

บทที่ 1

บทนำ

1.1 สเตอริโอเคมีของไอออนคอปเปอร์(I) และคอปเปอร์(II)^{1,2,3}

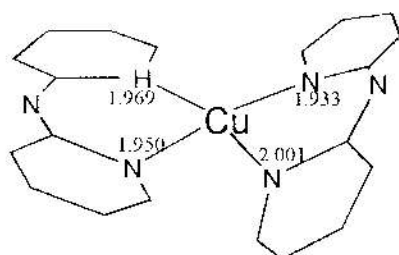
คอปเปอร์หรือทองแดงเป็นธาตุแทรนซิชันแถวแรกอยู่ในหมู่ IB มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์แบบ $[Ar]3d^{10}4s^1$ เลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ มีได้หลายค่าคือ 0, +1, +2, +3 และ +4 เลขออกซิเดชันที่เสถียรและพบมากที่สุดคือ +2 รองลงมาคือ +1 แต่ +3 และ +4 พบน้อยมาก ส่วนเลขออกซิเดชัน 0 ไม่เสถียร มักพบในอินเตอร์เมดิเอต ในบางปฏิกิริยาเท่านั้น คอปเปอร์(I) พบน้อยกว่าคอปเปอร์(II) และมักถูกออกซิไดซ์เป็นคอปเปอร์(II)ได้ง่ายอย่างไรก็ตามสารประกอบคอปเปอร์(I)จะเสถียรมากขึ้น ถ้าเป็นสารประกอบ ที่อยู่ในสถานะของแข็ง สารประกอบคอปเปอร์(I) ส่วนใหญ่ไม่มีสี หรือมีสีเหลืองสีส้มหรือสีแดง ขึ้นกับชนิดของลิแกนด์ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) มีสีเขียวและสีฟ้า

1.1.1 สเตอริโอเคมีของไอออนคอปเปอร์(I)^{1,3}

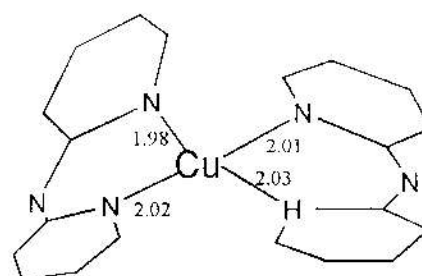
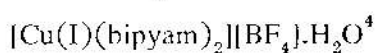
คอปเปอร์(I) มีโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์แบบ $[Ar]3d^{10}$ ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลจึงไม่มี d-d แทรนซิชันปรากฏเป็นอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมในช่วงวิสิเบิล (visible) สีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เกิดจากการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) ระหว่างโลหะและลิแกนด์ ในทำนองเดียวกัน สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จะไม่ให้พีคของอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกตรัมเช่นกัน ดังนั้น โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จึงวิเคราะห์จากสมบัติทางสเปกโทรสโกปีไม่ได้ จึงจำเป็นต้องอย่างยั้งที่ต้องสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์(I) ให้ได้ผลึกเดี่ยว (single crystal) สำหรับหาโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวบริสุทธิ์ต่อไป โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) มีทั้งที่เป็นมอนอนิวเคลียสและพอลินิวเคลียสซึ่งไอออนคอปเปอร์(I) มี

เลขโคออร์ดิเนชัน 2, 3, 4 และ 5 แต่เลขโคออร์ดิเนชันที่พบบ่อยที่สุด คือ 4 ซึ่งมีสเตอริโอเคมีเป็น tetrahedral มากกว่าแบบ square planar รองลงมาคือ เลขโคออร์ดิเนชัน 3 ดังตัวอย่าง ในรูปที่ 1.1 ส่วนเลขโคออร์ดิเนชัน 2 และ 5 พบน้อยมาก สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไม่ค่อยเสถียรจะถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ได้ง่าย จึงต้องศึกษาหาวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลึกเดี่ยว

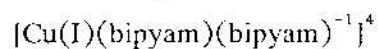
1. Compressed tetrahedral



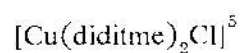
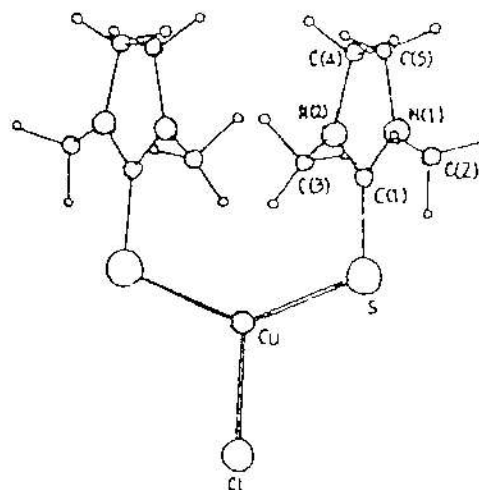
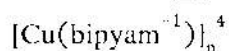
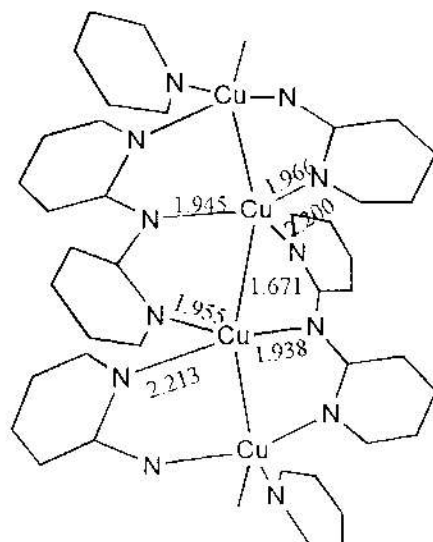
Dihedral angle 81°



Dihedral angle 86.05°



2. Trigonal planar



รูปที่ 1.1 สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)

1.1.2 สเตอริโอเคมีของไอออนคอปเปอร์(II)¹⁻³

คอปเปอร์(II) มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ $[Ar]3d^9$ สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่จะบิดเบี้ยว(distortion)ไปจากโครงสร้างปกติเนื่องจากปรากฏการณ์ Jahn-Teller ซึ่งได้สรุปไว้ในตาราง 1.1 และรูปที่ 1.2 จากเหตุผลนี้ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) มีสเตอริโอเคมีได้หลายแบบแตกต่างจากสารประกอบของธาตุทรานซิชันอื่น ๆ สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) จะสัมพันธ์กับสมบัติทางสเปกโทรสโกปีจึงสามารถทำนายโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) จากสมบัติทางสเปกโทรสโกปีได้

รูปที่ 1.2 แสดงสเตอริโอเคมีทั้งหมดของไอออนคอปเปอร์(II) ที่รู้โครงสร้างแล้วซึ่งสเตอริโอเคมีแบบ elongated tetragonal และ elongated rhombic octahedral พบมากที่สุด ตัวอย่างเช่น $[Cu(NH_3)_4(NO_2)_2][11]$ 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 $[Cu(dien)_2][NO_3]_2$ [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 ปกติมีโครโมฟอร์แบบ CuN_4O_2 ซึ่งประกอบด้วยลิแกนด์ 2 ชนิด เป็นลิแกนด์แบบ bidentate chelate 2 โมเลกุล ที่มีไนโตรเจน 2 อะตอมเป็นอะตอมให้อิเล็กตรอน และอีกชนิดเป็นลิแกนด์พวกออกซิเจนไอออน 1 ไอออน สูตรทั่วไปของแคตไอออนโคออร์ดิเนชันสเฟียร์คือ $[Cu(chelate)_2(OXO)]^+$ 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-โคออร์ดิเนตพบน้อยมากและพบว่าสเตอริโอเคมีแบบ square coplanar และ rhombic coplanar มีมากกว่าแบบ compressed tetrahedral แต่พบน้อยกว่าสเตอริโอเคมีของ 5-โคออร์ดิเนตและ elongated rhombic octahedral ตัวอย่างเช่น $Cs_2[CuCl_4]$ [2] ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ compressed tetrahedral ส่วนสเตอริโอเคมีของ 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 ยังมี 5-โคออร์ดิเนตอยู่เหมือนเดิม โครงสร้างแบบ square pyramidal ที่บิดเบี้ยวแบบ trigonal พบใน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}][\text{PF}_6]$ [5] เมื่อเปรียบเทียบกับ การบิดเบี้ยวแบบ tetrahedral $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)][\text{S}_2\text{O}_8]$ [6] สเทอริโอเคมีที่มี 5-โคออร์ดิเนตซึ่งการบิดเบี้ยวแบบต่าง ๆ จะเกิดผ่านวิถีทางของกลไก Berry Twist⁴⁶

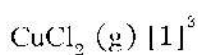
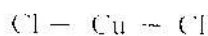
สเทอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{ONO})_2]$ [15] มีโครงสร้างแบบ elongated rhombic octahedral ของ 6-โคออร์ดิเนตมีโครโมฟอร์แบบ (4+2) และสเทอริโอเคมีที่อยู่ระหว่าง 5-โคออร์ดิเนตและ 6-โคออร์ดิเนตที่มีโครโมฟอร์แบบ (4+1+1*) ดังตัวอย่าง $[\text{Cu}(\text{babz})(\text{O}_2\text{NO})(\text{HOMe})][\text{NO}_3]$ [16] สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันมากกว่า 6 พบน้อยมาก เกิดกับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{py})_3(\text{O}_2\text{NO})_2]$ (15) และ $\text{Ca}[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16) ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 7 และ 8 ตามลำดับดังในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 สรุปสทอริเคมีของไอออนคอปเปอร์(II) ซึ่งรู้โครงสร้างแล้ว พร้อมด้วยสมมาตรโมเลกุลและความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทาง

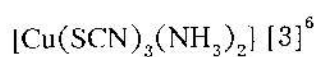
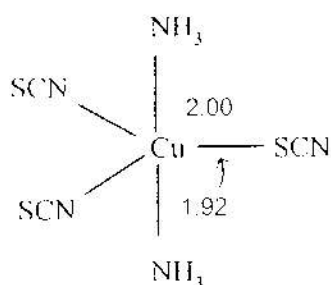
เรขาคณิตแบบปกติและแบบบิดเบี้ยว¹

