

บทที่ 2

การทดลองและผลการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{ Y}$ เมื่อ

$\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, [\text{NO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$

2.1.1 การสังเคราะห์โดยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วน โมล

สังเคราะห์โดยตรงจากสัดส่วน โมล โดยมีตัวทำละลายผสมน้ำ-เอทานอลเป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยารายละเอียดของการสังเคราะห์แบ่งตามชนิดของสารตั้งต้นดังนี้

การสังเคราะห์ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{ Y}$ เมื่อ $\text{Y} = \text{Cl}^-$ และ $[\text{NO}_3]^-$

สารตั้งต้นที่ใช้เป็น $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$ และ NO_3^-

สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3))\text{Cl}]$ โดย

1. ละลาย $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.170 กรัม (1.0 มิลลิโมล) ในน้ำ 20 มล.

อุ่นและคน

2. ละลาย bipyam 0.342 กรัม (2.0 มิลลิโมล) ในเอทานอล 30 มล.

อุ่นและคน

3. ผสมสารละลายจากข้อ 1. และ 2. เข้าด้วยกันได้สารละลายสีเขียว เดิมโซเดียมโพรฟิออนเนต 0.384 กรัม (4.0 มิลลิโมล) อุ่นและคนให้ผสมกันอย่างสมบูรณ์ ตั้งไว้ให้ตกผลึกที่อุณหภูมิห้องประมาณ 1 สัปดาห์ได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียว กรองและวางให้แห้งที่อุณหภูมิห้องจากการวิเคราะห์พบว่าเป็นผลึกของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $178-180^\circ\text{C}$

ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ สังเคราะห์ในทำนองเดียวกับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ แต่ใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.24 กรัม (0.1 มิลลิโมล) เป็นสารตั้งต้นแทน $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตั้งไว้ให้ตกผลึกประมาณ 1 สัปดาห์ได้ผลึกรูปสี่

เกลือมีสีเขียว กรองและวางให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากการวิเคราะห์พบว่าเป็นผลึกของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $218-220^\circ\text{C}$

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

เมื่อ $\text{Y} = \text{I}^-, \text{Br}^-, [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-, [\text{ClO}_4]^-, [\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$

สารตั้งต้นที่ใช้เป็น $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ โดย

1. ละลาย $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.119 กรัม (0.5 มิลลิโมล) ในน้ำ 20 มล. เติมกรดโพรพิโอนิกเพื่อช่วยในการละลาย อุณหภูมิและคน
2. ละลาย bipyam 0.342 กรัม (2.0 มิลลิโมล) ในเอทานอล 30 มล. อุณหภูมิและคน

3. ผสมสารละลายจากข้อ 1. และ 2. เข้าด้วยกันได้สารละลายสีเขียวเติมโซเดียมโพรพิโอเนต 0.384 กรัม (4.0 มิลลิโมล) และโพแทสเซียมไฮโอไดด์ 0.166 กรัม (1.0 มิลลิโมล) อุณหภูมิและคนให้ผสมเข้ากันตั้งไว้ให้ตกผลึกที่อุณหภูมิห้องประมาณ 1 สัปดาห์ได้ผลึกสีเขียวเข้มของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $218-219^\circ\text{C}$

ส่วนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ เมื่อ $\text{Y} = \text{Br}^-, [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-, [\text{ClO}_4]^-, [\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ ก็เตรียมในทำนองเดียวกันนี้แต่ใช้ KBr 0.119 กรัม (1.0 มิลลิโมล) $\text{NaO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$ 1.1 กรัม (11.4 มิลลิโมล) KClO_4 0.138 กรัม (1.0 มิลลิโมล) NaBF_4 0.11 กรัม (1.0 มิลลิโมล) และ KPF_6 0.184 กรัม (1.0 มิลลิโมล) แทน KI ตามลำดับ ตั้งไว้ให้ตกผลึกประมาณ 1 สัปดาห์ได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้ม ผลการสังเคราะห์ดังในตารางที่ 2.1 พบว่าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$ (มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $214-215^\circ\text{C}$) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $213-214^\circ\text{C}$) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{ClO}_4]$ (มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $242-243^\circ\text{C}$) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$ (มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $222-224^\circ\text{C}$) และ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{PF}_6]$ (มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $213-215^\circ\text{C}$) ตามลำดับ

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ต้องเพิ่มปริมาณสารแต่ละชนิดเป็น 3 เท่าเนื่องจากตกผลึกยากแต่ก็ยังไม่ได้ผลึกที่ดีและบริสุทธิ์ จึงสังเคราะห์โดยวิธีที่ 2

2.1.2 การสังเคราะห์โดยกระบวนการรีออกซิเจนชั้น

เพื่อสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ได้ศึกษาทั้งภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนโดยใช้ตัวทำละลายบริสุทธิ์ 3 ชนิด เป็นตัวกลางของปฏิกิริยาได้แก่ น้ำ เอทานอล และอะซิโตนไนไตรล์ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นคือ $[\text{Cu(II)(bipyam)}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วนโมล ดังในภาคผนวก และรีดิวซ์สารละลายของคอปเปอร์(II) นี้ ด้วยแผ่นโลหะคอปเปอร์ โดยเตรียมสารละลายตั้งต้นตามสัดส่วนโมลของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1:1 และ 1:3 สำหรับตัวทำละลายบริสุทธิ์แต่ละชนิด

เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติ

สัดส่วนโมลของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1:1

ตัวทำละลายน้ำ เอทานอล และอะซิโตนไนไตรล์

ละลายสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 กรัม (0.25 มิลลิโมล) และ bipyam 0.04 กรัม (0.25 มิลลิโมล) ในน้ำ (เอทานอลหรืออะซิโตนไนไตรล์) 50 มล. ในขวดก้นกลมขนาด 100 มล. ได้สารละลายสีเขียวใสใส่แผ่นคอปเปอร์ขนาด 1x2 ซม. จำนวน 2-3 แผ่น แล้วรีฟลักซ์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไม่เปลี่ยนสี แสดงว่าสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) สัดส่วนโมล 1:1 ไม่ถูกรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ในบรรยากาศปกติและพบว่าไม่พบผลึกของ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับ reoxygenation product $[\text{Cu}_2(\text{II)(bipyam)}_2(\text{OH})_2(\text{FBF}_3)_2]$ ซึ่งได้มีการสังเคราะห์มาก่อนโดยวิธีเดียวกันนี้ในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์

สัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)}:\text{Cu(II)}:\text{bipyam}$ เท่ากับ 1:3

