บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

การศึกษาครั้งนี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Y$, เมื่อ Y= Cl^-, Br^-, I^-, $[NO_3]^-$, $[CH_3CH_2CO_2]^-$, $[ClO_4]^-$, $[BF_4]^-$ และ $[PF_6]^-$ ในรูปของผลึกเดี่ยว วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์คอปเปอร์(II)ทั้งหมดที่ได้โดยเทคนิค microanalysis อินฟราเรด และอิเล็คทรอนิคสเปกโทรสโกปี สมบัติทางแม่เหล็กและ ศึกษาโครงสร้างผลึกของ $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][NO_3]$ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

4.1.1 การสังเคราะห์โดยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วนโมล

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)$[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Y$ เมื่อ Y = Cl^-, Br^-, I^-, $[NO_3]^-$, $[CH_3CH_2CO_2]^-$, $[ClO_4]^-$, $[BF_4]^-$ และ $[PF_6]^-$ โดยวิธีสังเคราะห์โดยตรงจากสัดส่วนโมลและมีตัวทำละลายผสมน้ำ-เอธานอลเป็นตัวกลางของการทำปฏิกิริยา การสังเคราะห์ได้แบ่งตามชนิดของสารตั้งต้นผลสรุปได้ดังนี้

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Y$
เมื่อ Y = Cl^- และ $[NO_3]^-$
สารตั้งต้นที่ใช้เป็น $CuX_2.nH_2O$ เมื่อ X = Cl^- และ $[NO_3]^-$

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน$[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Cl$ โดยใช้ $CuCl_2.2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ตัวทำละลายผสม น้ำ-เอธานอล (20:30 มล.) เป็นตัวกลางของการทำปฏิกิริยาสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:2 พบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้ม มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 178-180°C

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][NO_3]$ ใช้ $Cu(NO)_3.3H_2O$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ตัวทำละลายผสม น้ำ-เอธานอล (20:30 มล.) เป็นตัวกลาง

ของการทำปฏิกิริยาสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:2 พบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้ม มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน[Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)]Y
เมื่อ Y = Br$^-$, I$^-$, [CH$_3$CH$_2$CO$_2$]$^-$, [ClO$_4$]$^-$, [BF$_4$]$^-$ และ [PF$_6$]$^-$
สารตั้งต้นที่ใช้เป็น CuCO$_3$.Cu(OH)$_2$.H$_2$O

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวโดยใช้CuCO$_3$.CuCOH)$_2$.H$_2$O เป็นสารตั้งต้นของคอปเปอร์(II) และใช้ตัวทำละลายผสม น้ำ-เอธานอล (20:30 มล.) เป็นตัวกลางของการทำปฏิกิริยา ใช้กรดโพรพิออนิคเพื่อช่วยในการละลาย สัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:2 ใช้ H$_3$CH$_2$CO$_2$Na และเกลือที่สอดคล้องกับเคาว์เตอร์แอนไอออนในสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิดพบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้มของ [Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)]Br มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 214-215°C,
[Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)] I มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-219°C,
[Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)][ClO$_4$] มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 242-243°C,
[Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)] [BF$_4$] มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 214-215°C, และ
[Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)][PF$_6$] มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 213-215°C, ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)][CH$_3$CH$_2$CO$_2$].2H$_2$O พบว่าไม่ได้ผลึกที่ดีและบริสุทธิ์ แต่เป็นแผ่นบาง ๆ สีเขียวเข้ม มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 155-156°C จำเป็นต้องเตรียมโดยวิธีที่ 2

4.1.2 การสังเคราะห์จากกระบวนการรีออกซิจีเนชันของสารละลายคอปเปอร์(I)

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน [Cu(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)].2H$_2$O โดยรีดิวซ์สารละลายคอปเปอร์(II) ด้วยโลหะคอปเปอร์ภายใต้บรรยากาศปกติและภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน ในตัวทำละลายน้ำ อะซิโตไนไตรล์ และเอธานอลโดยสารละลายคอปเปอร์(II) เริ่มต้นใช้สัดส่วนโมลของ [Cu(II)(bipyam)(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)$_2$].2H$_2$O : bipyam เท่ากับ 1:1 และ 1:3 ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ

กรณีสัดส่วนโมลของCu(II):bipyam เท่ากับ 1:1 พบว่าสารละลายยังคงเป็นสีเขียวของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)แสดงว่าไม่ถูกรีดิวซ์ในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิดคือ น้ำ อะซิโตไนไตรล์ และเอธานอลและไม่พบผลึกของ $[Cu_2(II)(dpyam)_2(OH)_2(O_2CCH_2CH_3)_2]$ เมื่อเทียบกับ $[Cu_2(II)(dpyam)_2(OH)_2(FBF_3)_2]$ ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีเดียวกันนี้ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์

สำหรับสัดส่วนโมลของ Cu(II):bipyam เท่ากับ 1:3 พบว่าสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียวในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด แสดงว่าส่วนมากถูกรีดิวซ์เป็นสารละลายคอปเปอร์(I) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I) โดยออกซิเจนในอากาศคือผลึกสีฟ้าของ $[Cu(II)(bipyam)(CO_3)].3H_2O$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C

สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

กรณีสัดส่วนโมลของ Cu(II):bipyam เท่ากับ 1:1 ในตัวทำละลายน้ำ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I)เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียวของ $[(Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][CH_3CH_2CO_2].2H_2O$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 208-210°C ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และเอธานอล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I) เป็นผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ$[Cu(II)(bipyam)(CO)_3].3H_2O$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C

สำหรับสัดส่วนโมลของ Cu(II):bipyam เท่ากับ 1:3 ในตัวทำละลายน้ำ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I)เป็นผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $[Cu(II)(bipyam)(CO_3)].3H_2O$ ผสมกับผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียวของ $[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3][CH_3CH_2CO_2].2H_2O$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 208-210°C ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และเอธานอลพบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาลวาวจุดหลอมเหลวเท่ากับ 166-168°C ซึ่งไม่เสถียรผลึกจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในบรรยากาศและไม่สามารถนำไปวิเคราะห์ต่อไปได้ จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์รีออกซิจีเนชันสำหรับสัดส่วนโมลของ Cu(II):bipyam เท่ากับ 1:3 ในตัวทำละลายทั้ง 3 นั้นไม่พบสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipyam)(bipyam^{-1})(O_2CCH_2CH_3)]$เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนระบบเดียวกันนี้ของลิแกนด์

ไนไตรท์[Cu(II)(bipyam)(bipyam^{-1})(ONO)]และลิแกนด์ฟอร์เมต [Cu(II)(bipyam)(bipyam^{-1})(O_2CH)] ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์รีออกซิจีเนชันที่ได้มีการสังเคราะห์มาก่อนโดยวิธีเดียวกันนี้

4.1.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดประกอบด้วยสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)]Y เมื่อ Y = Cl^-, Br^-, I^-, $[NO_3]^-$, $[CH_3CH_2CO_2]^-$, $[ClO_4]^-$, $[BF_4]^-$ และ $[PF_6]^-$ ได้นำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค elemental microanalysis ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี(อิเล็กทรอนิครีเฟลกแตนซ์สเปกตรา) ผลการวิเคราะห์สรุปได้ดังนี้

จากการวิเคราะห์ธาตุของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดโดยเทคนิค elemental microanalysis ผลที่ได้สอดคล้องกับปริมาณสารสัมพันธ์ดังแสดงในตารางที่ 2.1

จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) [Cu(II)(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)]Y เมื่อ Y = Cl^-, Br^- I^-, $[NO_3]^-$, $[CH_3CH_2CO_2]^-$, $[ClO_4]^-$, $[BF_4]^-$ และ $[PF_6]^-$ พบว่าค่า effective magnetic moment (μ_{eff}) ที่ได้อยู่ในช่วง 1.85-2.10 BM. ซึ่งสอดคล้องกับการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^9 ของไอออนคอปเปอร์(II) ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 อนุภาค ในสารประกอบเชิงซ้อน และจัดอยู่ในระบบ magnetically dilute แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) ไม่มีหรือมีค่าน้อยมาก มีแนวโน้มเป็นสารประกอบเชิงซ้อนแบบมอนอเมอร์