Linear- C_{2v}	Trigonalbipyramidal- D_{3h}	Distorted square pyramidal	Square pyramidal- C_{4v}
$CuCl_2$ (gaseous) (1)	$[Cu(NH_3)_2Ag(SCN)_3]$ (2)	$[Cu(bipy)_2(OH_2)] [S_2O_6]$ (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}	$[Cu(3\text{ Me-acac})_2]$ (8)
$RbPb[Cu(NO_2)_6]$ (5)		$[Cu(NH_3)_4(NO_2)_2]$ (7)	
Compressed rhombic	Cis-distorted octahedral- C_2	Trigonal octahedral- D_3	Elongated rhombic
Octahedral- D_2	$[Cu(phen)_2(O_2CCH_3)]$	$[Cu(en)_3][SO_4]$ (11)	Octahedral - D_{2h}
$[Cu(dien)_2][NO_3]_2$ (9)	$[BF_4] \cdot 2H_2O$ (10)		$Ba_2[Cu(HCO_2)_6] \cdot 4H_2O$ (12)
Compressed tetrahedral- D_{2d}	Asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*)	Seven coordinate - C_{2v} (3+2+2*)	Eighth coordinate - S_4 (4+4*)
$[Cu(bipyam)_2][ClO_4]$ (13)	$[Cu(bipy)_2(O_2CCH_3)][ClO_4] \cdot H_2O$ (14)	$[Cu(py)_3(O_2NO)_2]$ (15)	$Ca[Cu(CH_3CO_2)_4] \cdot 6H_2O$ (16)

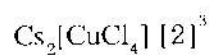
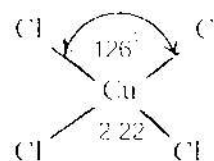
1. Linear



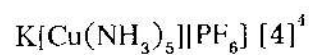
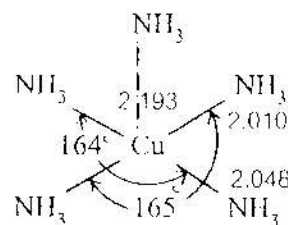
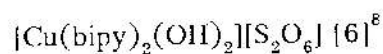
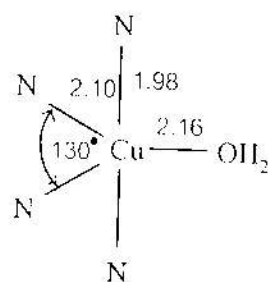
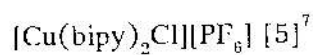
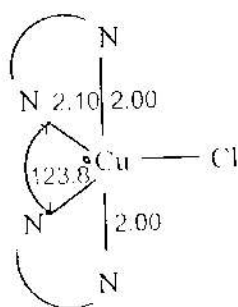
3. Trigonal bipyramidal



2. Compressed tetrahedral

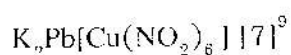
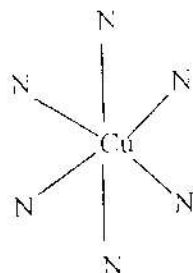


4. Square pyramidal

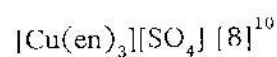
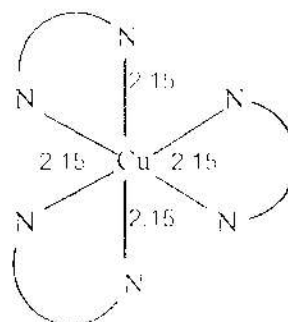
5. Trigonal distorted square pyramidal และ Tetrahedral distorted square pyramidal
ดังตัวอย่างตามลำดับ

รูปที่ 1.2 สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)

6. Octahedral

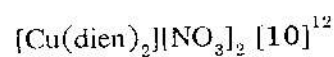
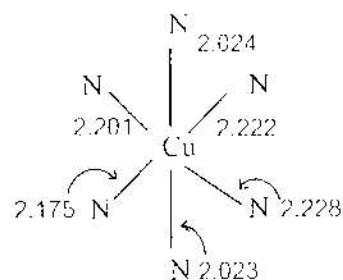
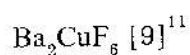
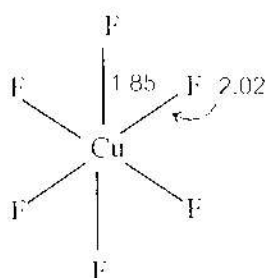


7. Trigonal octahedral



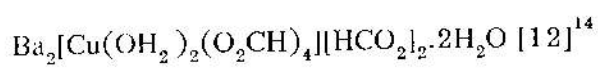
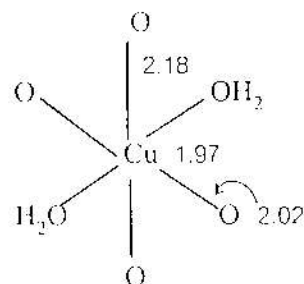
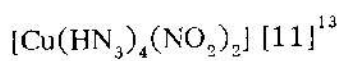
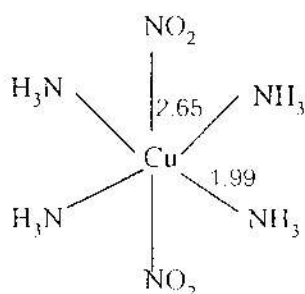
8. Compressed tetragonal octahedral และ Compressed rhombic octahedral

ตั้งตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ



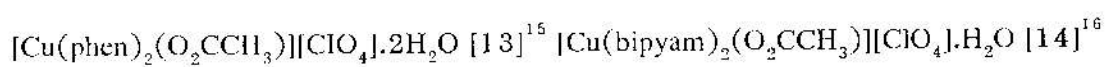
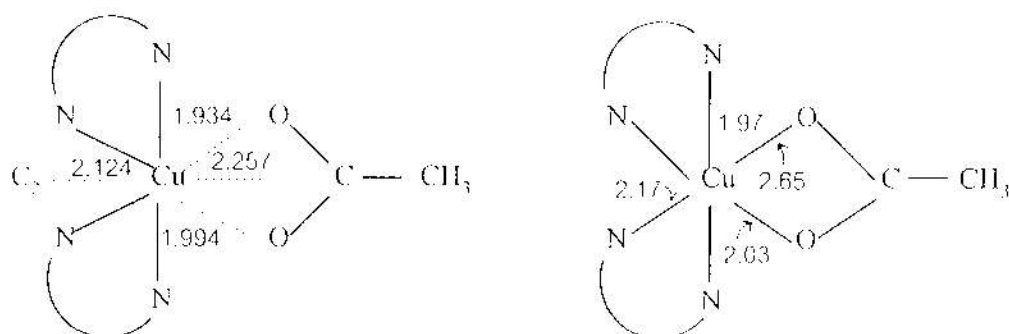
9. Elongated tetragonal octahedral และ Elongated rhombic octahedral

ตั้งตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ

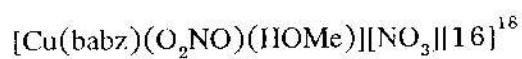
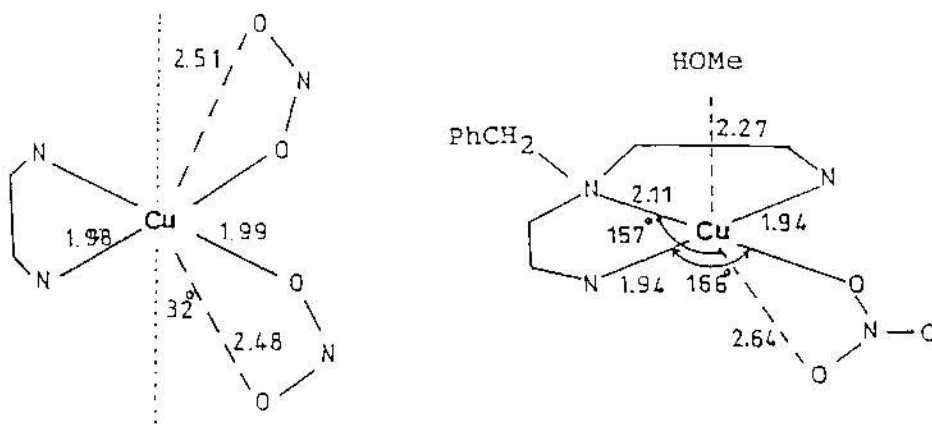


รูปที่ 1.2 สเทอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) (ต่อ)

10. Symmetric cis-distorted octahedral และ asymmetric cis-distorted octahedral
 ดังตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ



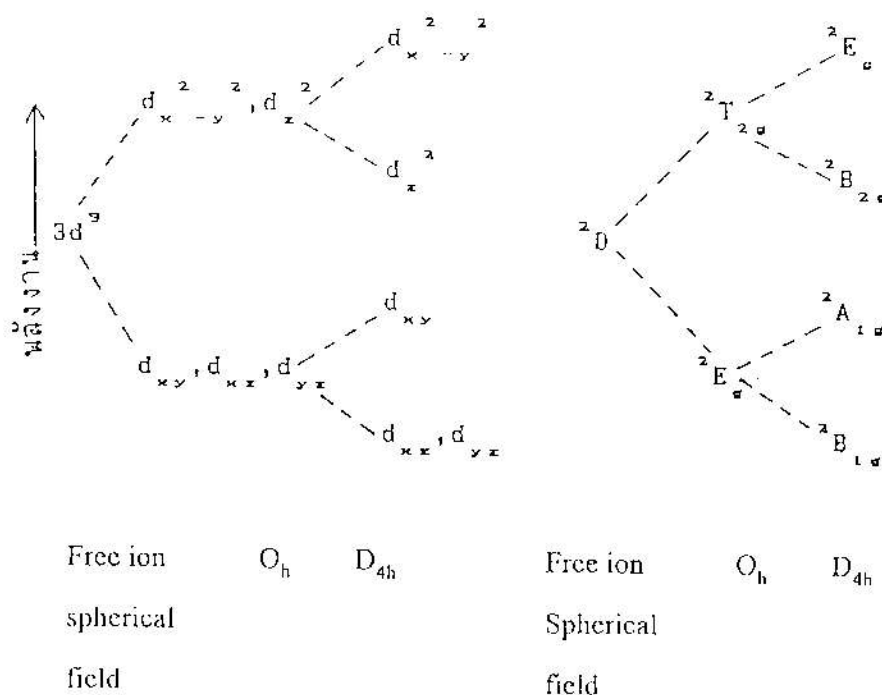
11. six-coordinate elongated rhombic octahedral ($\text{N}_2\text{O}_2\text{O}_2$) และ square pyramidal
 distorted octahedral(4+1+1*)