ตัวทำละลายน้ำ เอทานอลและอะซิโตนไนไตรล์

ทำการทดลองเหมือนสัดส่วนโมล 1:1 แต่ใช้ bipyam 0.12 กรัม

(0.75 มิลลิโมล) รีฟลักซ์สารละลายคอปเปอร์(II) เป็นเวลา 4 ชั่วโมงสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียวและไม่เป็นสีเหลืองอย่างสมบูรณ์ถึงแม้จะใช้เวลานานขึ้น หยุดรีฟลักซ์เพื่อศึกษาผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่ได้จากการออกซิไดซ์สารละลายคอปเปอร์(I) นี้โดยออกซิเจนในบรรยากาศ วางสารละลายคอปเปอร์(I) ให้ถูกออกซิไดซ์และตกผลึกอย่าง

ซ้ำ ๆ พบว่าตัวทำละลายน้ำนี้เกิดตะกอนสีฟ้าของ $[\text{Cu(II)(bipyam)CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเป็นผลพลอยได้ที่เสถียรมากและมักเกิดขึ้นเสมอจากการรีฟลักซ์สารภายใต้บรรยากาศปกติ

ส่วนในตัวละลายอะซิโตน ไตรลและเอธานอลพบว่าไม่มีผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เกิดขึ้นเช่นกัน

เตรียมภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

สัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1: 1

ตัวทำละลายน้ำ

เตรียมสารละลายตามสัดส่วนโมลของ $[\text{Cu(II)(bipyam)(O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{bipyam}$ เหมือนกับที่ศึกษาภายใต้บรรยากาศปกติ แต่เตรียมสารละลายในขวดก้นกลม 3 คอ และรีฟลักซ์สารละลายภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนดังรูปที่ 2.1 พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ประมาณ 4 ชั่วโมง สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว หยุดรีฟลักซ์และเพื่อศึกษาผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้นของสารละลายคอปเปอร์(I) นี้ในระบบเปิด จึงตั้งสารละลายให้ถูกออกซิไดซ์ และระเหยอย่างช้า ๆ ในระบบเปิดเพื่อตกผลึกผลิตภัณฑ์คอปเปอร์(II) ที่ได้จากการระเหยหรือออกซิเจนชั้นพบว่าในตัวทำละลายน้ำได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียว กรองและวางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องนำไปวิเคราะห์พบว่าเป็นผลึกของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $208\text{-}210^\circ\text{C}$

ตัวทำละลายอะซิโตน ไตรล

ทำการทดลองเช่นเดียวกับตัวทำละลายน้ำแต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นอะซิโตน ไตรล พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 4 ชั่วโมงสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว เมื่อตั้งไว้ให้ถูกออกซิไดซ์ และตกผลึกอย่างช้า ๆ ในบรรยากาศปกติ พบว่าไม่มีผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เกิดขึ้น

ตัวทำละลายเอธานอล

ทำการทดลองเช่นเดียวกับตัวทำละลายน้ำแต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเอธานอล พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 4 ชั่วโมงสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์สารละลายคอปเปอร์(I) ในระบบเปิดเป็นผลึกรูปเข็มสีฟ้ากรองและวางให้แห้งที่อุณหภูมิห้องจากการวิเคราะห์พบว่าเป็นผลึกของ $[\text{Cu(II)(bipyam)CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (พบ: C, 37.96, H,

4.33, N, 12.26, Cu, 18.30 % คำนวณสำหรับ $C_{11}H_{15}CuN_3O_6$ C, 37.96, H, 4.33, N, 12.26, Cu, 18.30 % มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C

สัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:3

ตัวทำละลายน้ำ

เตรียมการทดลองเหมือนสัดส่วนโมล 1:1 ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนแต่ใช้ bipyam 0.12 กรัม (0.75 มิลลิโมล) พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2 ชั่วโมง สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอย่างสมบูรณ์ หยุดรีฟลักซ์ แล้วตั้งภาชนะของสารละลายคอปเปอร์(I) ในบรรยากาศปกติ เพื่อให้ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศไปเป็นผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) และระเหยอย่างช้า ๆ พบว่าหลังจาก 10 วัน ได้ผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $[Cu(II)(bipyam)CO_3] \cdot 3H_2O$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C และผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียวของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)] [CH_3CH_2CO_2] \cdot 2H_2O$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 208-210°C โดยผลึกทั้งสองสามารถแยกออกจากกันให้บริสุทธิ์ได้

ตัวทำละลายอะซิโตนไตรรล์

ทำการทดลองเหมือนตัวทำละลายน้ำแต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นอะซิโตนไตรรล์ พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2 ชั่วโมง หรือมากกว่านี้สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว หยุดรีฟลักซ์ และตั้งสารละลายให้ถูกออกซิไดซ์อย่างช้า ๆ ในระบบเปิด (ภายใต้บรรยากาศปกติ) เพื่อตกผลึก พบว่าหลังจาก 4 วัน ได้ตะกอนสีฟ้าของ $[Cu(II)(bipyam)CO_3] \cdot 3H_2O$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C และผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาลวาว จุดหลอมเหลวเท่ากับ 166-168 °C ซึ่งไม่เสถียรจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในบรรยากาศ

ตัวทำละลายเอทานอล

ทำการทดลองเช่นเดียวกับตัวทำละลายน้ำแต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเอทานอล พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2 ชั่วโมงหรือมากกว่านี้สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอย่างสมบูรณ์ หยุดรีฟลักซ์และทำการทดลองเหมือนเดิม โดยตั้งสารละลายสีเหลืองของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ให้ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) พบว่าหลังจาก 4 วัน ได้ตะกอนสีฟ้าของ $[Cu(II)(bipyam)CO_3] \cdot 3H_2O$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C และผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาลวาว ซึ่งไม่เสถียรและไม่สามารถนำไปวิเคราะห์ต่อไปได้

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณมวลสารสัมพันธ์ของผลิตภัณฑ์คอปเปอร์ (II) โดยเทคนิค elemental microanalysis

สารประกอบเชิงซ้อน	มวล โมเลกุล	ผลการวิเคราะห์										
		พบ (%)						คำนวณ (%)				
		C	H	N	Cu	X	C	H	N	Cu	X	
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	416.93	46.15	5.49	9.95	15.02		46.09	5.56	10.08	15.24		
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	348.54	37.96	4.33	12.26	18.30		37.87	4.30	12.25	18.23		
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	578.95	45.93	5.65	9.97	15.34		46.09	5.56	10.08	15.24		
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	532.49	51.75	4.65	15.70	12.0	6.69	51.83	4.69	15.77	11.93	6.66	
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{Br}$	558.44	49.39	4.09	15.10	11.45	14.16	49.42	4.11	15.04	11.37	14.30	
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{I}$	605.44	45.53	4.84	13.88	10.43	21.14	45.58	3.79	13.87	10.49	20.96	
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{NO}_3] (\text{I})$	540.96	51.10	4.25	18.13	11.76		51.01	4.25	18.62	11.74		
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{ClO}_4]$	578.04	17.69	4.01	14.47	11.05		47.74	3.97	14.53	10.99		
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{BF}_4]$	565.302	48.77	4.03	14.91	11.18		48.82	4.06	14.85	11.24		
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{PF}_6]$	592.53	46.62	3.89	14.13	10.67		46.57	3.88	14.17	10.72		

