

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II)

คอปเปอร์(II) มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ  $[Ar]3d^9$  รูปร่างของโมเลกุลส่วนใหญ่จะบิดเบี้ยว (distortion) ไปจากโครงสร้างปกติเนื่องจากปรากฏการณ์ Jahn-Teller ซึ่งได้สรุปไว้ในตารางที่ 1.1 และรูปที่ 1.1 จากเหตุผลนี้ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) มีสเตอริโอเคมีได้หลายแบบแตกต่างจากสารประกอบของธาตุแทรนซิชันอื่น ๆ สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) จะสัมพันธ์กับสมบัติทางสเปกโทรสโกปีจึงสามารถทำนายโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) จากสมบัติทางสเปกโทรสโกปีได้

รูปที่ 1.1 แสดงสเตอริโอเคมีทั้งหมดของไอออนคอปเปอร์(II) ที่รู้โครงสร้างแล้วซึ่งสเตอริโอเคมีแบบ elongated tetragonal และ elongated rhombic octahedral พบมากที่สุดตัวอย่างเช่น  $[Cu(NH_3)(NO_2)]$  [11] และ  $Ba_2[Cu(OH)_2(O_2CH)_4][HCO_2] \cdot 2H_2O$  [12] ตามลำดับ ส่วนสเตอริโอเคมีแบบ compressed octahedral พบน้อยมากตัวอย่างเช่น  $Ba_2[CuF_6]$  [9] และ  $[Cu(dien)_2][NO_3]$  [10] ตามลำดับ สเตอริโอเคมีแบบ regular octahedral และ trigonal octahedral เช่น  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  [7] และ  $[Cu(en)_3][SO_4]$  [8] ตามลำดับ ซึ่งพบเพียง 2-3 ตัวอย่างเท่านั้นในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งหมด สเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral พบมากกว่าแบบ compressed octahedral และสเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral นี้จะไม่พบในสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ทั้ง 6 เหมือนกัน ปกติมีโคอร์ดิเนชันแบบ  $CuN_4O_2$  ซึ่งประกอบด้วยลิแกนด์ 2 ชนิดเป็นชนิด bidentate chelate ที่มีไนโตรเจน 2 อะตอมเป็นอะตอมให้อิเล็กตรอนและอีก 1 ลิแกนด์เป็นพวกออกซิเจนไอออน สูตรทั่วไปของแคตไอออนโคอร์ดิเนชันสเฟียร์คือ  $[Cu(chelate)_2(OXO)]^+$  เมื่อ  $OXO = [ONO]^-$ ,  $[O_2CCH_3]^-$  และ  $[O_2CH]^-$  เป็นต้น โครงสร้างแบบ cis-distorted octahedral อาจแบ่งย่อยเป็นสเตอริโอเคมีแบบ symmetric และ asymmetric cis-distorted octahedral ตัวอย่างเช่น  $[Cu(phen)_2(O_2CCH_3)][ClO_4] \cdot 2H_2O$  [13] และ  $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_3)][ClO_4] \cdot 2H_2O$  [14] ตามลำดับ ส่วนสเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนที่มี 4-โคอร์ดิเนตพบน้อยมากและพบว่าสเตอริโอเคมีแบบ square coplanar และ rhombic coplanar มีมากกว่าแบบ compressed tetrahedral แต่พบ

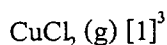
ตารางที่ 1.1 สรุปสเตอริโอเคมีของไอออนคอปเปอร์(II) ซึ่งรู้โครงสร้างแล้ว พร้อมด้วยสมมาตร โมเลกุลและความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเรขาคณิตแบบปกติและแบบบิดเบี้ยว

Linear- $C_{2v}$	Trigonalbipyramidal- $D_{3h}$	Distorted square pyramidal	Square pyramidal- $C_{4v}$
$CuCl_2$ (gaseous) (1)	$[Cu(NH_3)_2Ag(SCN)_3]$ (2)	$[Cu(bipy)_2(OH_2)] [S_2O_8]$ (3)	$K[Cu(NH_3)_5][PF_6]$ (4)
Compressed tetragonal	Octahedral- $O_h$	Elongated tetragonal	Square coplanar- $D_{4h}$
Octahedral- $D_{4h}$	$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (6)	Octahedral- $D_{4h}$	$[Cu(3 Me-acac)_2]$ (8)
$RbPb[Cu(NO_2)_6]$ (5)	Cis-distorted octahedral- $C_2$	$[Cu(NH_3)_4(NO_2)_2]$ (7)	Elongated rhombic
Compressed rhombic	$[Cu(phen)_2(O_2CCH_3)]$	Trigonal octahedral- $D_3$	Octahedral - $D_{2h}$
Octahedral- $D_2$	$[BF_4] \cdot 2H_2O$ (10)	$[Cu(en)_3][SO_4]$ (11)	$Ba_2[Cu(HCO_2)_6] \cdot 4H_2O$ (12)
$[Cu(dien)_2][NO_3]_2$ (9)	Asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*)	Seven coordinate - $C_{2v}$	Eighth coordinate - $S_4$ (4+4*)
Compressed tetrahedral- $D_{2d}$	$[Cu(bipy)_2(O_2CCH_3)][ClO_4] \cdot H_2O$ (14)	(3+2+2*)	$Ca[Cu(CH_3CO_2)_4] \cdot 6H_2O$ (16)
$[Cu(bipyam)_2][ClO_4]$ (13)		$[Cu(py)_3(O_2NO)_2]$ (15)	

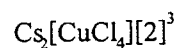
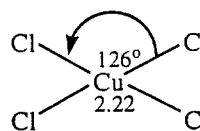
น้อยกว่าสเทอริโอเคมีของ 5-โคออร์ดิเนตและ elongated rhombic octahedral ตัวอย่างเช่น  $Cs_2[CuCl_4]$  [2] ส่วนสเทอริโอเคมีของ 5-โคออร์ดิเนตแบบ regular square-based pyramidal และ regular trigonal bipyramidal เช่น  $K[Cu(NH_3)_5][PF_6]$  [4] และ  $[Cu(SCN)_3(NH_3)_2]$  [3] ตามลำดับพบน้อยมาก โดยทั่วไปโครงสร้างของคอปเปอร์ (II) ที่มี 5-โคออร์ดิเนตมักบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างแบบปกติและการบิดเบี้ยวนี้มี 2 แบบ คือโครงสร้าง square pyramidal ที่บิดเบี้ยวแบบ trigonal และแบบ tetrahedral แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้าง square pyramidal ซึ่งบิดเบี้ยวแบบ trigonal ยัง 5-โคออร์ดิเนตอยู่เหมือนเดิม โครงสร้างแบบ square pyramidal ที่บิดเบี้ยวแบบ trigonal ดังแสดงในรูปที่ [5] เมื่อเปรียบเทียบกับ การบิดเบี้ยวแบบ tetrahedral  $[Cu(bipy)_2(OH_2)][S_2O_8]$  [6] สเทอริโอเคมีที่มี 5-โคออร์ดิเนตซึ่งการบิดเบี้ยวแบบต่างๆ จะเกิดผ่านวิถีทางของกลไก Berry Twist

สเทอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน  $[Cu(bipy)(ONO)_2]$  [15] ซึ่งมีโครงสร้างแบบ elongated rhombic octahedral ของ 6-โคออร์ดิเนตมีโครโมฟอร์แบบ  $(4+2^*)$  และสเทอริโอเคมีที่อยู่ระหว่าง 5-โคออร์ดิเนต และ 6-โคออร์ดิเนตที่มีโครโมฟอร์แบบ  $(4+1+1^*)$  ดังตัวอย่าง  $[Cu(babz)(O_2NO)(HOMe)][NO_3]$  [16] สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันมากกว่า 6 พบน้อยมากเกิดกับสารประกอบเชิงซ้อน  $[Cu(py)_3(O_2NO)_2]$  (15) และ  $Ca[Cu(O_2CCH_3)_4] \cdot 6H_2O$  (16) ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 7 และ 8 ตามลำดับดังในตารางที่ 1.1

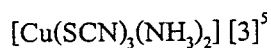
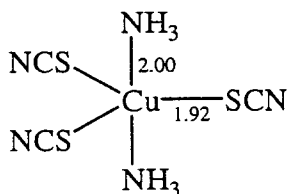
## 1. Linear



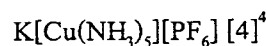
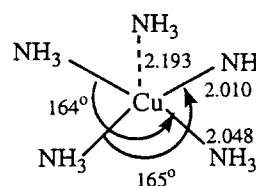
## 2. Compressed tetrahedral



## 3. Trigonal bipyramidal

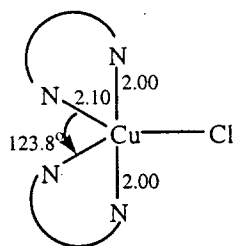


## 4. Square pyramidal

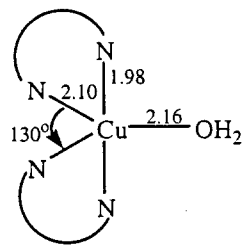


รูปที่ 1.1 สเทอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)

5. Trigonal distorted square pyramidal และ Tetrahedral distorted square pyramidal ดังตัวอย่างตามลำดับ

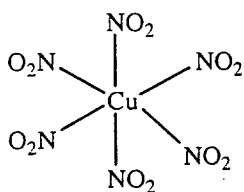


$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}][\text{PF}_6] [5]^6$



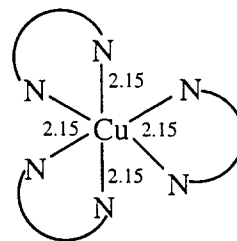
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)][\text{S}_2\text{O}_6] [6]^7$

6. Octahedral



$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] [7]^8$

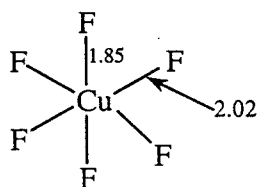
7. Trigonal octahedral



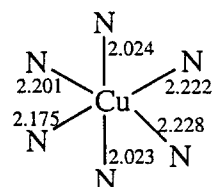
$[\text{Cu}(\text{en})_3][\text{SO}_4] [8]^9$

8. Compressed tetragonal octahedral และ Compressed rhombic octahedral

ดังตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ



$\text{Ba}_2[\text{CuF}_6] [9]^{10}$

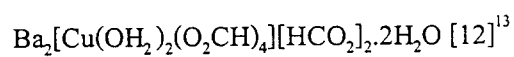
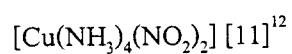
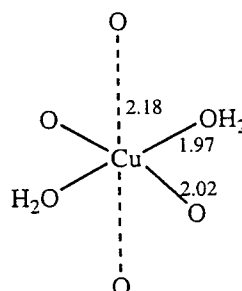
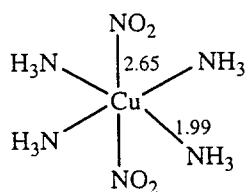


$[\text{Cu}(\text{dien})_2][\text{NO}_3]_2 [10]^{11}$

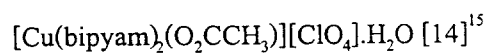
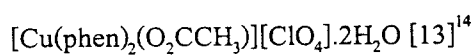
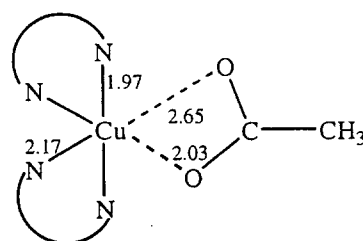
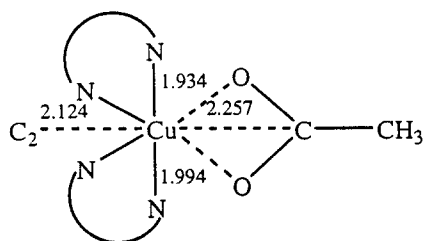
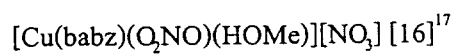
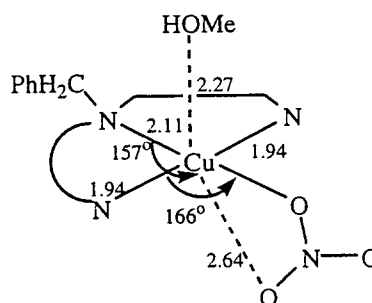
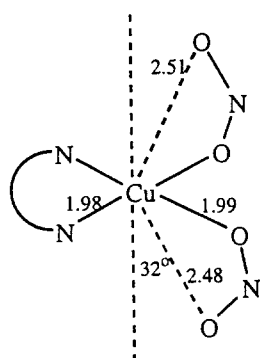
รูปที่ 1.1 สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)(ต่อ)