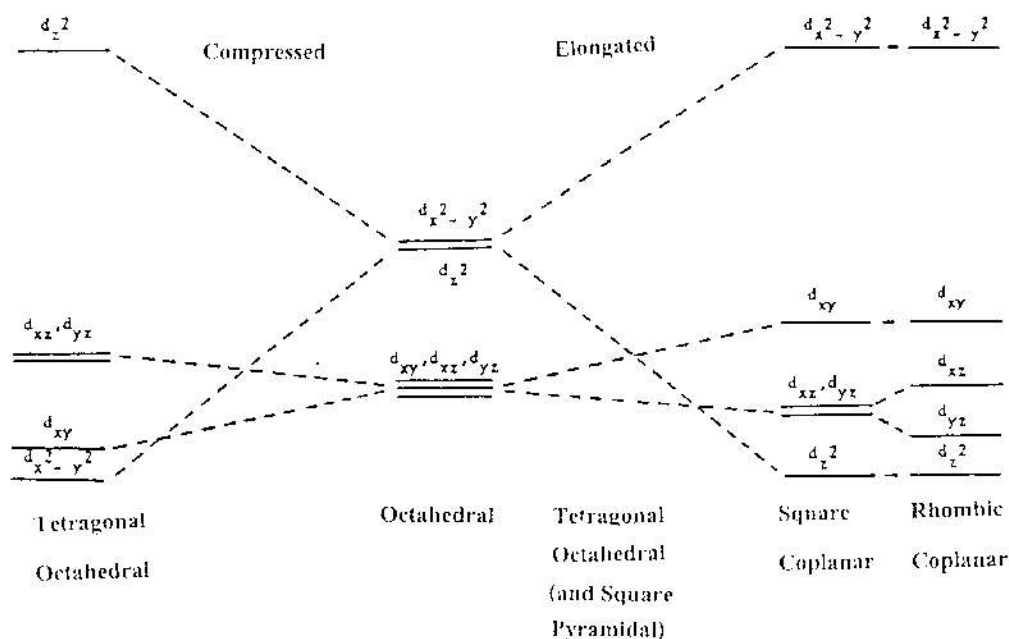
รูปที่ 1.2 สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) (ต่อ)

1.2 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของคอปเปอร์(II)^{1,2}

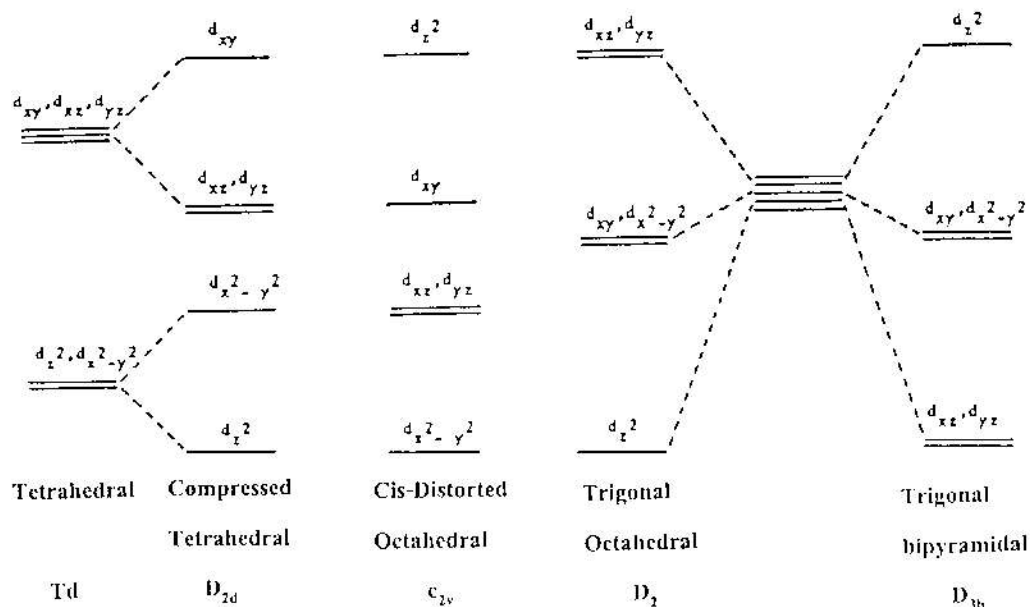
คอปเปอร์(II) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $[\text{Ar}]3d^9$ มีสถานะพื้นของรัสเซลล์ ซอนเดอร์เป็น 2D ในเทอมของ 2D จะมีการแยกของระดับพลังงานของ d-orbital ทั้งห้า ซึ่งถ้าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนออกตะฮีดรัลหรือเททราฮีดรัลจะแยกออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกมีสามออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากันคือ d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} หรือ e_g และกลุ่มที่สองมีออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันคือ $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ หรือ e_g การแยกของระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 สำหรับสเทอริโอเคมีที่มีสมมาตรต่างกันนั้นจะต่างกันเนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะกับลิแกนด์เปลี่ยนไปตามสเทอริโอเคมีดังแสดงในรูปที่ 1.4, 1.5, 1.6, 1.7(ก) และ (ข)



รูปที่ 1.3 แสดงการแยกระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัล และสถานะสเปกโทรสโกปีสำหรับ ไอออนคอปเปอร์ในสนามผลึกแบบ elongated octahedral^{1,2}



รูปที่ 1.4 แสดงการแยกของระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลของไอออนโคอปเปอร์(II) ในสนามผลึกแบบ compressed และ elongated tetragonal octahedral^{1,2}



รูปที่ 1.5 แสดงการแยกของระดับพลังงานของ d- ออร์บิทัลของไอออนโคอปเปอร์(II) ในสนามผลึกแบบ tetrahedral ,cis-distorted octahedral ,trigonal octahedral และ trigonal bipyramidal^{1,2}

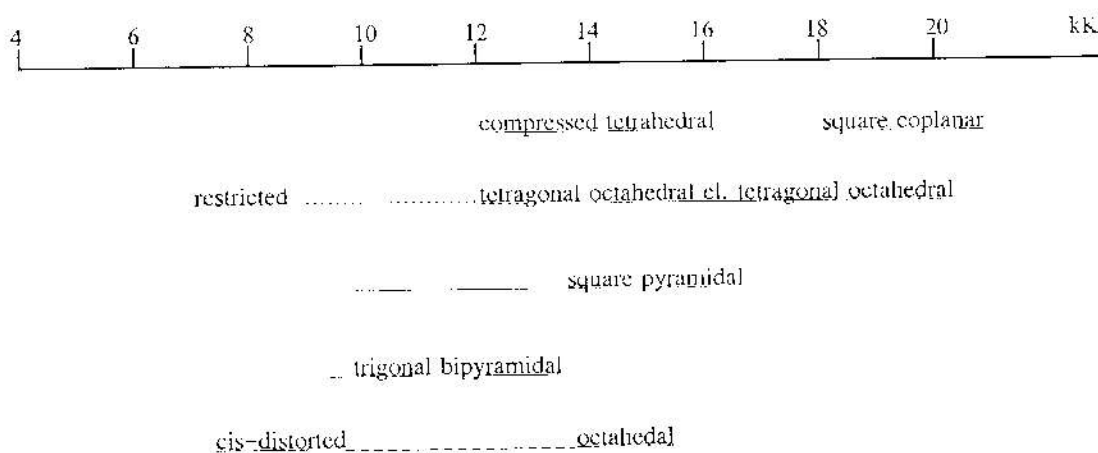
จากทฤษฎีสถานะพลังงานสามารถสรุปสภาวะพื้นของสารประกอบเชิงซ้อนโคอปเปอร์(II) ที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 แสดงสภาวะพื้นของสารประกอบเชิงซ้อนโคอปเปอร์(II) ที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ^{1,2}