2.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยเทคนิค elemental microanalysis

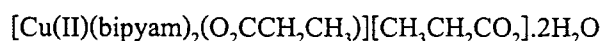
ได้นำผลิตภัณฑ์คอปเปอร์(II) ทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ธาตุที่ microanalytical laboratory มหาวิทยาลัยคอลเลจ คอร์ก ประเทศไอร์แลนด์ เพื่อหาปริมาณมวลสารสัมพันธ์ (stoichiometry) โดยเทคนิค elemental microanalysis ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 2.1

2.3 การหา effective magnetic moment (μ_{eff})

ได้นำผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ทั้งหมด ได้แก่ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$, $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, [\text{NO}_3^-], [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-], [\text{ClO}_4^-], [\text{BF}_4^-]$ และ $[\text{PF}_6^-]$ มาหาค่า effective magnetic moment (μ_{eff}) โดยวิธีฟาราเดย์ (Faraday) โดยใช้ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารมาตรฐานซึ่งมีค่า $X_M = 5.92 \times 10^{-9}$ c.g.s. units พบว่าค่าที่ได้อยู่ในช่วง 1.85-2.10 B.M. ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ d^9 ของไอออนคอปเปอร์(II) ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 อนุภาค และพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งหมดอยู่ในระบบ magnetically dilute แสดงว่าอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) ไม่มี หรือมีค่าน้อยมากแสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีแนวโน้มเป็นสารประกอบเชิงซ้อนแบบมอนอเมอร์

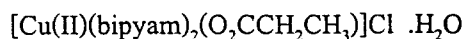
2.4 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัม (FTIR Spectra)

ได้บันทึกสเปกตรัม FTIR ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) ทั้งหมดในช่วง 4000-450 โดยเทคนิค KBr disc ได้ผลดังนี้

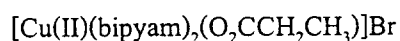


อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(a) พบว่าพีกของลิแกนด์ไพริไดนเป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1565 cm^{-1} และ 1430 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1319 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 bending และที่ตำแหน่ง 663.9 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO bending สอดคล้องกับการมีลิแกนด์ไพริไดนในสารประกอบเชิงซ้อน นอกจากนี้ยังพบว่าพีกแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1658 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1}

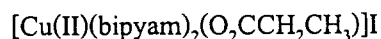
181
181
181
181
181



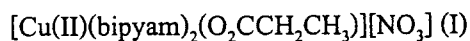
อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(b) พบว่าพีกของลิแกนด์ไพริไดนีนเป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1545 cm^{-1} และ 1430 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1319.7 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 bending และที่ตำแหน่ง 672.1 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO bending สอดคล้องกับการมีลิแกนด์ไพริไดนีนในสารประกอบเชิงซ้อน นอกจากนี้พบว่าพีกแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1645 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1}



อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(c) พบว่าพีกของลิแกนด์ไพริไดนีนเป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1549 cm^{-1} และ 1425 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1382 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 bending และที่ตำแหน่ง 670 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO bending สอดคล้องกับลิแกนด์ไพริไดนีนในสารประกอบเชิงซ้อน พีกแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1638 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1}

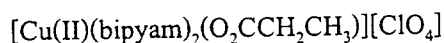


อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(d) พบว่าพีกของลิแกนด์ไพริไดนีนเป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1553 cm^{-1} และ 1422 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1368 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 bending และที่ตำแหน่ง 668 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO bending และปรากฏพีกแรกของ pyridine ring ที่ตำแหน่ง 1638 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1}

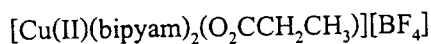


อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(e) ปรากฏพีกของลิแกนด์ไพริไดนีนเป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1549 cm^{-1} และ 1418 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1320 cm^{-1} ซึ่งเป็น N-O stretching และที่ตำแหน่ง 1262 และ 660 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 และ OCO bending ตามลำดับ สอดคล้องกับการมีลิแกนด์ไพริไดนีนและไนเตรตในสารประกอบเชิงซ้อน

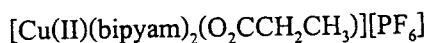
และพบว่าพีคแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1647 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1}



