครงสร้างผลึกในขั้นตอนต่อไป โดยใช้โปรแกรมย่อย XPREP

(3) คำนวณหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและ phases ที่ถูกต้อง

ขั้นตอนนี้ใช้โปรแกรมย่อย XS ในการคำนวณหาความหนาแน่นอิเล็กตรอน, $\rho(x,y,z)$ คำนวณโดย Fourier synthesis เพื่อให้ได้โครงสร้าง (structure solution) พร้อมหา phases ที่ถูกต้องเพื่อใช้ในการหาโครงสร้างในขั้นตอนต่อไป

(4) ขัดเกลาโครงสร้าง (structure refinement)

ขั้นตอนนี้เป็นการขัดเกลาโครงสร้างเพื่อให้ได้โครงสร้างที่ถูกต้องโดยใช้โปรแกรมย่อย XL

(5) molecular graphics และ molecular calculation

ขั้นตอนนี้เป็นการวาดรูปโครงสร้างสุดท้ายที่ถูกต้องของโมเลกุล เซลล์หน่วยและอื่น ๆ รวมทั้งการคำนวณทั้งหมดเกี่ยวกับโมเลกุลโดยใช้โปรแกรมย่อย XP และ PARST

(6) สร้าง crystallographic information file (CIF) และพิมพ์ข้อมูลผลึก

ในการสร้าง crystallographic information file (CIF) นั้นใช้โปรแกรมย่อย XL ส่วนขั้นตอนการจัดเตรียมข้อมูลต่างๆ สำหรับตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการนั้นใช้โปรแกรมย่อย XCIF และโปรแกรม PARST

4.2.2 โครงสร้างผลึกของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Br$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวพบว่าอยู่ในระบบโมโนคลินิค มีหมู่ปริภูมิ $P2_1/c$ มีพารามิเตอร์ของเซลล์หน่วย a = 13.119, b = 8.530, c = 21.688 Å , $\beta = 90.82^\circ$, V = 2426.7 $Å^3$, Z = 4, Dx = 1.530 Mg/m^3 และ R = 0.0522 for 3698 observed reflection โครงสร้างผลึกประกอบด้วยแคตไอออน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]^+$ และแอนไอออน Br^- แคตไอออนประกอบด้วยโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ที่มีโครงสร้างพื้นฐานแบบ cis-distorted octahedral แต่อะตอมออกซิเจนทั้งสองของลิแกนด์โพรพิออเนตโคออร์ดิเนตกับไอออนคอปเปอร์(II) อย่างอสมมาตรมาก ๆ ($\Delta O = [(Cu\text{-}O2)\text{–}(Cu\text{-}O1)] = 0.672$ Å) จึงเป็นโครงสร้างที่มีการจัดเรียงอะตอมของโครโมฟอร์อยู่ระหว่างแบบ distorted square-based pyramidal five coordinate ที่มีพันธะที่ 6 เป็นพันธะที่ยาวมาก กับแบบ asymmetric cis-distorted octahedral ซึ่งโครงสร้างทั้งสองแบบมีรูปแบบการโคออร์ดิเนตที่เหมือนกันคือ 4+1+1* ของโครโมฟอร์ชนิด CuN_4OO' ดังนั้นโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดสำหรับโครโมฟอร์ชนิดนี้เรียกว่า square–pyramidal distorted octahedral