## 9. Elongated tetragonal octahedral และ Elongated rhombic octahedral

ตั้งตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ



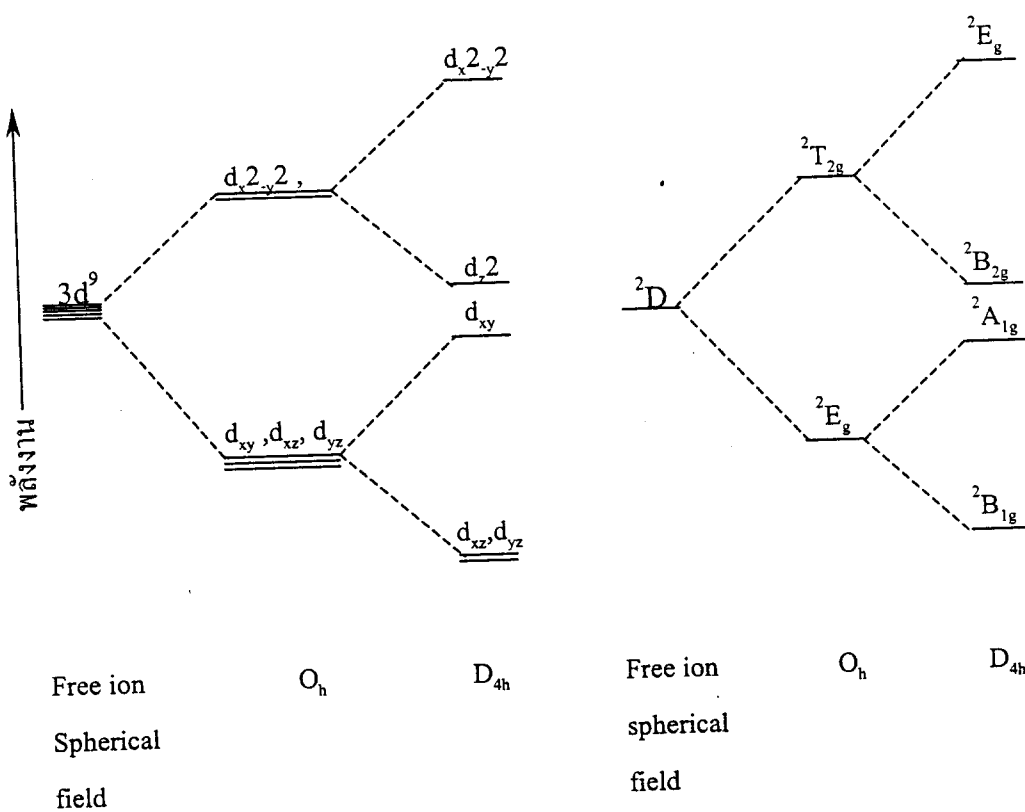
## 10. Symmetric cis-distorted octahedral และ asymmetric cis-distorted octahedral ตั้งตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ

11. six-coordinate elongated rhombic octahedral (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) และ square pyramidal distorted octahedral(4+1+1\*)

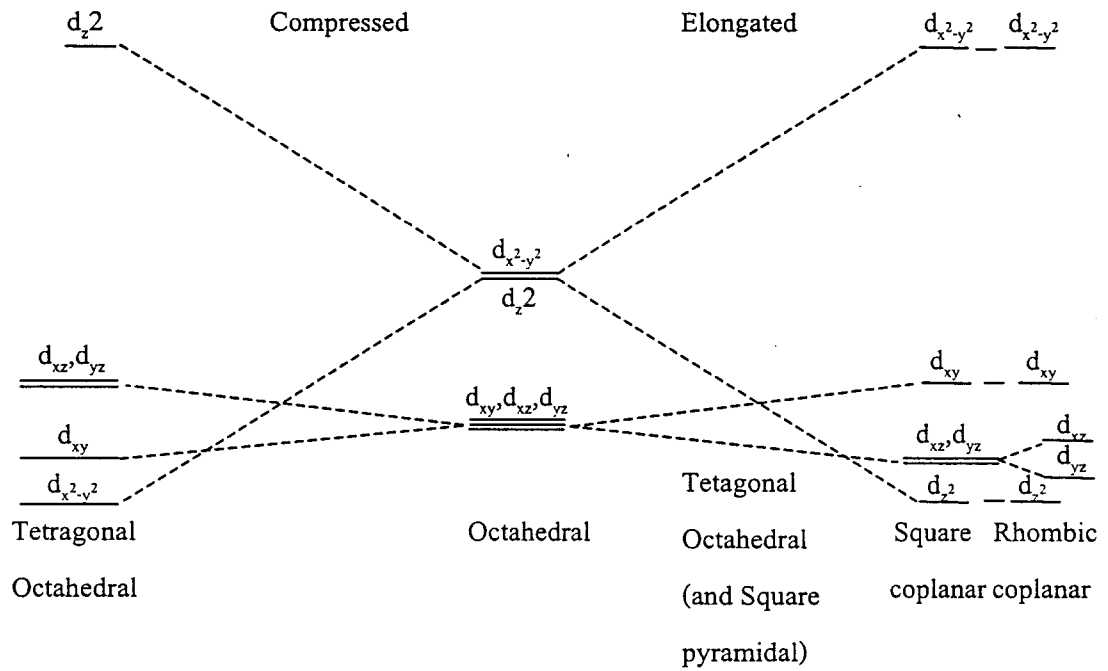
รูปที่ 1.1 สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)(ต่อ)