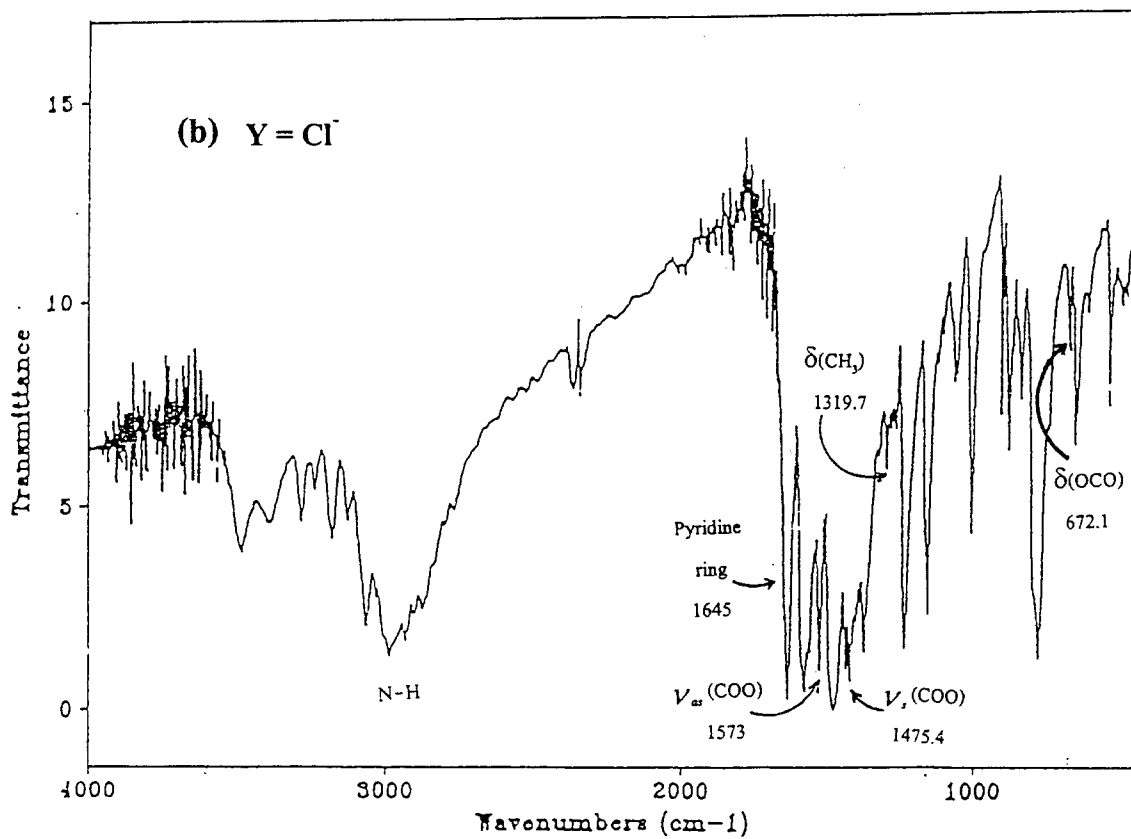
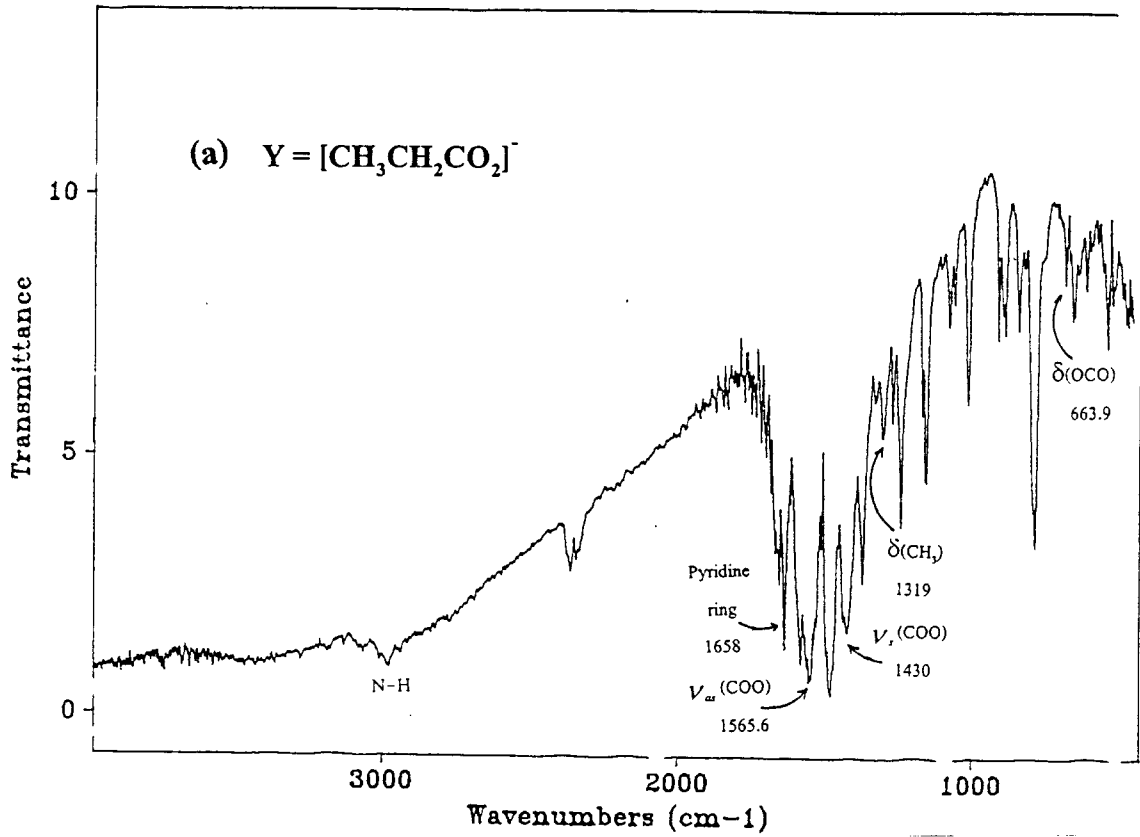
อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(f) ปรากฏพีคของลิแกนด์โพรฟิออนเนต เป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1549 และ 1432 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1282 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 bending และที่ตำแหน่ง 650 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO bending สอดคล้องกับการมีลิแกนด์โพรฟิออนเนต ในสารประกอบเชิงซ้อน นอกจากนี้ยังพบแบนด์เข้มของ Cl-O stretching ที่ตำแหน่ง $1145\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการมีไอออนเปอร์คลอเรตในสารประกอบเชิงซ้อน ส่วนพีคของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1638 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1} สอดคล้องกับระบบของลิแกนด์ bipyam ในสารประกอบเชิงซ้อน