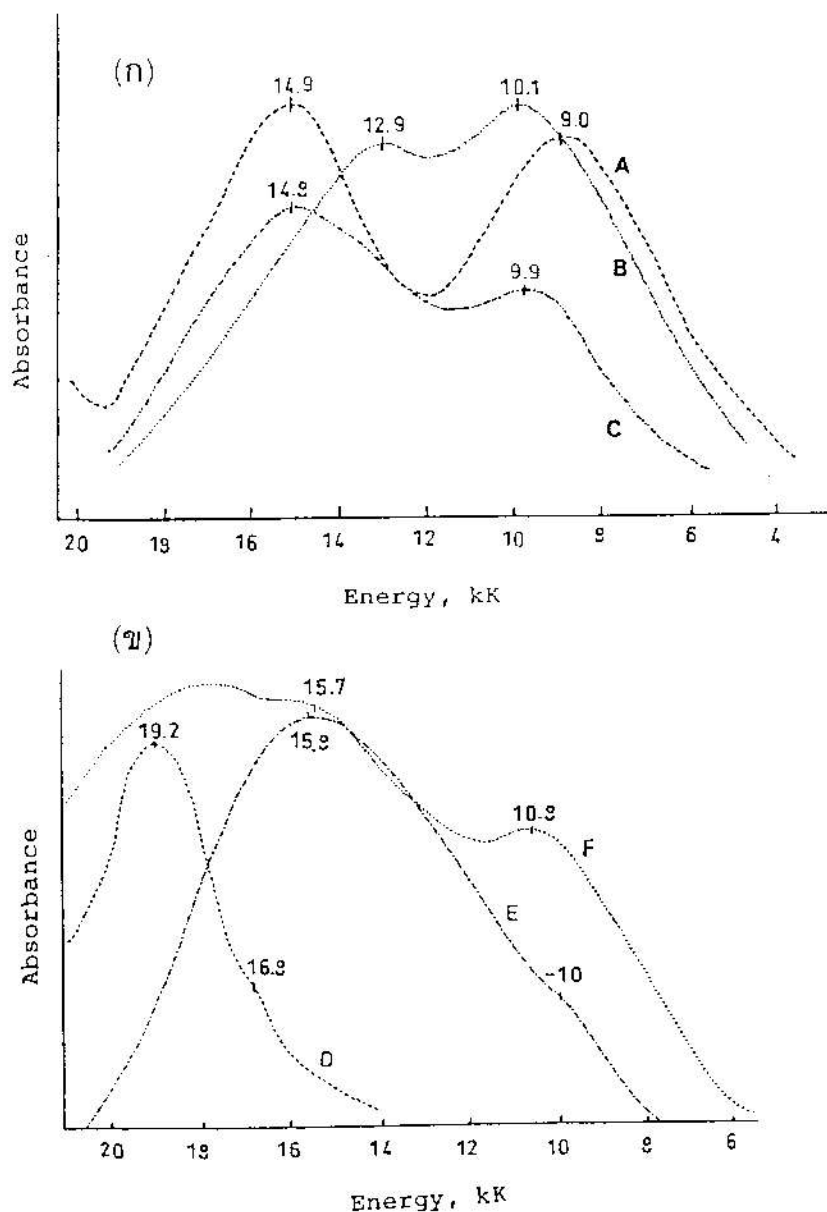
สภาวะพื้น	สเทอริโอเคมี
$d_{x^2-y^2}^1$	elongated tetragonal octahedral elongated rhombic octahedral square coplanar square pyramidal
d_z^1	compressed tetragonal octahedral compressed rhombic octahedral linear trigonal bipyramidal cis-distorted octahedral
d_{xy}^1	compressed tetrahedral square coplanar-Cu (acac) ₂ type

1.3 อิเล็กทรอนิกส์ฟิวส์รีเฟลคแตนซ์สเปกตรัม^{9,19} (Electronic diffuse reflectance spectra)

อิเล็กทรอนิกส์ฟิวส์รีเฟลคแตนซ์สเปกตรัมเป็น d-d สเปกตรัมซึ่งเกิดจากการดูดกลืนคลื่นแสงส่วนใหญ่ในช่วงวิสิเบิล ของสารตัวอย่างที่เป็นผง สารประกอบเชิงซ้อนโคออร์ดิเนต (II) ที่มีสเตอริโอเคมีแบบต่าง ๆ จะมีอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมที่ต่างกันทั้งจำนวนแบนด์ ตำแหน่งและลักษณะรูปร่างของแบนด์ รูปที่ 1.6 แสดงถึงช่วงพลังงานของ d-d ทรานซิชันสำหรับโครโมฟอร์ CuN_x ในสเตอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างสเตอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อนโคออร์ดิเนต (II) กับลักษณะของอิเล็กทรอนิกส์ สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 1.7 (ก) และ (ข)



รูปที่ 1.6 แสดงช่วงพลังงานของ d - d ทรานซิชันสำหรับ โครโมฟอร์ CuN_x ^{9,19}



รูปที่ 1.7 แสดงอิเล็กทรอนิกส์เฟลคแดนซ์สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ^{9,19}

- (ก) 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)
- (ข) D $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (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)

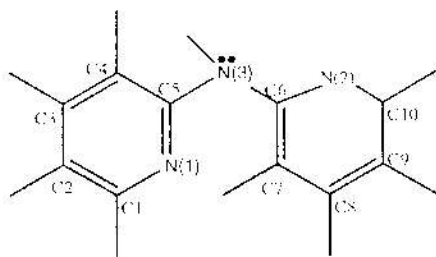
รูปที่ 1.7 A เป็นตัวอย่างของสเปกตร้าของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_2]$ ซึ่งมีสเทอริโอเคมีแบบ *cis*-distorted octahedral พบว่าประกอบด้วยแบนด์สองแบนด์ซึ่งมีความเข้มเกือบเท่ากันปรากฏที่ตำแหน่ง 14.9 kK และ 9.0 kK แบนด์ทั้งคู่อยู่ห่างกันประมาณ 5 kK รูป B เป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีสเทอริโอเคมีแบบ distorted trigonal bipyramidal ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ช่วงพลังงานต่ำ (10.1 kK) และมีบ่าเกิดที่ช่วงพลังงานสูง 12.9 kK รูป C เป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}][\text{ClO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีสเทอริโอเคมีแบบ distorted square pyramidal ลักษณะของสเปกตรัมประกอบด้วยพีคหลักเกิดขึ้นทางด้านพลังงานสูง (14.8 kK) และมีบ่าในช่วงพลังงานต่ำกว่า (9.9 kK) รูป D เป็นสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ มีสเทอริโอเคมีแบบ square planar ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ในช่วงพลังงานสูง (19.2 kK) และมีบ่าเกิดที่ช่วงพลังงานต่ำกว่า (16.9 kK) ส่วนรูป E เป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OCIO}_3)]\cdot \text{H}_2\text{O}$ มีสเทอริโอเคมีแบบ elongated rhombic octahedral ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ที่ช่วงพลังงานค่อนข้างสูง (15.8 kK) และมีบ่าปรากฏอยู่ในช่วงพลังงานต่ำกว่า (10.0 kK) และรูป F เป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2][\text{ClO}_4]_2$ ซึ่งมีสเทอริโอเคมีแบบ compressed tetrahedral ให้แบนด์ที่มีลักษณะค่อนข้างกว้าง มีความเข้มสูงเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน octahedral ซึ่งประกอบด้วยพีคหลักเกิดที่พลังงานค่อนข้างสูง (15.7 kK) และมีบ่าเกิดที่ช่วงพลังงานต่ำกว่า (10.8 kK)

1.4 ลิแกนด์ 2,2'-ไบพริดีลามีน

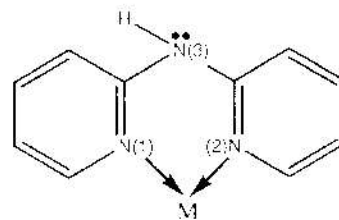
2,2'-ไบพริดีลามีน [2,2'-bipyridylamine(bipyam) หรือ di-2-pyridylamine(dpyam)] เป็นลิแกนด์พวงคีเลต (chelate) ที่มีไนโตรเจน 2 อะตอมจากวงพิริดีน เป็นอะตอมให้อิเล็กตรอน (donor atom) ซึ่งปกติ bipyam จะโคออร์ดิเนตแบบไบเดนเทต ดังรูปที่ 1.8 (ข) เมื่อ bipyam อยู่ในสารละลายเบส ไฮโดรเจนที่ N(3) จะหลุดออกไปทำให้เกิด bipyam^{-1} ซึ่งโคออร์ดิเนตกับโลหะได้ทั้งแบบไบเดนเทต ดังรูปที่ 1.8 (ค) และแบบไตรเดนเทต ดังรูปที่ 1.8 (ง) ส่วนรูปที่ 1.8 (ก) เป็นโครงสร้างของลิแกนด์ bipyam อิสระ

สารประกอบเชิงซ้อนในระบบของลิแกนด์ bipyam, bipyam^{-1} และลิแกนด์ผสม bipyam กับ bipyam^{-1} เช่น สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^{-1})_4\text{Cl}_2]$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{ONO})]$ จะให้อินฟราเรดสเปกตร้าของ pyridine ring ที่ต่างกัน ดังรูปที่ 1.9 (ก), (ข) และ (ค) ตามลำดับ ในระบบของลิแกนด์ bipyam พีคแรกของ pyridine ring จะปรากฏที่ 1640 cm^{-1} และมี N-H stretching ที่ประมาณ 3000 cm^{-1} ในระบบของลิแกนด์ (bipyam^{-1}) พบว่าพีคแรกของ pyridine ring เลื่อนไปที่ตำแหน่งประมาณ 1600 cm^{-1} และไม่มีพีคของ N-H stretching ส่วนในระบบลิแกนด์ผสม(bipyam)(bipyam^{-1}) พบว่าพีคแรกของ pyridine ring เลื่อนไปที่ตำแหน่งประมาณ

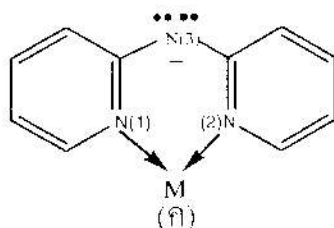
1660 cm^{-1} โดยความเข้มของพีคลดลง ในทำนองเดียวกันความเข้มของ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1} ก็ลดลงด้วย



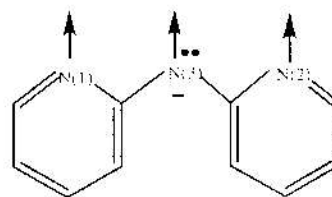
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