## 1.2 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของคอปเปอร์(II)

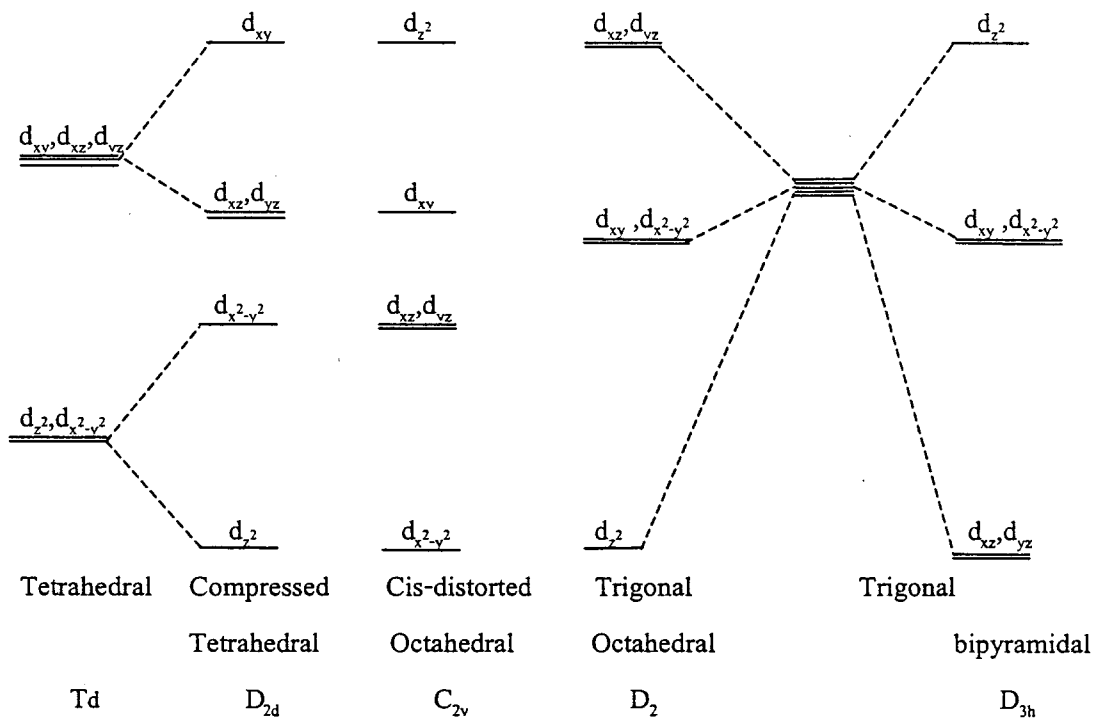
คอปเปอร์(II) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $3d^9$  มีสถานะพื้นของรัสเซลล์ ซอนเดอร์เป็น  $^2D$  ในเทอมของ  $^2D$  จะมีการแยกของระดับพลังของ d-orbital ทั้งห้าซึ่งถ้าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนออกตะฮีดรัลหรือเททราฮีดรัลจะแยกออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกมีสามออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากันคือ  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  หรือ  $t_2$  และกลุ่มที่สองมีออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันคือ  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  หรือ  $e$  การแยกของระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 สำหรับสเทอริโอที่มีสมมาตรต่างกันนั้นจะต่างกันเนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะกับลิแกนด์เปลี่ยนไปตามสเทอริโอเคมีดังแสดงในรูปที่ 1.2-1.4



รูปที่ 1.2 แสดงการแยกระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัล และสถานะสเปกโทรสโกปีสำหรับไอออนคอปเปอร์(II) ในสนามผลึกแบบ elongated octahedral



รูปที่ 1.3 แสดงการแยกของระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลของไอออนคอปเปอร์ (II) ในสนามผลึกแบบ compressed และ elongated tetragonal octahedral



รูปที่ 1.4 แสดงการแยกของระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลของไอออนคอปเปอร์(II) ในสนามผลึกแบบ tetrahedral, cis-distorted octahedral, trigonal octahedral และ trigonal bipyramidal

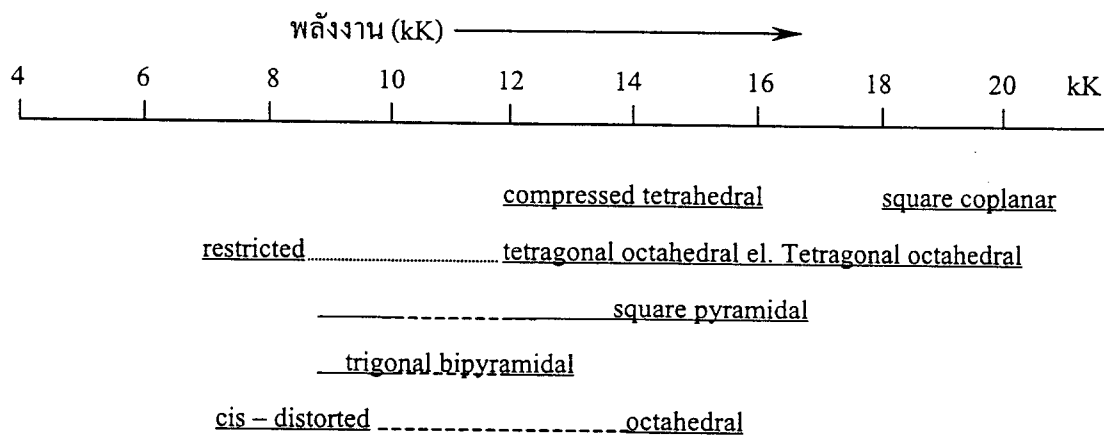
จากทฤษฎีสถานะผลึกสามารถสรุปสถานะพื้นของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 แสดงสถานะพื้นของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ