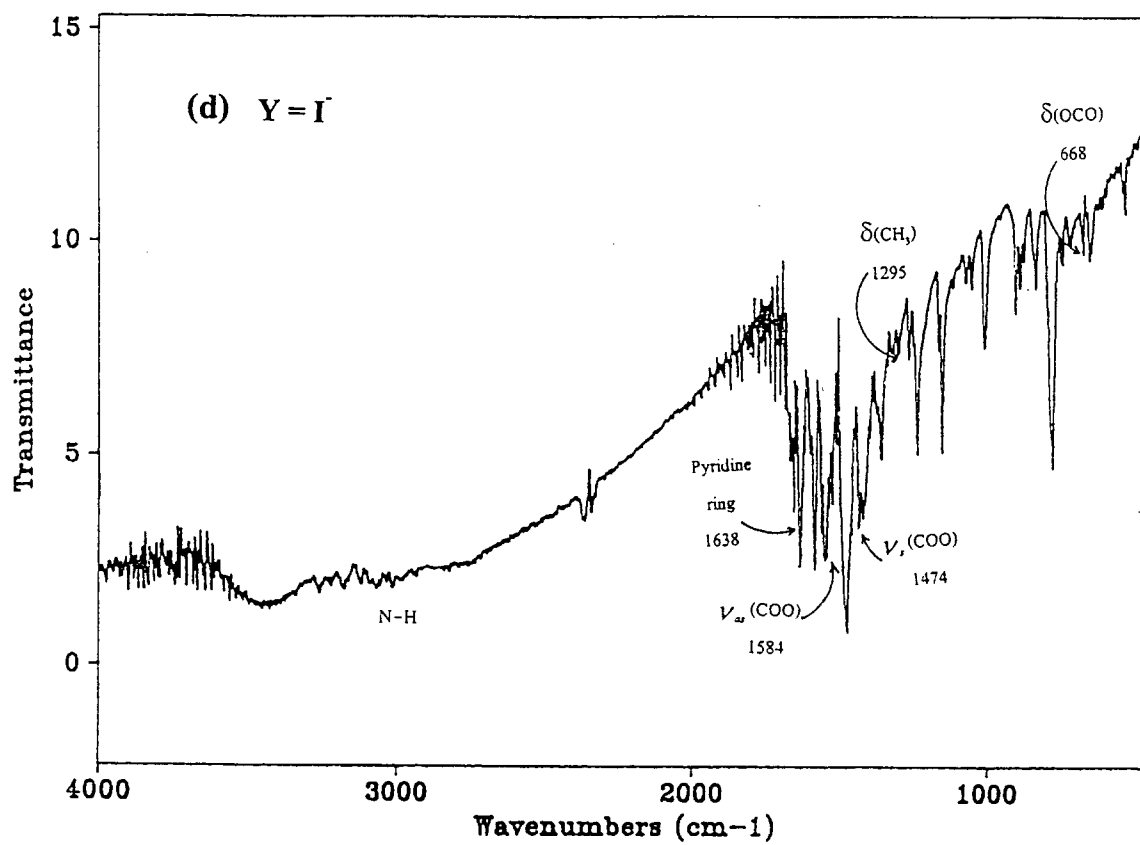
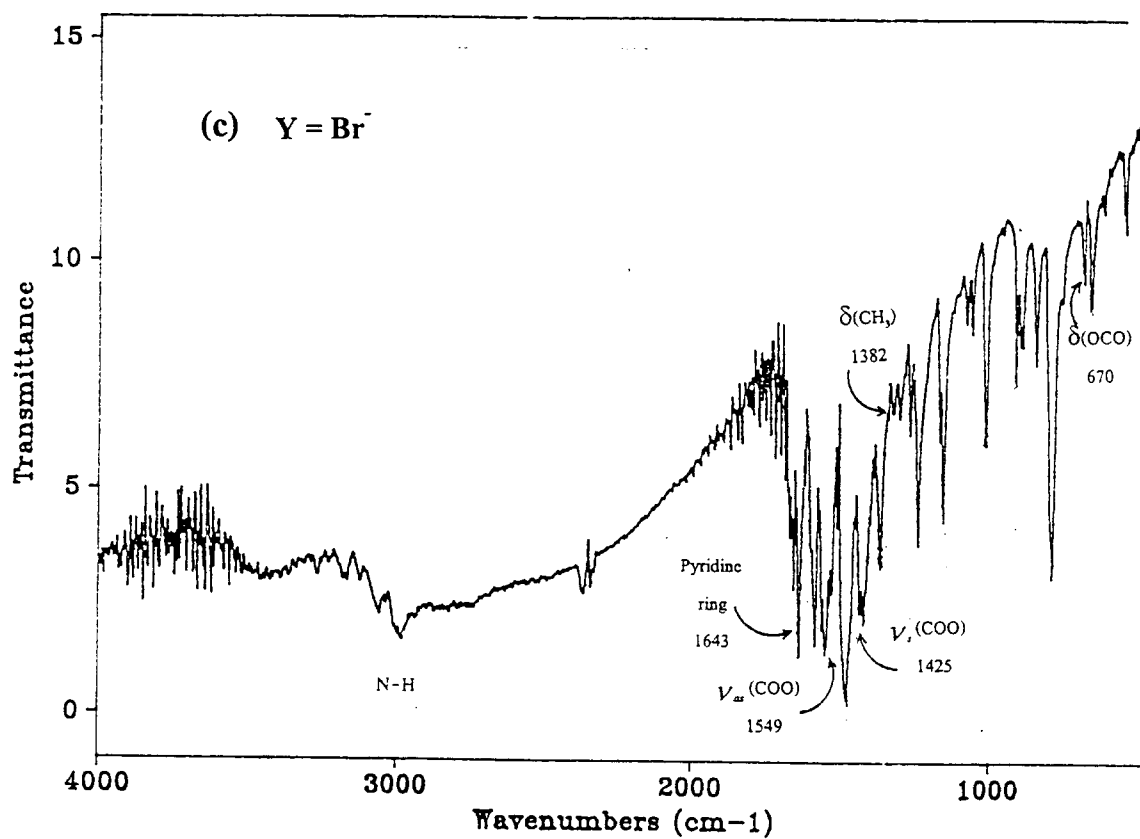
อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(g) ปรากฏพีคของลิแกนด์โพรฟิออนเนต เป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1548 และ 1403 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1280 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 stretching และที่ตำแหน่ง 652 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO bending นอกจากนี้ยังพบแบนด์เข้มของ B-F stretching ที่ตำแหน่ง $1110\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการมีลิแกนด์โพรฟิออนเนตและไอออน BF_4^- ในสารประกอบเชิงซ้อนและปรากฏพีคแรกของ pyridine ring ที่ตำแหน่ง 1638 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1} สอดคล้องกับระบบของลิแกนด์ bipyam ในสารประกอบเชิงซ้อน