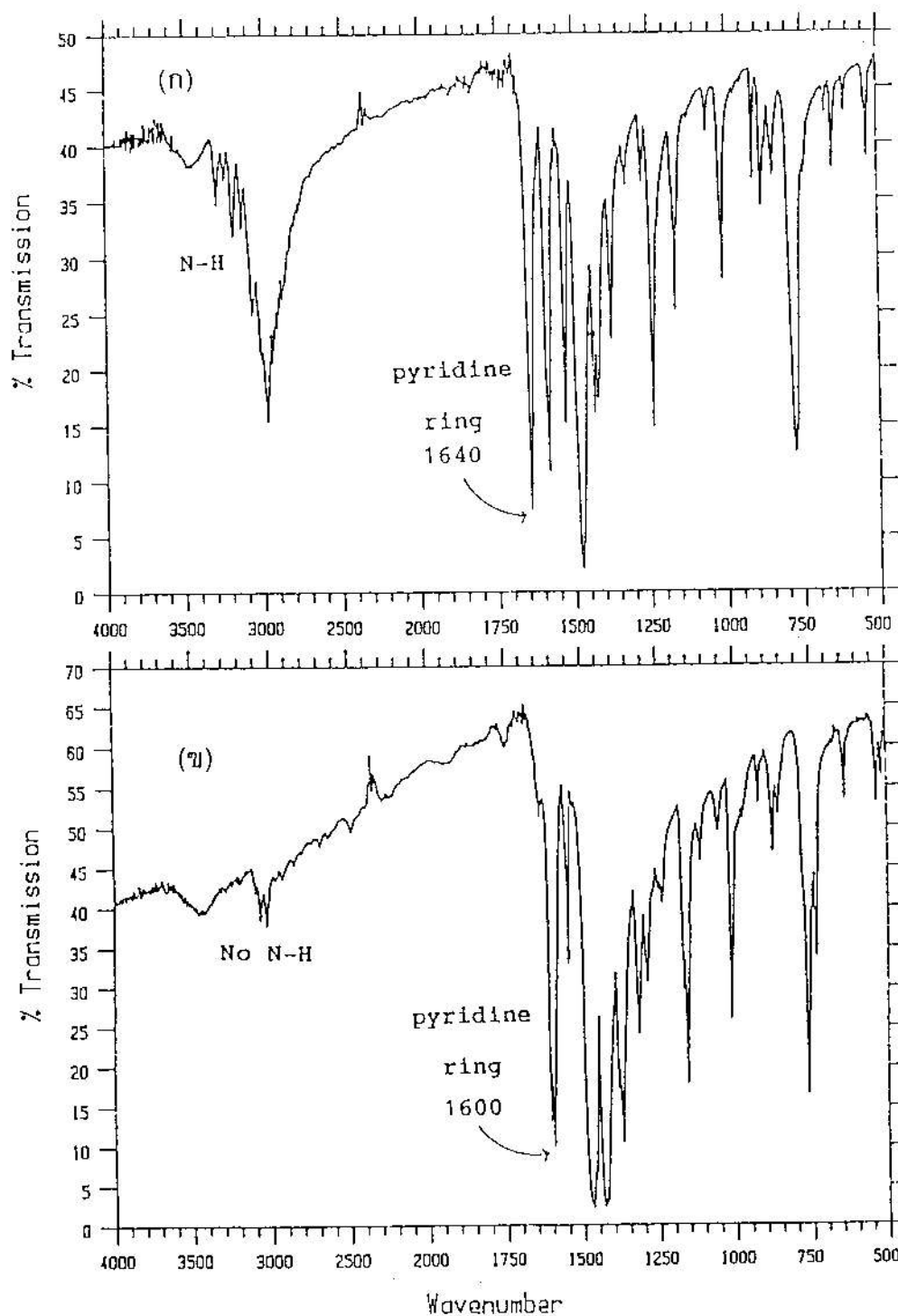
รูปที่ 1.8 แสดงรูปการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์ bipyam , bipyam^{-1} และโครงสร้างของ bipyam อิสระ

(ก) bipyam อิสระ

(ข) การสร้างพันธะแบบ ไบเดนเทต ของ bipyam

(ค) การสร้างพันธะแบบ ไบเดนเทต ของ bipyam^{-1}

(ง) การสร้างพันธะแบบ ไตรเดนเทต ของ bipyam^{-1}

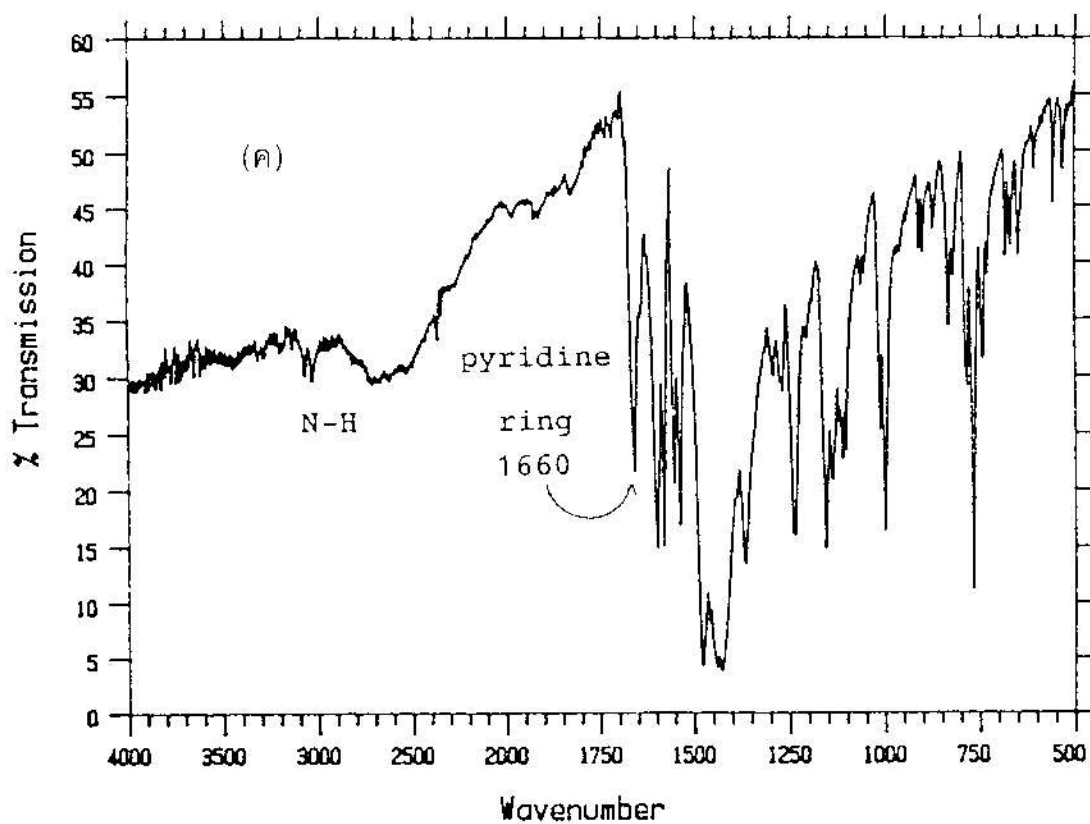


รูปที่ 1.9 แสดงความแตกต่างของอินฟราเรดสเปกตรัมในระบบของ ลิแกนด์ bipyam , bipyam^{-1} และ mixed $(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})$

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

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

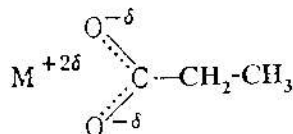
(ค) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{ONO})]$, mixed $(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})$



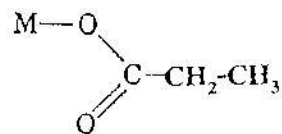
รูปที่ 1.9 แสดงความแตกต่างของอินฟราเรดสเปกตรัมในระบบของ ลิแกนด์ bipyam , bipyam^{-1} และ mixed $(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})$ (ต่อ)

1.5 ลิแกนด์โพรพionate (Propionate ligand)^{3,20}

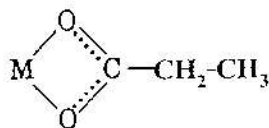
โพรพionateเป็นออกซิเจนไอออน สามารถโคออร์ดิเนตกับโลหะได้คล้ายกับ ลิแกนด์อะซีเตต โดยมีออกซิเจนเป็นอะตอมให้อิเล็กตรอน รูปแบบการโคออร์ดิเนตกับ โลหะของลิแกนด์โพรพionateได้หลายรูปแบบ ดังรูปที่ 1.10 (ก) (ข) (ค) และ (ง)



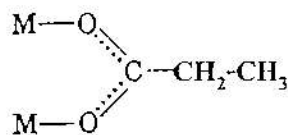
(ก)



(ข)



(ค)



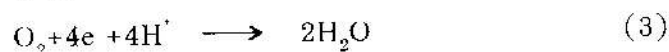
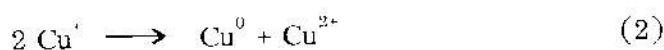
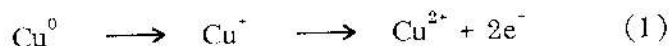
(ง)

รูปที่ 1.10 แสดงรูปการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์โพรพionate

- (ก) การสร้างพันธะไอออนิก (Ionic bond)
- (ข) การสร้างพันธะแบบ โมโนเดนเทต
- (ค) การสร้างพันธะแบบ ไบเดนเทต คีเลต
- (ง) การสร้างพันธะแบบ ไบเดนเทตบริดจิง

1.6 รีดอกซิจีเนชัน (Reoxygenation)

กระบวนการรีดอกซ์ของคอปเปอร์ (I) / (II) เป็นที่น่าสนใจ เพราะเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการทางชีวภาพ³ ประกอบด้วย กระบวนการที่เกี่ยวข้อง อยู่ 3 ขั้นตอนคือ (1) อิเล็กโทรไลติกออกซิเดชัน (electrolytic oxidation) หรือรีดักชัน (reduction)(สมการ1) (2) Disproportionation(สมการ2) และ (3) รีดอกซิจีเนชันของคอปเปอร์(I)โดยออกซิเจน (สมการ3) สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) มักไม่เสถียรและถูกออกซิไดซ์กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ได้ง่าย โดยออกซิเจนในบรรยากาศ



สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) โดยรีดิวซ์สารละลายคอปเปอร์(II) (สมการ1) ซึ่งจะได้ดีภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากก๊าซออกซิเจน เพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายคอปเปอร์(I)ที่ได้ถูกออกซิไดซ์ไปเป็นคอปเปอร์(II) จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จำนวนมาก ที่ประกอบด้วยโมเลกุลออกซิเจน