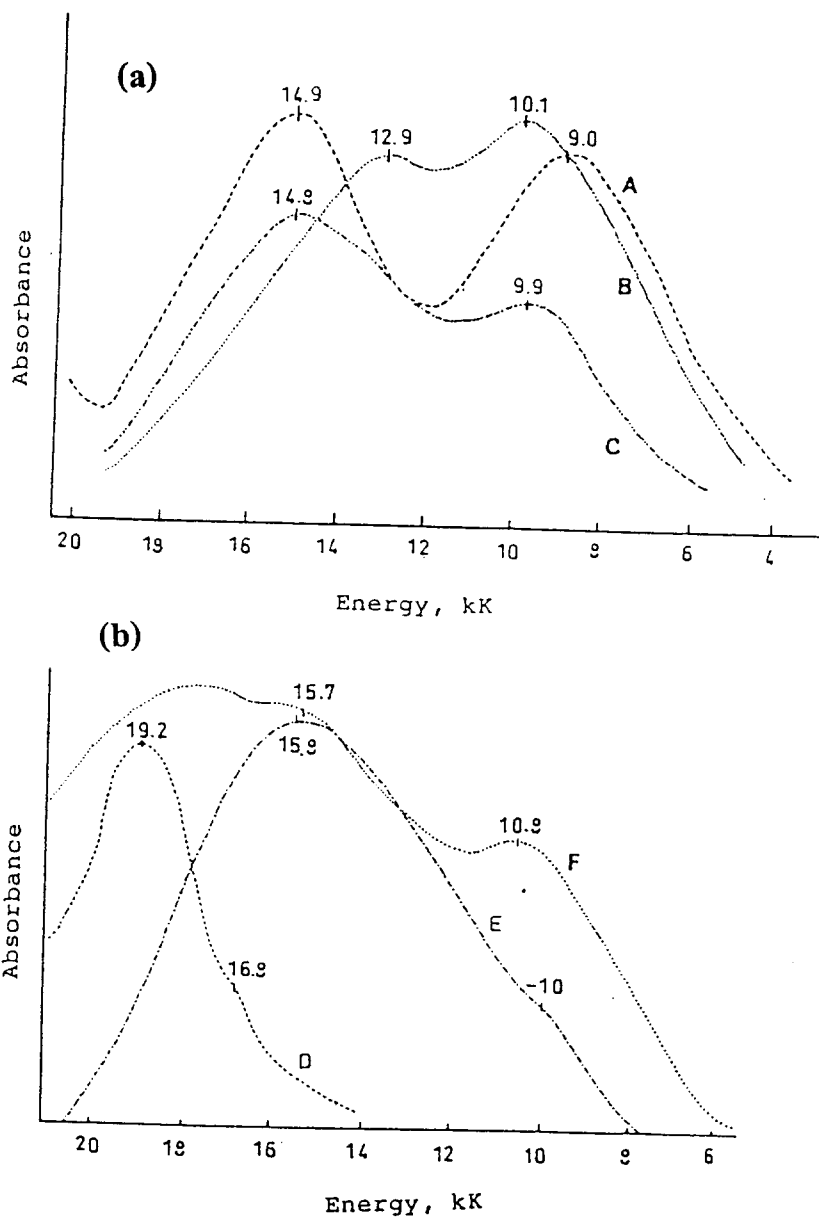
1.  $d_{x^2-y^2}^1$  elongated tetragonal octahedral  
 elongated rhombic octahedral  
 square coplanar  
 square pyramidal
2.  $d_z^1$  compressed tetragonal octahedral  
 compressed rhombic octahedral  
 linear  
 trigonal bipyramidal  
 cis-distorted octahedral
3.  $d_{xy}^1$  compressed tetrahedral  
 square coplanar-Cu (acac)<sub>2</sub> type

### 1.3 อิเล็กทรอนิกส์ ดิฟฟิวส์ รีเฟลคแตนซ์ สเปกตรัม (Electronic diffuse reflectance spectra)

อิเล็กทรอนิกส์ ดิฟฟิวส์ รีเฟลคแตนซ์ สเปกตรัมเป็น d-d สเปกตรัมซึ่งเกิดจากการดูดกลืนคลื่นแสงส่วนใหญ่ในช่วงวิสิเบิลของสารตัวอย่างที่เป็นผงสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ จะมีอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมที่ต่างกันทั้งจำนวนแบนด์ตำแหน่งและลักษณะรูปร่างของแบนด์ รูปที่ 1.5 แสดงถึงช่วงพลังงานของ d-d ทรานซิชันสำหรับโครโมฟอร์  $CuN_x$  ในสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) กับลักษณะของอิเล็กทรอนิกส์ สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 1.6(a) และ (b)



รูปที่ 1.5 แสดงช่วงพลังงานของ d-d แทรนซิชันสำหรับ โครโมฟอร์  $\text{CuN}_x$



รูปที่ 1.6 แสดงอิเล็กทรอนิกส์ รีเฟลคแตนซ์ สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ

- (a) A  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_2]$  (cis-distorted octahedral)  
 B  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (distorted trigonal bipyramidal)  
 C  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}][\text{ClO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (distorted square pyramidal)
- (b) D  $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (square coplanar)  
 E  $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OCIO}_3)]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (elongated rhombic octahedral)  
 F  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2][\text{ClO}_4]_2$  (compressed tetrahedral)

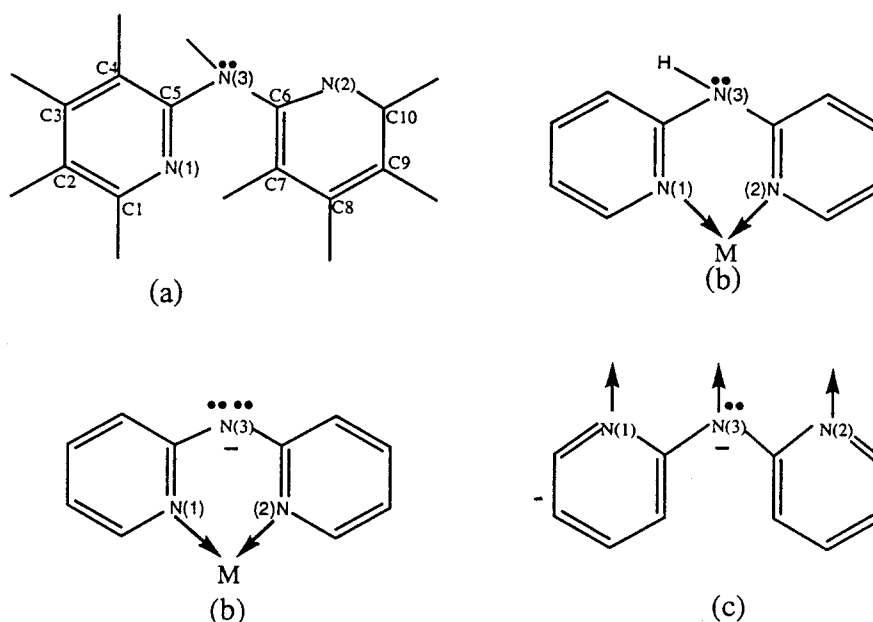
รูปที่ 1.6 A เป็นตัวอย่างของสเปกตร้าของ  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_2]$  ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral พบว่าประกอบด้วยแบนด์สองแบนด์ซึ่งมีความเข้มเกือบเท่ากันปรากฏที่ตำแหน่ง 14.9 kK และ 9.0 kK แบนด์ทั้งคู่อยู่ห่างกันประมาณ 5 kK รูป B เป็นสเปกตรัมของ  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มีสเตอริโอเคมีแบบ distorted trigonal bipyramidal ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ช่วงพลังงานต่ำ (10.1 kK) และมีบ่าในช่วงพลังงาน 12.9 kK รูป C เป็นสเปกตรัมของ  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}][\text{ClO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มีสเตอริโอเคมีแบบ distorted square pyramidal ลักษณะของสเปกตรัมประกอบด้วยพีคหลักปรากฏทางด้านพลังงานสูง (14.8 kK) และมีบ่าในช่วงพลังงานต่ำกว่า (9.9 kK) รูป D เป็นสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$  มีสเตอริโอเคมีแบบ square planar ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ในช่วงพลังงานสูง (19.2 kK) และมีบ่าที่เกิดขึ้นช่วงพลังงานต่ำกว่า (16.9 kK) ส่วนรูป E เป็นสเปกตรัมของ  $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OCIO}_3)]\cdot \text{H}_2\text{O}$  มีสเตอริโอเคมีแบบ elongated rhombic octahedral ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ที่ช่วงพลังงานค่อนข้างสูง (15.8 kK) และมีบ่าปรากฏอยู่ในช่วงพลังงานต่ำกว่า (10.0 kK) และรูป F เป็นสเปกตรัมของ  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2][\text{ClO}_4]_2$  ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ compressed tetrahedral ให้แบนด์ที่มีลักษณะค่อนข้างกว้าง มีความเข้มสูงเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน octahedral ซึ่งประกอบด้วยพีคหลักเกิดที่พลังงานค่อนข้างสูง (15.7 kK) และมีบ่าปรากฏที่ช่วงพลังงานต่ำกว่า (10.8 kK)