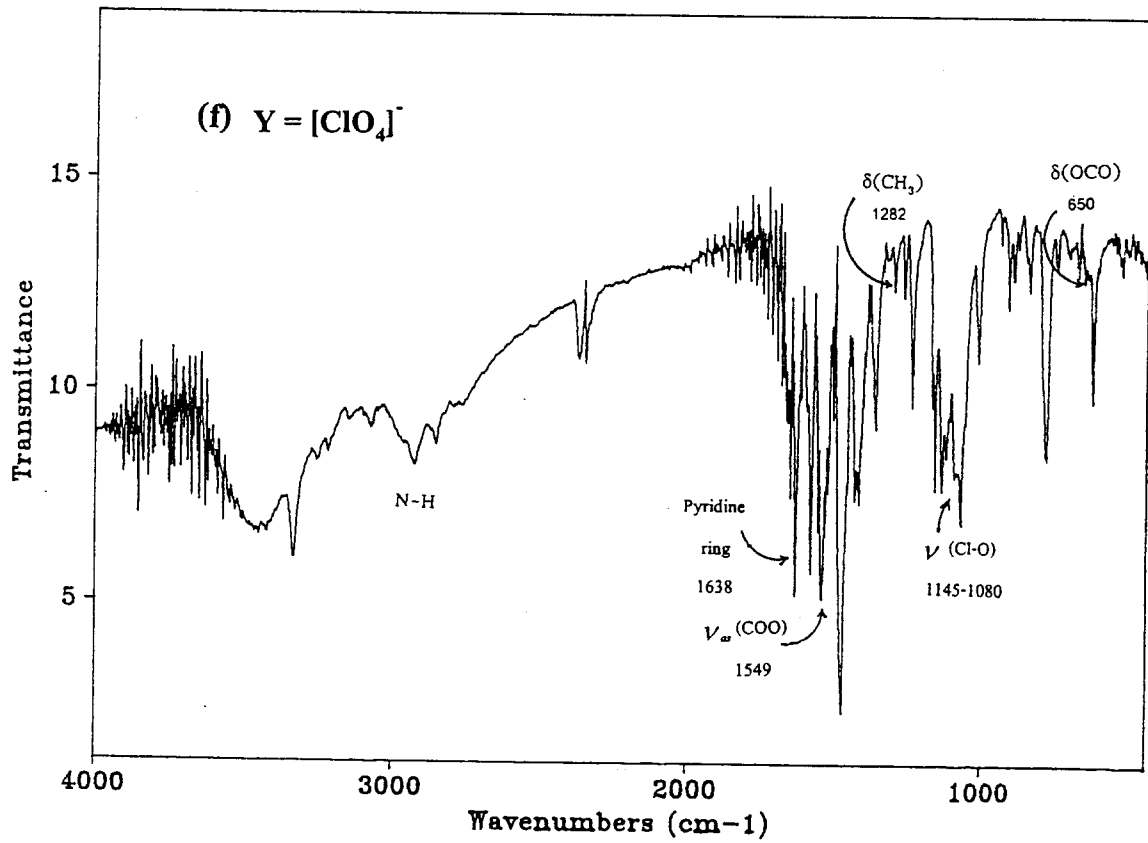
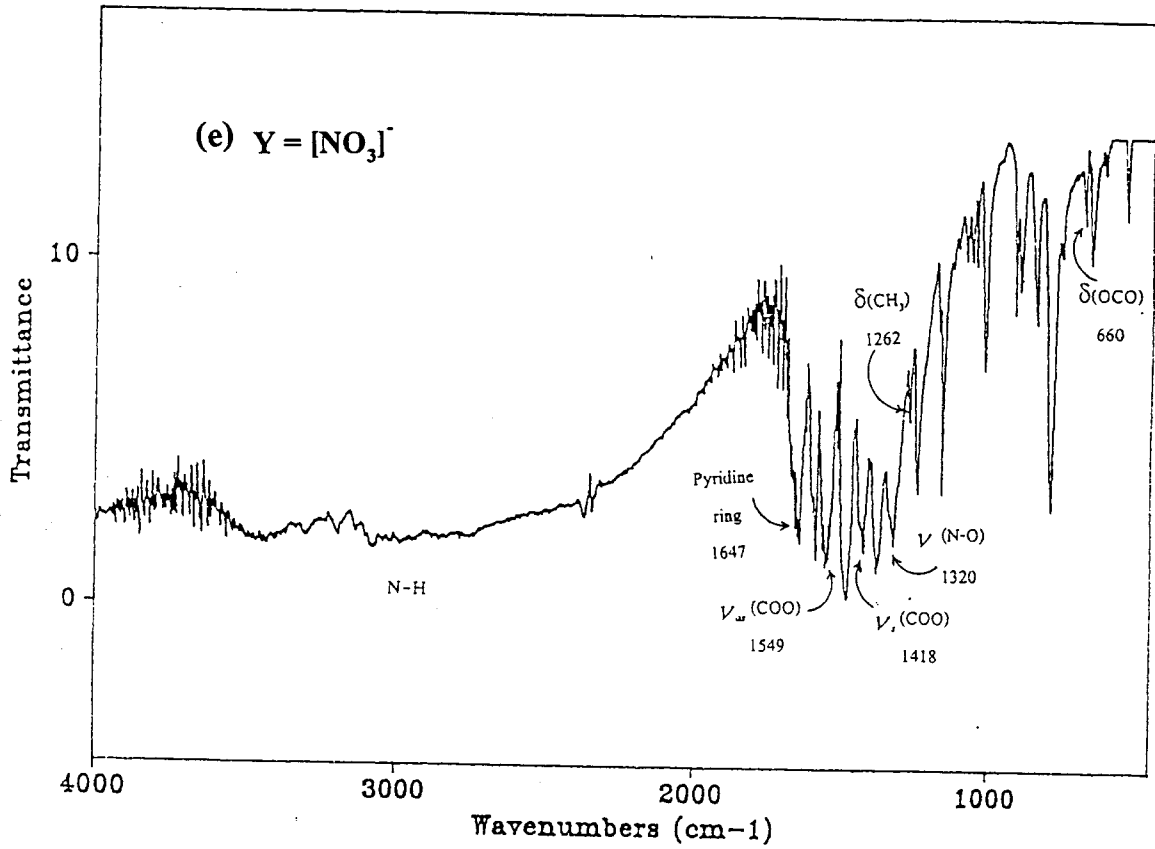
อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 2.1(h) พบว่าพีคของลิแกนด์โพรฟิออนเนต เป็นแบนด์เข้มของ CO_2 stretching ที่ตำแหน่ง 1551 และ 1436 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1278 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 bending และที่ตำแหน่ง 650 cm^{-1} ซึ่งเป็น OCO stretching นอกจากนี้ยังพบแบนด์เข้มของ P-F stretching ที่ตำแหน่ง $850\text{-}841\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับลิแกนด์โพรฟิออนเนตและไอออน PF_6^- ในสารประกอบเชิงซ้อนและปรากฏพีคแรกของ pyridine ring ที่ตำแหน่ง 1638 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1} สอดคล้องกับระบบของลิแกนด์ bipyam ในสารประกอบเชิงซ้อน