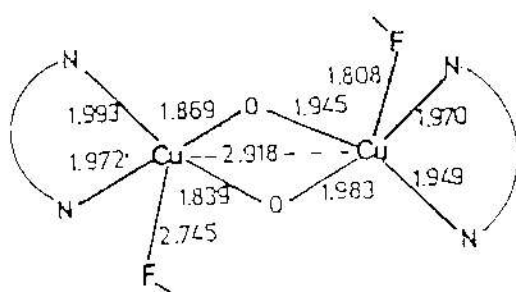
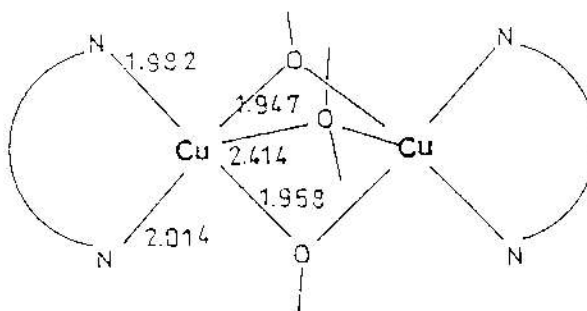
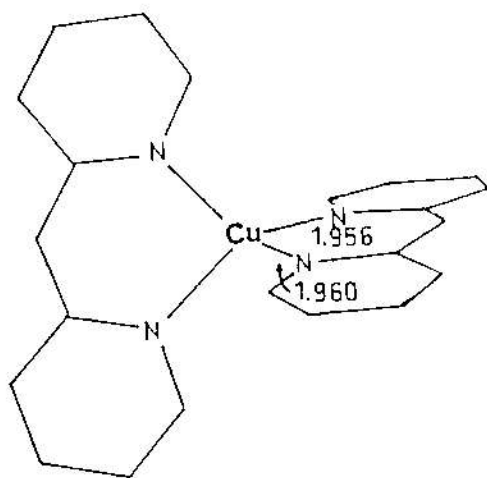
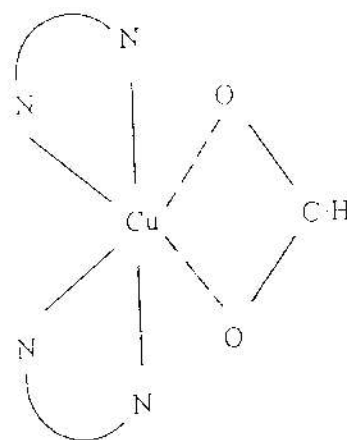
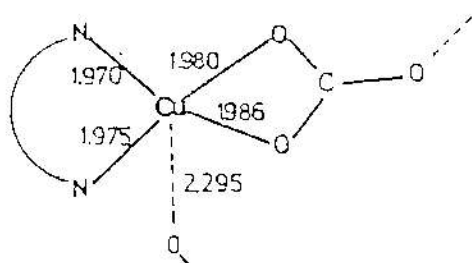
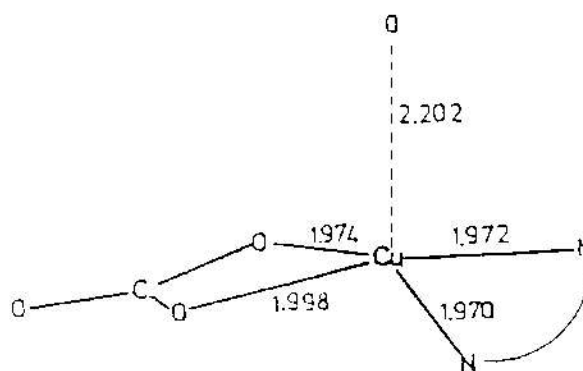
คอปเปอร์(I) สามารถทำปฏิกิริยากับ dioxygen ในสารละลายได้ แต่การควบคุมปฏิกิริยาเพื่อให้ได้สารประกอบคอปเปอร์ที่ประกอบด้วย dioxygen นั้นทำได้ยาก เนื่องจากสารประกอบ copper-dioxygen สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้อีกหรือมีการเปลี่ยนแปลงในตัวทำละลาย โครงสร้างของสารประกอบ copper-dioxygen ตัวแรกคือ $[\{\text{tris}(2\text{-pyridyl})\text{methylamine}\}\text{Cu}\cdot 2(\text{O}_2)]\cdot 0.5\text{EtO}^{21}$ ประกอบด้วยทรานส์ O_2 ซึ่งเป็นสะพานเชื่อมระหว่างไอออนคอปเปอร์ทั้ง 2 โครงสร้าง tetrahedral ของ $\mu_4\text{-OXO-Cu}_4$ ของ $[(\text{nmp})_3\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OH}_2)]\cdot \text{nmp}^{22}$ ซึ่งได้จากการเกิดออกซิเดชันของ CuCl ใน n-methyl-2-pyrrolidinone, nmp แต่ไม่มี dioxygen

รีดอกซิจีเนชันของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)หลายตัว ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายและปริมาณของลิแกนด์ที่ใช้ ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาของไอออน $[\text{Cu(I)}(\text{chelate})_2]^+$ กับโมเลกุลออกซิเจนที่เป็นสารออกซิไดซ์ เมื่อ chelate = bipy, phen, bipyam หรือลิแกนด์ตัวอื่น ๆ ที่คล้ายกันนี้ ออกซิเดชันของ $[\text{Cu(I)}(\text{bipy})_2][\text{ClO}_4]$ โดยออกซิเจนในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ เช่น ไนโตรมีเทน (nitromethane) หรืออะซิโตนไนโตรส เกิดเป็น $[\text{Cu(II)}(\text{bipy})_2\text{ONO}][\text{ClO}_4]^{23}$ และได้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบนี้เพื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipy})_2(\text{ONO})][\text{NO}_3]^{24}$ ออกซิเดชันของ $[\text{Cu(I)}$

(phen)₂][ClO₄] ใน DMF โดยออกซิเจนได้สารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(phen)₂(O₂CH)][ClO₄].dmf²⁵ ในขณะที่ [Cu(I)(2,9-Me₂phen)₂][ClO₄] ในอะซิโตไนไตรล์ และกรด ไตรคลอโรอะซิติกในปริมาณเกินพอ ได้สารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(dmp)₂(ONO)][CCl₃CO₂]²⁶

เมื่อมีโมเลกุลน้ำมาเกี่ยวข้องในโครงสร้างผลึกจะทำให้เกิดเป็นสะพานไฮดรอกซี (OH) เช่นออกซิเดชันของ [Cu(I)(phen)₂(npm)] ในตัวทำละลายผสมน้ำ-เมทานอล เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(phen)(OH)]₂[NO₃]₂.2H₂O²⁷ และออกซิเดชันของสารละลายของ [Cu(I)(bipyam)₂][BF₄] ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ได้ผลึกของ [Cu(II)(bipyam)(OH)(FBF₃)]₂²⁸ ดังรูปที่ 1.11(ก) ในขณะที่สารละลายของ [Cu(I)(bipyam)₂]Cl ในตัวทำละลายเอทานอล เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam)(OH)(OH₂)_{0.5}]₂Cl₂.2H₂O²⁸ ดังรูปที่ 1.11(ข) สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งสองมีไฮดรอกซีเป็นสะพานเชื่อมระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) เกิดเป็นไดเมอร์ ซึ่งแวดล้อมรอบคอปเปอร์(II) มีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบ distorted square pyramidal และเมื่อสารละลายของ [Cu(I)(bipyam)₂][BF₄].H₂O ที่มีปริมาณของ bipyam มากเกินพอ ถูกออกซิไดซ์ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ได้สารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam⁻¹)₂]⁴ ดังรูปที่ 1.11(ค) ซึ่งมีโครงสร้างแบบ compressed tetrahedral นอกจากนี้รีออกซิเจเนชันของสารละลายของ [Cu(I)(bipyam)₂][NO₂] ที่มีปริมาณ bipyam มากเกินพอ ในตัวทำละลายน้ำ ได้สารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam)(bipyam⁻¹)(ONO)]²⁹ ในขณะที่สารละลายของ [Cu(I)(bipyam)₂][O₂CH] ในตัวทำละลายเอทานอล ถูกออกซิไดซ์เกิดเป็น [Cu(II)(bipyam)(bipyam⁻¹)(O₂CH)]²⁹ ดังรูปที่ 1.11(ง) สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองที่ได้นี้ มีโครงสร้างแบบ cis-distorted octahedral และมีโครโมฟอร์แบบ CuN₄O₂

สารละลายของคอปเปอร์-ออกซิเจน สามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ที่ประกอบด้วยคาร์บอนเนต และสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(I)(bipyam)₂]X มักถูกออกซิไดซ์ในบรรยากาศกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam)(CO₃)]₂.3H₂O³⁰ หรือ [Cu(II)(bipyam)(CO₃)(OH₂)]₂.2H₂O³¹ ดังรูปที่ 1.11 (จ) และ (ฉ) ตามลำดับ ผลึกของ [Cu(I)(bipyam)₂][BF₄].H₂O ในตัวทำละลายเมทานอล ถูกออกซิไดซ์ได้สารประกอบเชิงซ้อนของ [Cu₂(II)(bipyam)₄(CO₃)]₂[BF₄]₂.2.6H₂O³¹ และสารละลายของ [Cu(I)(bipy)₂][ClO₄] ในตัวทำละลายเมทานอลและน้ำ ถูกออกซิไดซ์ ได้สารประกอบเชิงซ้อน [Cu₆(bipy)₁₀(HCO₃)(OH)₂][ClO₄]₈²⁹