#### 1.4 ลิแกนด์ 2,2'-ไบไพริดีลามีน

2,2'-bipyridylamine (bipyam) หรือ di-2-pyridylamine (dpyam) เป็นลิแกนด์พวคคีเลต (chelate) ที่มีไนโตรเจน 2 อะตอมจากวงไพริดีนทั้งสอง เป็นอะตอมให้อิเล็กตรอน (donor atom) ซึ่งปกติ bipyam จะโคออร์ดิเนตแบบไบเดนเทต ดังรูปที่ 1.7 (b) เมื่อ bipyam อยู่ในสารละลายเบสไฮโดรเจนที่ N(3) จะหลุดออกเป็น  $\text{bipyam}^-$  ซึ่งโคออร์ดิเนตกับโลหะได้ทั้งแบบไบเดนเทต ดังรูปที่ 1.7 (c) และแบบไตรเดนเทต ดังรูปที่ 1.7 (d) ส่วนรูปที่ 1.7 (a) เป็นโครงสร้างของลิแกนด์อิสระ

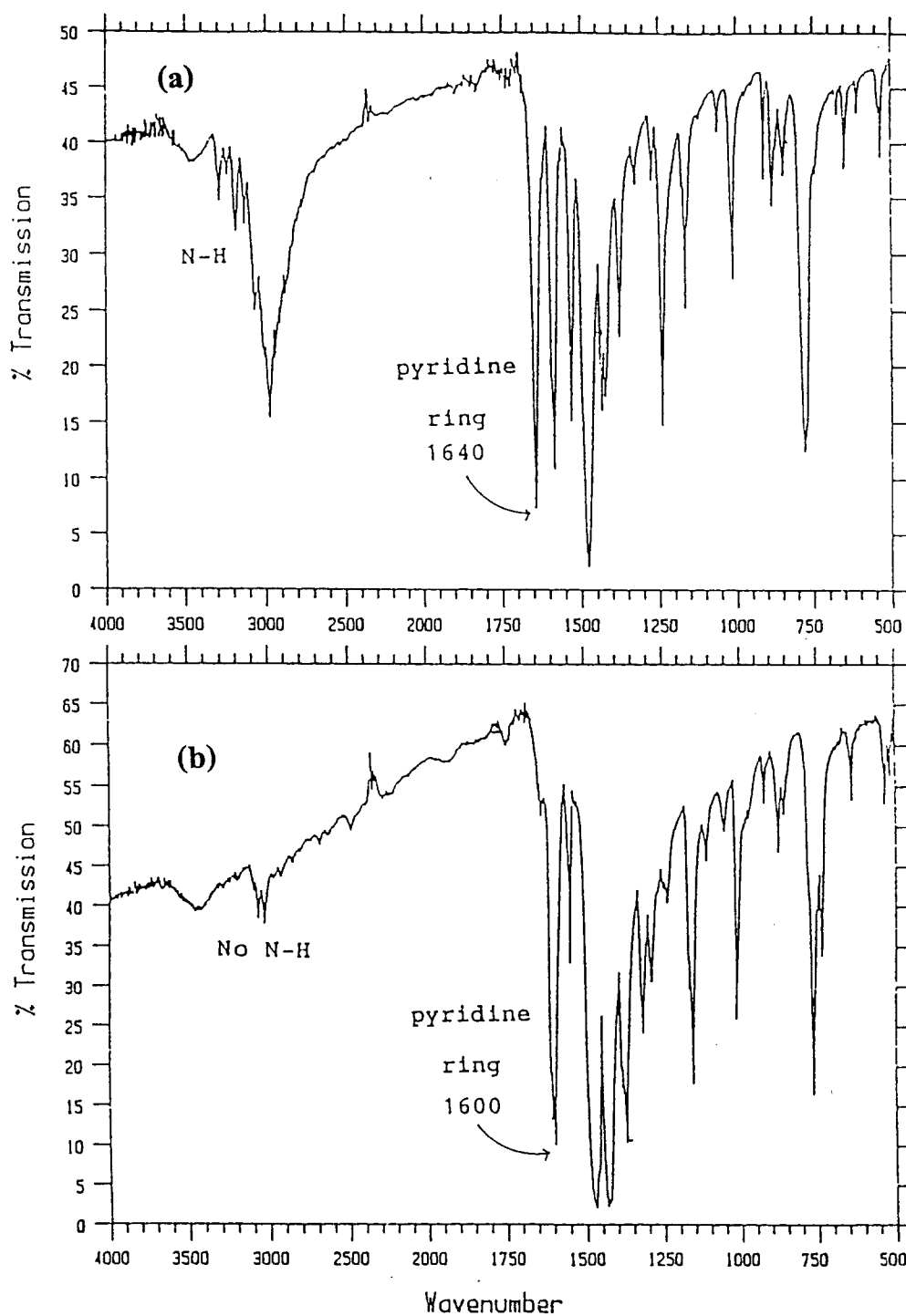
สารประกอบเชิงซ้อนที่อยู่ในระบบของลิแกนด์  $\text{bipyam}^-$  และลิแกนด์ผสม bipyam กับ  $\text{bipyam}^-$  เช่น สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{bipyam}^-)_4\text{Cl}_2]$  และ  $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^-)(\text{ONO})]$  ตามลำดับจะให้อินฟราเรดสเปกตร้าที่แตกต่างจากระบบของลิแกนด์ bipyam ดังรูปที่ 1.8 (a), (b) และ (c) พีคแรกของ pyridine ring จะปรากฏที่ตำแหน่ง  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  และมี N-H stretching ที่ประมาณ  $3000\text{ cm}^{-1}$  ส่วนในระบบของลิแกนด์  $\text{bipyam}^-$  พบว่า peak แรกของ