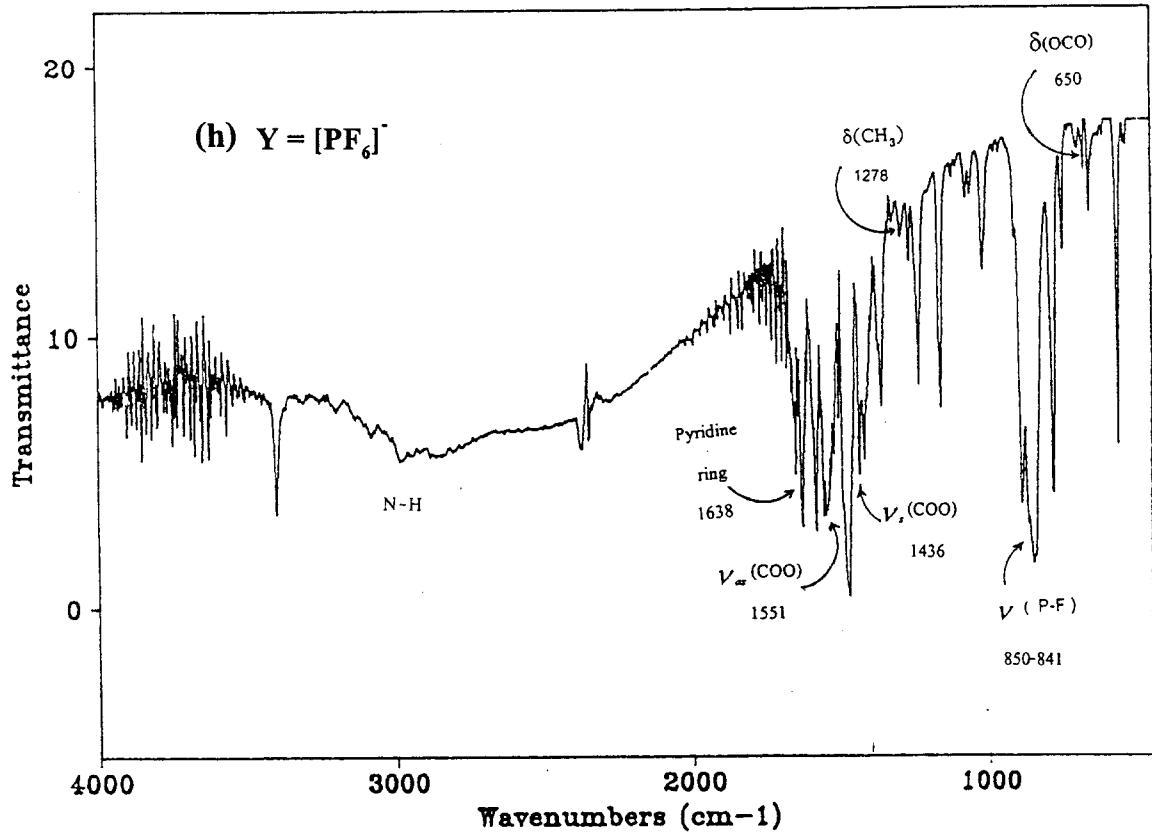
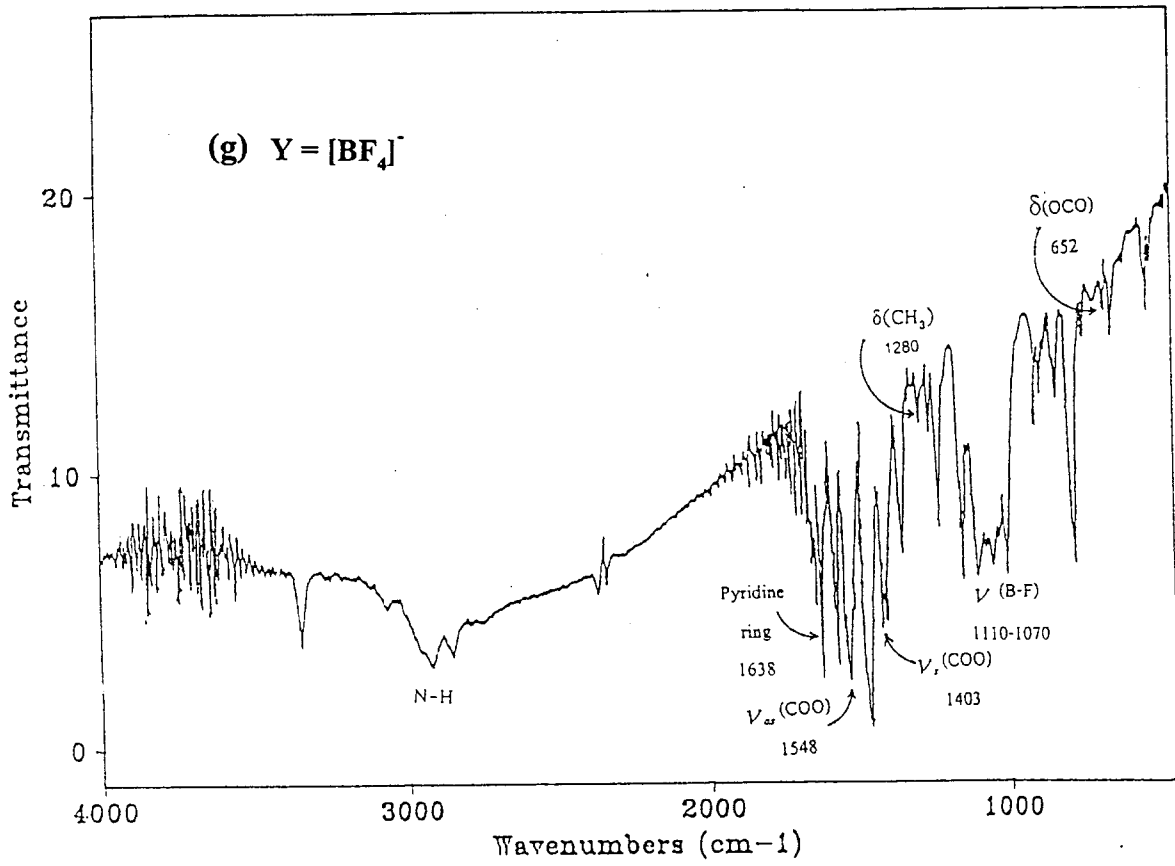
รูปที่ 2.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$
 เมื่อ $Y = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$ (a), Cl^- (b), Br^- (c), I^- (d), $[\text{NO}_3]^-$ (e),
 $[\text{ClO}_4]^-$ (f), $[\text{BF}_4]^-$ (g) และ $[\text{PF}_6]^-$ (h)



รูปที่ 2.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Y$ (ต่อ)



รูปที่ 2.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ (ต่อ)