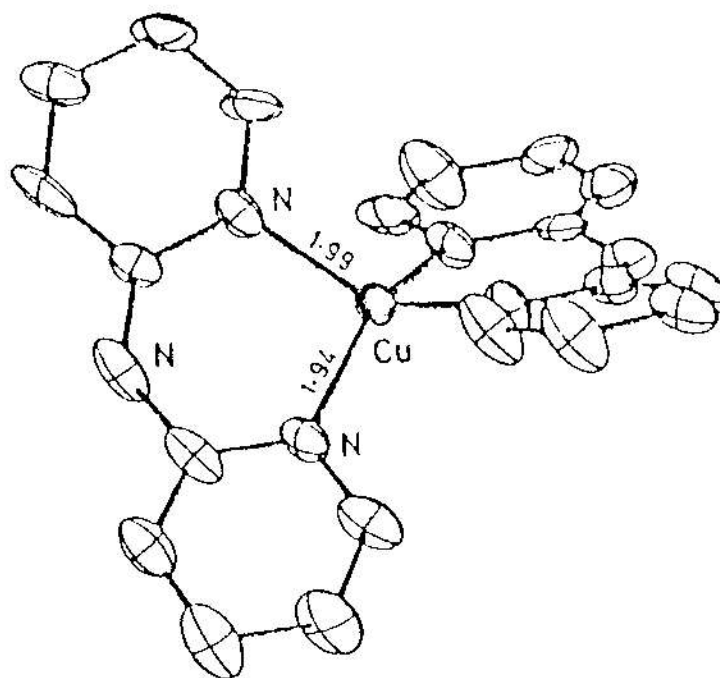
(ก) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{OH})(\text{FBF}_3)]_2$ ²⁶(ข) $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})(\text{OH})(\text{OH}_2)_6]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁶(ค) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam}^{-1})_2]^{4+}$ (ง) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CH})_2]^{29}$ (จ) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{CO}_3)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ³⁰(ฉ) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{CO}_3)(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³¹

รูปที่ 1.11 แสดงสเทอร์โอเคมีของผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชันของคอปเปอร์(II)

1.7 การสังเคราะห์และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)

ในระบบของลิแกนด์ bipyam ที่มีการศึกษามาก่อน

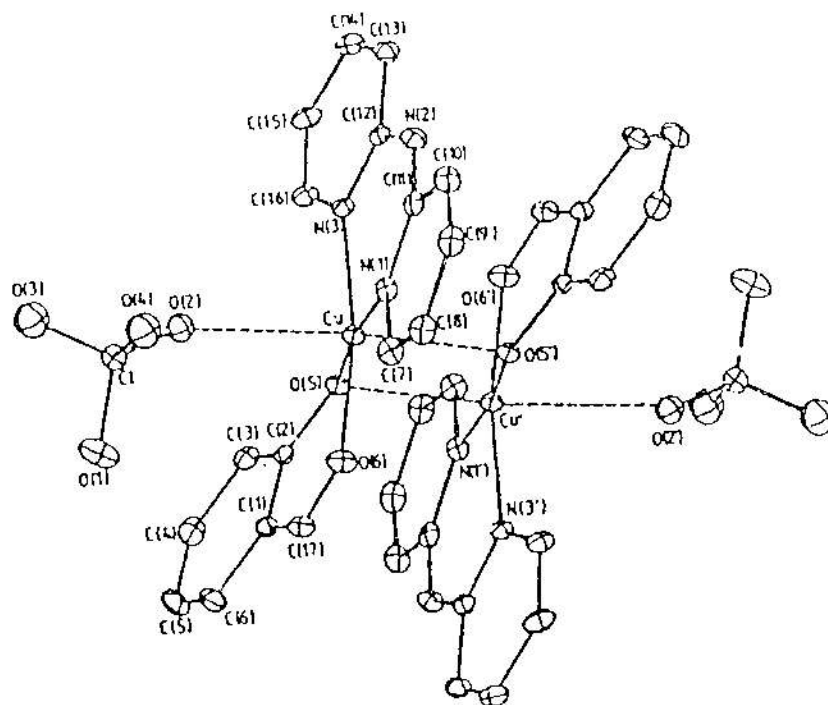
J.E. Johnson และคณะ³² ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{dpyam})_2][\text{ClO}_4]$ ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ 2,2'-bipyridylamine เป็นสารตั้งต้น ในตัวทำละลายผสมเอทานอล-อะซิโตน พบว่ามีสเทอริโอเคมีแบบ compressed tetrahedral ดังรูปที่ 1.12 ลิแกนด์ dpyam ทั้งสอง โคออร์ดิเนตกับไอออนคอปเปอร์(II) แบบ bidentate มี dihedral angle เท่ากับ 55.6° มีโครโมฟอร์ CuN_4 ความยาวพันธะระหว่าง Cu-N(1) และ Cu-N(2) เท่ากับ 1.94 (1) และ 1.99(1) Å ตามลำดับ



รูปที่ 1.12 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu(II)}(\text{dpyam})_2][\text{ClO}_4]$

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu(II)}(\text{dpyam})_2][\text{ClO}_4]$ คือ monoclinic C_2/c , $a = 9.35$, $b = 12.88$, $c = 19.69$ Å, $\beta = 102.8^\circ$, $Z = 4$, $D_m = 1.74$, $D_x = 1.74$ gcm⁻³, $\mu = 1.28$ mm⁻¹, (MoK α) และ $R = 0.050$

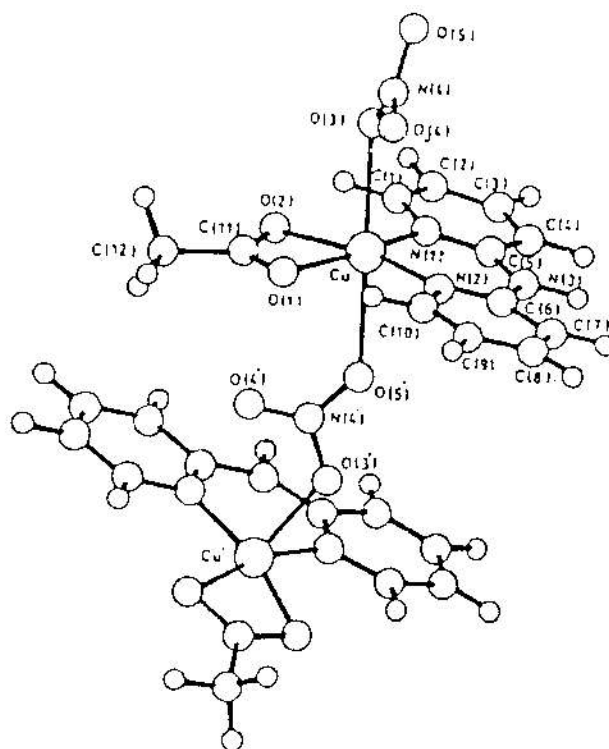
M.T.Garland and J.Y. LE Marouille³³ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II}) (\text{dpyam})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)][\text{ClO}_4]$ สังเคราะห์โดยใช้ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ 2,2'-bipyridylamine เป็นสารตั้งต้น ทำการรีฟลักซ์ในอะซิโตนไตรล์ เพื่อไล่น้ำออก พบว่าโมเลกุลเป็นไดเมอร์ ดังรูปที่ 1.13 มีโครโมฟอร์แบบ $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'_2$ แต่ละโครโมฟอร์จัดตัวแบบ elongated octahedral ความยาวพันธะระหว่าง $\text{Cu}-\text{O}(\text{ClO}_4)$ เท่ากับ 2.642 Å และ $\text{Cu}-\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ เท่ากับ 2.436 Å ความยาวพันธะเฉลี่ยที่ระนาบฐานสี่เหลี่ยมเท่ากับ 1.979 Å พันธะระหว่างไอออน คอปเปอร์(II) กับอะตอมออกซิเจน จาก salicylaldehyde มี 2 พันธะ ซึ่งเชื่อมโมเลกุลทั้งสองเข้าด้วยกัน



รูปที่ 1.13 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)][\text{ClO}_4]$

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)][\text{ClO}_4]$ คือ triclinic, P1, $a = 9.363$, $b = 9.964$, $c = 10.093$ Å, $\alpha = 75.39$, $\beta = 73.49$, $\gamma = 83.34^\circ$, $Z = 2$, $D_m = 1.70$, $D_x = 1.733$ g cm⁻³, $\mu = 1.448$ mm⁻¹, $F(000) = 462$, (MoK α), $R = 0.045$

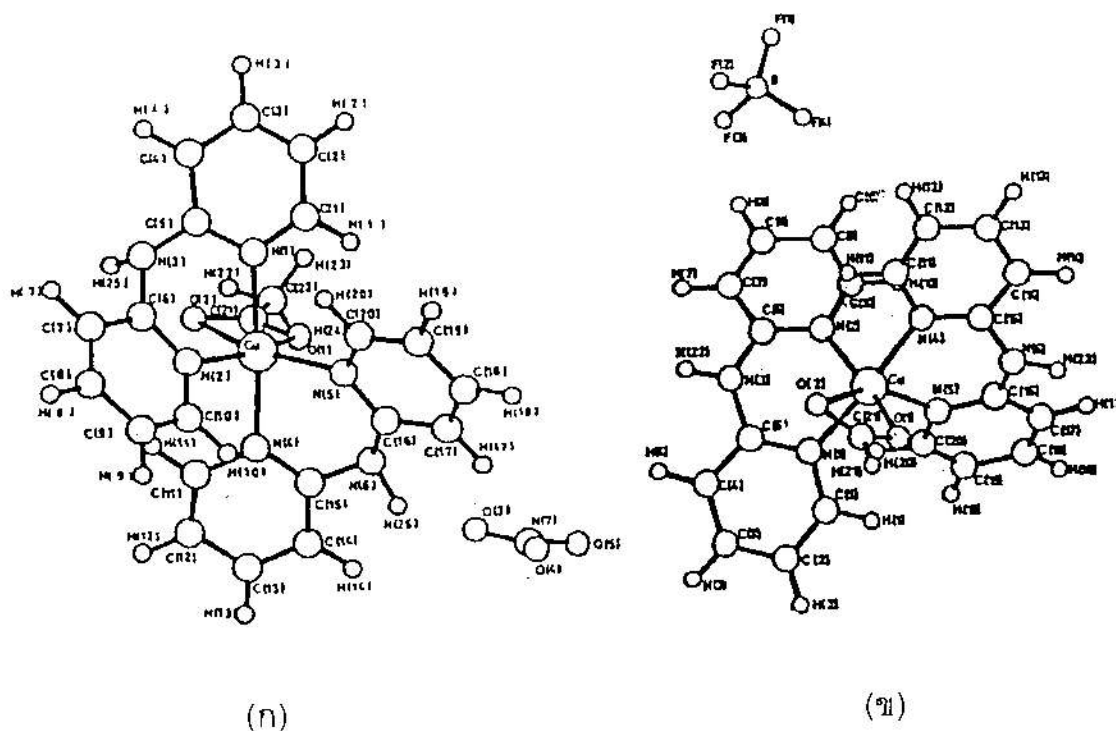
S. Aduldech และ B.J. Hathaway³⁴ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II}) (\text{dpyam})(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]$ ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridylamine และ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ เป็นสารตั้งต้น ในตัวทำละลายผสม น้ำ-เอทานอล พบว่าโมเลกุลเป็นโซ่ยาว ดังรูปที่ 1.14 ซึ่งไอออนคอปเปอร์(II) มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ elongated rhombic octahedral และโครโมฟอร์แบบ $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}_2'$ แต่ละโครโมฟอร์เชื่อมต่อกันด้วยพันธะระหว่าง ไอออนคอปเปอร์(II) กับอะตอมออกซิเจนจากไนเตรตซึ่งโคออร์ดิเนตกับไอออนคอปเปอร์(II) แบบ bidentate bridging ความยาวพันธะในแนว elongated คือ $\text{Cu}-\text{O}(3)$ และ $\text{Cu}-\text{O}(5')$ เท่ากับ 2.454 และ 2.603 Å ตามลำดับ ส่วนความยาวพันธะเฉลี่ยที่ระนาบฐานสี่เหลี่ยมเท่ากับ 2.242 Å