pyridine ring เลื่อนไปปรากฏที่ตำแหน่ง  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  และ N-H stretching นี้ประมาณ  $3000\text{ cm}^{-1}$  หายไป ส่วนในระบบของลิแกนด์ผสมพบว่าพีคแรกของ pyridine ring เลื่อนไปที่ตำแหน่ง  $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$  โดยความเข้มของพีคลดลง ในทำนองเดียวกันความเข้มของ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ  $3000\text{ cm}^{-1}$  ก็ลดลงด้วย



รูปที่ 1.7 รูปแบบการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์ bipyam, bipyam<sup>-1</sup> และ โครงสร้างของ bipyam อิสระ

- bipyam อิสระ
- การโคออร์ดิเนตแบบ ไบเดนเทต ของ bipyam
- การโคออร์ดิเนตแบบ ไบเดนเทต ของ bipyam<sup>-1</sup>
- การโคออร์ดิเนตแบบ ไตรเดนเทต ของ bipyam<sup>-1</sup>

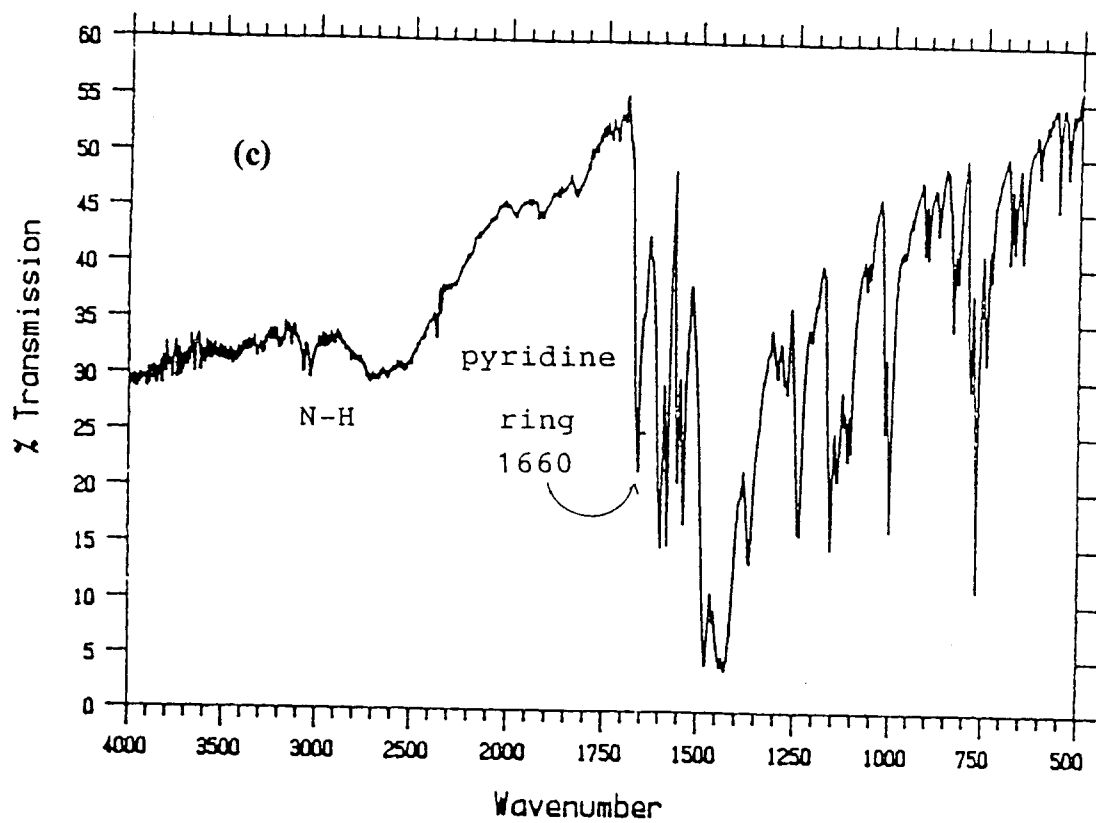


รูปที่ 1.8 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ

(a)  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ , bipyam

(b)  $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^{-1})_4\text{Cl}_2]$ ,  $\text{bipyam}^{-1}$

(c)  $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})](\text{ONO})$ , mixed (bipyam)( $\text{bipyam}^{-1}$ )

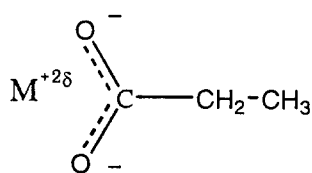


รูปที่ 1.8 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ(ต่อ)

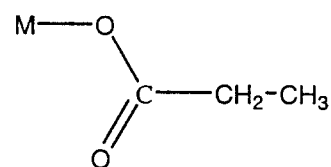
- (a)  $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ , bipyam
- (b)  $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^-)_4\text{Cl}_2]$ ,  $\text{bipyam}^-$
- (c)  $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^-)](\text{ONO})$ , mixed (bipyam)( $\text{bipyam}^-$ )