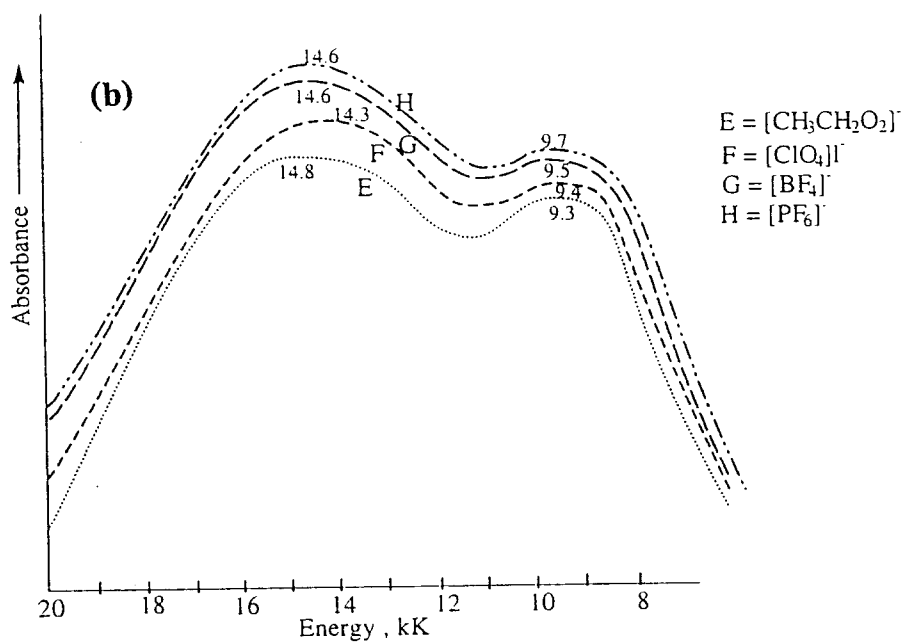
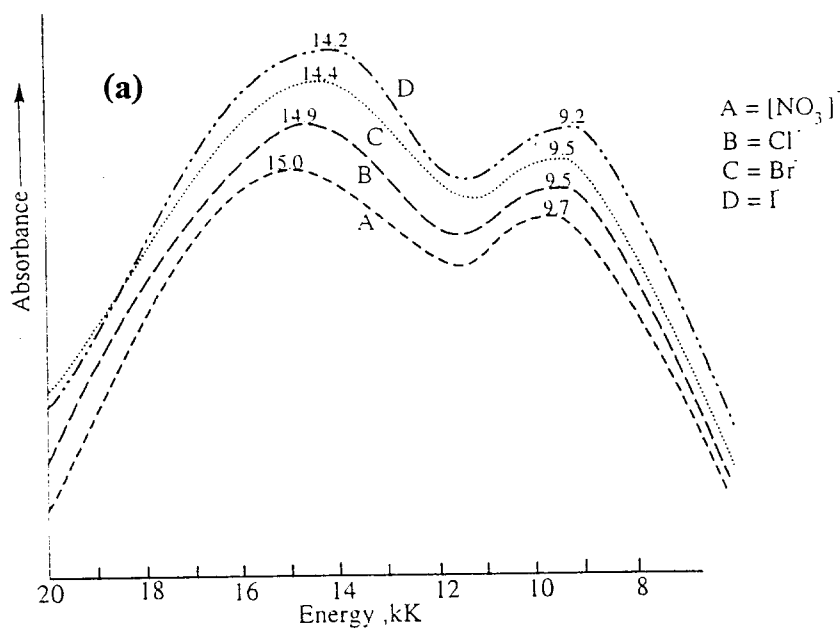
รูปที่ 2.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Y$ (ต่อ)

2.5 อิเล็กทรอนิกส์เฟลกแดนซ์สเปกตรา

อิเล็กทรอนิกส์เฟลกแดนซ์สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งหมดที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายกันมาก ประกอบด้วยพีค 2 พีคที่มีความเข้มเกือบเท่ากัน ปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ 9.2-9.7 และ 14.2-15.0 kK โดยพีคทั้งสองห่างกันประมาณ 5 kK ดังรูปที่ 2.2 สอดคล้องกับสเทอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral ของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีพฤติกรรม fluxional ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนมีสถานะพื้นเป็น d_{z^2} และแบนด์ทั้งสองเกิดจากการแทนที่ชั้นของอิเล็กตรอนจาก $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ และ $(d_{xz}, d_{yx}, d_{x^2-y^2}) \rightarrow d_{z^2}$ สำหรับแบนด์ที่มีพลังงานต่ำและพลังงานสูงตามลำดับ ในทางตรงข้าม ถ้าพิจารณาสเทอริโอเคมีแบบ square-pyramidal distorted octahedral ($4+1+1^*$) ซึ่งมีสถานะพื้นเป็น $d_{x^2-y^2}$ แบนด์ทั้งคู่จะสอดคล้องกับการแทนที่ชั้นของอิเล็กตรอนจาก $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ และ $(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}$ สำหรับแบนด์ ที่มีพลังงานต่ำและสูงตามลำดับ

อิเล็กทรอนิกส์เฟลกแดนซ์สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรม $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ ปรากฏพีค E_1 และ E_2 เฉลี่ยที่ตำแหน่ง 9.5 และ 14.6 kK ตามลำดับดังตารางที่ 2.2 ถ้าเปรียบเทียบสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้กับอนุกรมเดียวกันของออกซีแอนไอออนไนไตรท์ ซึ่งได้มีการศึกษาโครงสร้างมาก่อน พบว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ นี้ซึ่งเป็น cis-distorted octahedral อาจเปลี่ยนแปลงหรือบิดเบี้ยวได้ตั้งแต่แบบ regular cis-distorted octahedral, $\Delta O = 0.000 \text{ \AA}$, asymmetric cis-distorted octahedral, $\Delta O = <0.600 \text{ \AA}$ จนถึงแบบ square-pyramidal distorted octahedral, $\Delta O > 0.600 \text{ \AA}$ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการศึกษาโครงสร้างที่แน่นอนอย่างละเอียดของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมนี้ต่อไปโดยเทคนิคเอ็กซ์-เรย์ คริสตัลโลกราฟี

อิเล็กทรอนิกส์สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนในอนุกรมของลิแกนด์โพรพิออนเดนนี้แตกต่างกันเล็กน้อย อาจเนื่องจาก cation distortion isomers เหล่านี้มี static structure ของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ที่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลเนื่องจากมีสิ่งแวดล้อมในโครงผลึก หรือในเซลล์หน่วยที่ต่างกันของ cation - distortion isomers เหล่านี้

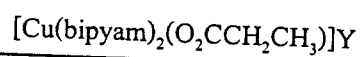


รูปที่ 2.2 แสดงอิเล็กทรอนิกส์เฟลคแดนซ์สเปกตราในระบบโพรฟิออนเนตของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ เมื่อ

(a) $\text{Y} = [\text{NO}_3]^-$, Cl^- , Br^- , I^-

(b) $\text{Y} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$

ตารางที่ 2.2 แสดงอิเล็กตรอนิครีเฟลกแดนซ์สเปกตราสำหรับอนุกรมของ



สารประกอบเชิงซ้อน	รีเฟลกแดนซ์สเปกตรา			
	E_1	E_2	E	$\Delta O, A^\circ$
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	9.5	14.9	5.4	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$	9.5	14.4	4.9	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$	9.2	14.2	5.0	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3] (\text{I})$	9.7	15.0	5.3	0.645
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.3	14.8	5.5	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{ClO}_4]$	9.4	14.3	4.9	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$	9.5	14.6	5.1	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{PF}_6]$	9.7	14.6	4.9	-