อินฟราเรดสเปกตราของผลิตภัณฑ์คอปเปอร์ (II) ทั้งหมดสองคล้องกับการมีลิแกนด์ bipyam และ โพรพิออเนต ในแคตไอออนของสารประกอบเชิงซ้อน

ส่วนการวิเคราะห์สเทอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์ [Cu(II)(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)] Y เมื่อ Y = Cl^- ,Br^-, I^-, $[NO_3]^-$, $[CH_3CH_2CO_2]^-$,$[ClO_4]^-$, $[BF_4]^-$ และ $[PF_6]^-$ จากอิเล็กทรอนิครีเฟลกแตนซ์สเปกตรา พบว่าประกอบด้วยพีคหลัก 2 พีคปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ 9.2-9.7 kK และ 14.2-15.0 kK โดยพีคทั้งสองมีความเข้มใกล้เคียงกันและห่างกันประมาณ 5 kK) ซึ่งเกิดจากแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจาก $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ และ $d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ สอดคล้องกับสเทอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral ซึ่งอาจอาจมีแนวโน้มเป็นไปได้ตั้งแต่แบบ symmetric cis-distorted octahedral(4+2), ΔO = 0.000 Å ถึง asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*), ΔO<0.600 Å และจนถึงแบบ square-pyramidal distorted octahedral, ΔO>0.600 Å

4.2 โครงสร้างผลึกของ [Cu(II)(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)][NO$_3$](I)

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน(I) โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวพบว่า (I) ตกผลึกในหมู่ปริภูมิ $P2_1/c$ มีพารามิเตอร์ของเซลล์หน่วย a = 13.058, b = 8.677, c = 21.842 Å, β = 92.790° และ Z = 4 โครงสร้างประกอบด้วยแคตไอออน [Cu(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)]$^+$ และแอนไอออน [NO$_3$]$^-$ แคตไอออน [Cu(bipyam)$_2$(O$_2$CCH$_2$CH$_3$)]$^+$ มีโครโมฟอร์แบบ CuN$_4$O$_2$ และมีสเทอริโอเคมีพื้นฐานเป็นแบบ cis-distorted octahedral โดยมีกลุ่มโพรพิออเนตโคออร์ดิเนตกับไอออน Cu(II) อย่างอสมมาตรมาก ๆ , ΔO = 0.645 Å

อย่างไรก็ตามอาจพิจารณาโครงสร้างของ(I) ได้ว่าเป็นแบบ square-pyramidal distorted octahedral (4+1+1*) โดยมีมุม O(1)-Cu-N(2) ซึ่งเป็นมุมที่ฐานของโครงสร้างแบบ square pyramidal อยู่ตรงข้ามพันธะ Cu-N(5) ซึ่งเป็นพันธะที่ยาวในตำแหน่ง axial อะตอม Cu อยู่เหนือระนาบฐานสี่เหลี่ยมซึ่งเกิดจากอะตอม N(1), N(2), N(4) และ O(1) ไปในทิศทางของ N(5) ด้วยระยะทาง 0.26 Å และระนาบฐานสี่เหลี่ยมนี้บิดเบี้ยวแบบ trigonal โดยมีค่า τ เท่ากับ 0.22 ซึ่งใกล้เคียงกับของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบ regular square pyramidal (τ = 0) ดังนั้น (I) จึงมีโครงสร้างอยู่ระหว่างแบบ distorted square-based pyramidal five-coordinate ที่มีอะตอม O(2) โคออร์ดิเนตกับ Cu(II) ด้วยพันธะที่ยาวเป็นพันธะที่ 6 และแบบ asymmetric cis-distorted octahedral ซึ่งโครงสร้างทั้งสองมีรูปแบบของการโคออร์ดิเนตที่เหมือนกันคือเป็นชนิด (4+1+1*) หรืออธิบายอีกอย่างได้ว่าโครโมฟอร์ CuN$_4$OO$'$ มีโครงสร้างแบบ square pyramidal cis-distorted octahedral (4+1+1*)