### 1.5 ลิแกนด์โพรพionato

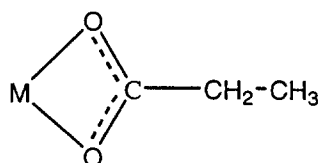
โพรพionato เป็นออกซิเจนไอออน สามารถโคออร์ดิเนตกับโลหะได้คล้ายกับลิแกนด์อะซีเตต โดยมีออกซิเจนเป็นอะตอมให้อิเล็กตรอน รูปแบบการโคออร์ดิเนตหรือการสร้างพันธะกับโลหะเกิดขึ้นได้หลายรูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 1.9 (a), (b), (c) และ (d)



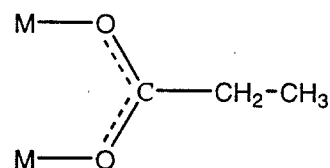
(a)



(b)



(c)



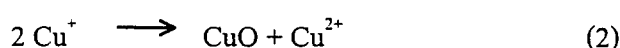
(d)

รูปที่ 1.9 รูปแบบการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์โพรพionato

- (a) การสร้างพันธะไอออนิก (Ionic bond)
- (b) การสร้างพันธะแบบ โมโนเดนเทต
- (c) การสร้างพันธะแบบ ไบเดนเทต คีเลต
- (d) การสร้างพันธะแบบ ไบเดนเทต บริดจิง

### 1.6 รีออกซิเจเนชัน (Reoxygenation)

กระบวนการรีดอกซ์ของคอปเปอร์ (I) / (II) เป็นที่น่าสนใจ เพราะเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการทางชีวภาพประกอบด้วย กระบวนการที่เกี่ยวข้อง อยู่ 3 ขั้นตอนคือ (1) อิเล็กโตรไลติกออกซิเดชัน หรือ รีดักชัน (สมการ 1) (2) Disproportionation (สมการ 2) และ (3) รีออกซิเจเนชันของคอปเปอร์(I) โดยออกซิเจน (สมการ 3) โดยทั่วไปสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จะไม่เสถียรมักถูกออกซิไดซ์กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II)



ปฏิกิริยารีดิวซ์สารละลายคอปเปอร์(II)(สมการ 1)เป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) และกระบวนการนี้จะเกิดได้ดีภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากก๊าซออกซิเจนเพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายของคอปเปอร์(I) ที่ได้ ถูกออกซิไดซ์กลับไปเป็นคอปเปอร์(II) อีกโดยออกซิเจนในบรรยากาศ ซึ่งการถูกออกซิไดซ์กลับไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) นี้เรียกว่า กระบวนการรีออกซิเจเนชัน อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ก็ป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) โดยการออกซิไดซ์สารละลายของคอปเปอร์(I) กลับมาเป็นสารละลายของคอปเปอร์(II) โดยออกซิเจนในบรรยากาศ

### 1.7 เป้าหมายและวัตถุประสงค์ของการวิจัย (Aims and Objectives)

สเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral เป็นโครงสร้างของคอปเปอร์ (II) ที่พบในปริมาณที่จำกัด จากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนในอนุกรมของ  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{chelate})_2(\text{OXO})]\text{Y}$  เมื่อ chelate = bipy (2,2-bipyridyl) และ phen (1,10-phenanthroline); และ  $\text{OXO} = \text{O}_2\text{CCH}_3^-$  และ  $\text{NO}_2^-$  พบว่ามีสเตอริโอเคมีตั้งแต่ regular cis-distorted octahedral (4+2) ถึง asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1\*) จนถึง square-pyramidal distorted octahedral (4+1+1\*) ดังนั้นเพื่อเป็นการขยายการศึกษาไปยังอนุกรมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$  ซึ่งประกอบด้วย ออกซีแอนไอออนโพรพionato และคีเลตลิแกนด์ bipyam จึงได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมนี้ และวิเคราะห์โครงสร้างจากสมบัติทางสเปกโทรสโคปี และจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว เหตุผลที่เลือกศึกษาลิแกนด์ทั้งสองเนื่องจาก

(1) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนในอนุกรมของ  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$  นี้เป็นระบบที่ยังไม่มีการศึกษามาก่อน

(2) bipyam เป็นลิแกนด์ประเภทไดโนโตรเจนคีเลตลิแกนด์ที่ยืดหยุ่น (flexible) ได้มากกว่า bipy และ phen ดังนั้นในการสร้างพันธะกับไอออนคอปเปอร์ (II) อาจให้โครงสร้างแบบต่าง ๆ ได้หลายแบบ

(3) โพฟิออนเนตเป็นออกซิแอนไอออน ที่เลือกศึกษาเป็นลิแกนด์ร่วมกับ bipyam เนื่องจากจัดเป็นลิแกนด์ที่อ่อน มีความเสถียรในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ค่อนข้างต่ำ จำเป็นต้องมีการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และลิแกนด์โพฟิออนเนตมีรูปแบบการโคออร์ดิเนตกับไอออนโลหะได้หลายแบบ

จึงเป็นระบบที่น่าสนใจศึกษา ทั้งสถานะของการเตรียมและ โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ในอนุกรมของ  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$

### 1.8 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  และ  $\text{PF}_6^-$  ในตัวทำละลายต่าง ๆ โดยวิธีเตรียมโดยตรง และจากกระบวนการ reoxygenation ของสารละลายคอปเปอร์ (I) ภายใต้บรรยากาศปกติและภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

2. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยเทคนิค elemental microanalysis และศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติสเปกโทรสโกปีต่าง ๆ ได้แก่ infrared spectrum และ electronic reflectance spectrum

3. ศึกษาข้อมูลเบื้องต้นของผลึก ได้แก่ ระบบผลึก พารามิเตอร์ของเซลล์ กลุ่มปริภูมิ ตลอดจนข้อมูลการเลี้ยวเบนเบื้องต้น โดยวิธีทางเอกซเรย์โดยใช้กล้องไวส์เซนเบิร์ก

4. ติดตั้งโปรแกรมรวมทั้งฝึกปฏิบัติการใช้โปรแกรมระบบ XTAL และโปรแกรมอื่น ๆ ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารและฐานข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

5. หาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{[NO}_3\text{]}$  โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ XTAL version 3.2 จากโครงสร้างผลึกจะทำให้ทราบโครงสร้างโมเลกุล การจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหน่วยเซลล์ ตลอดจนความยาวพันธะ มุมพันธะและระนาบของอะตอมต่าง ๆ ในโมเลกุลอย่างละเอียด