รูปที่ 1.14 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})(\text{NO}_3)(\text{O}_2\text{CCH}_3)]$

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})(\text{NO}_3)(\text{O}_2\text{CCH}_3)]$ คือ monoclinic, $P2_1/n$, $a = 12.859$, $b = 9.674$, $c = 12.247$ Å, $\beta = 113.52^\circ$, $D_m = 1.720$, $D_c = 1.692$ gcm⁻³, $\mu = 15.36$ mm⁻¹, (MoK α), $F(000) = 724$, $R = 0.037$

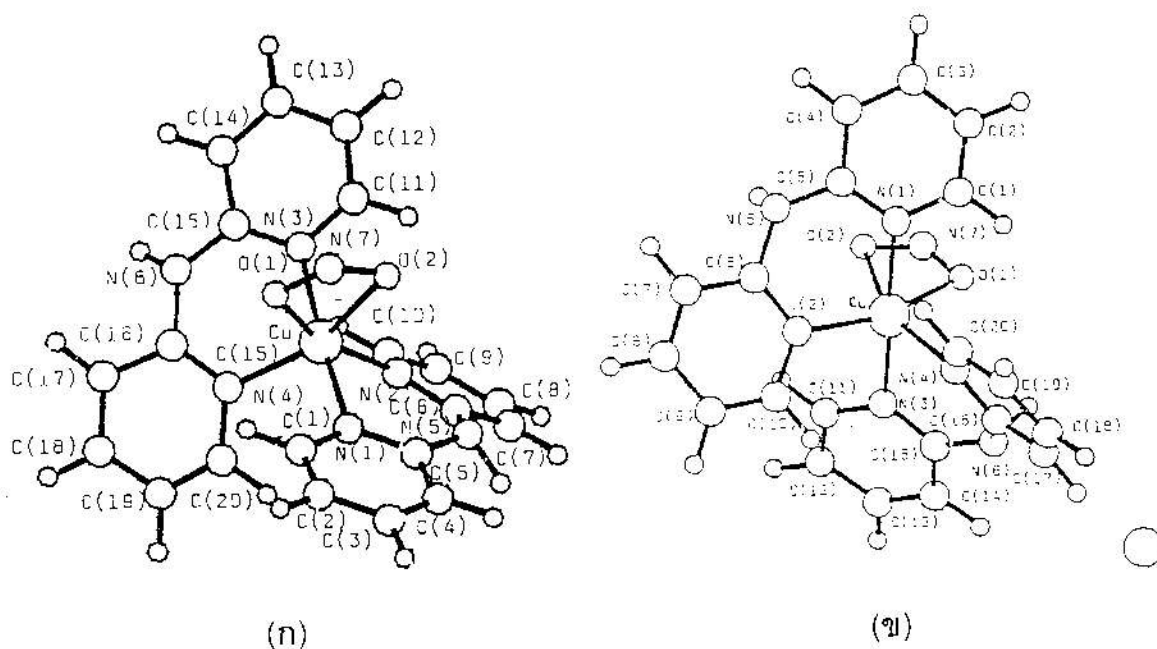
S. Aduldech และคณะ³⁵ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน 2 ชนิด คือ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)][\text{NO}_3]$ (I) และ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})_2(\text{O}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$ (II) ซึ่ง (I) สังเคราะห์โดยใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridylamine และ CH_3COONa เป็นสารตั้งต้น ในตัวทำละลายผสมน้ำ-เอทานอล ส่วน (II) ใช้ $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridylamine และ NaBF_4 เป็นสารตั้งต้นในตัวทำละลายผสม น้ำ-เอทานอล พบว่า (I) และ (II) มีโครงสร้างโมเลกุลใกล้เคียงกันมากคือแบบ square pyramidal cis-distorted octahedral ($4+1+1^*$) ดังรูปที่ 1.15 ซึ่งเป็นสเตอริโอเคมีแบบ asymmetric cis-distorted octahedral ที่ไม่สมมาตร มาก ๆ นั่นคือมีค่า $\Delta O > 0.6 \text{ \AA}$ ΔO ซึ่งเท่ากับ $|\text{Cu}-\text{O}(2)| - |\text{Cu}-\text{O}(1)|$ มีค่า 0.643 และ 0.873 $\text{\AA}$ สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ สารทั้งสองมีโครโมฟอร์แบบ CuN_4O_6 ความยาวพันธะเฉลี่ยของ 4 พันธะที่เหลือน้อยกว่า 2.052 และ 2.049 $\text{\AA}$ สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ



รูปที่ 1.15 (ก) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)][\text{NO}_3]$ (I)
(ข) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{BF}_4]$ (II)

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu(II)}(\text{dpyam})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)][\text{NO}_3]$ (I) และ $[\text{Cu(II)}(\text{dpyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{BF}_4]$ (II) : ทั้งสองตกผลึกในระบบ monoclinic , $P2_1/c$ (I) , $a = 13.216$, $b = 8.068$, $c = 22.161 \text{ \AA}$, $\beta = 92.01^\circ$, $Z = 4$, $D_m = 1.50$, $D_x = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.926 \text{ mm}^{-1}$, (MoK α) , $F(\text{OOO}) = 1084$ และ $R = 0.048$ (II) , $a = 13.571$, $b = 7.687$, $c = 22.362 \text{ \AA}$, $\beta = 94.99^\circ$, $Z = 4$, $D_m = 1.52$, $D_x = 1.54 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.960 \text{ mm}^{-1}$, (MoK α) , $F(\text{OOO}) = 1092$ และ $R = 0.051$

V. Koonsaeng และ B.J. Hathaway²³ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน 2 ชนิดคือ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})]\text{Br}$ (I) และ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})]\text{I}$ (II) (I) สังเคราะห์โดยใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridylamine และ NaNO_2 เป็นสารตั้งต้น ในตัวทำละลายผสม น้ำ-เอทานอล สำหรับ (II) ก็สังเคราะห์ในทำนองเดียวกัน แต่ใช้ NaI แทน NaBr ในตัวทำละลายผสม น้ำ-เมทานอล พบว่า โครงสร้างโมเลกุลของทั้ง (I) และ (II) เป็นแบบ asymmetric cis-distorted octahedral ดังรูปที่ 1.16 (ก) และ (ข) มีโครโมฟอร์แบบ $\text{CuN}_4\text{OO}'$ และมีสเทอริโอเคมีใกล้เคียงกันมาก $\Delta O = ||\text{Cu}-\text{O}(2)-[\text{Cu}-\text{O}(1)]| = 0.443$ และ $0.226 \text{ \AA}$ สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ

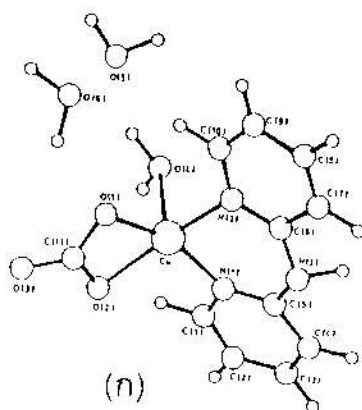


รูปที่ 1.16 (ก) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})]\text{Br}$ (I)
 (ข) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})]\text{I}$ (II)

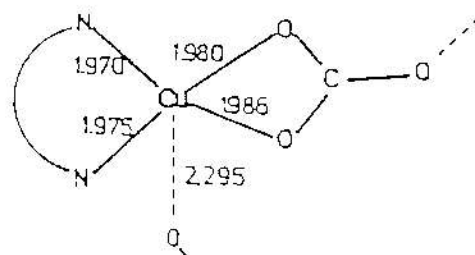
ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{ONO})]\text{Br}$ (I) และ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{ONO})]\text{I}$ (II) : สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองตกผลึกในระบบเดียวกันคือ monoclinic, $P2_1/c$, (I) $a = 12.971$, $b = 7.607$, $c = 22.578 \text{ \AA}$, $\beta = 90.02^\circ$ และ $Z = 4$, $D_m = 1.619$, $D_x = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$, $F(\text{Ooo}) = 1067$, (MoK α) และ $R = 0.058$; (II) $a = 13.56$, $b = 7.807$, $c = 21.963 \text{ \AA}$, $\beta = 90.66^\circ$ และ $Z = 4$, $D_m = 1.67$, $D_x = 1.65 \text{ g cm}^{-3}$, $F(\text{Ooo}) = 1067.69$, (MoK α) และ $R = 0.053$

P.Akhter และ B.J. Hathaway³¹ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(dpyam)}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ดังรูปที่ 1.17 (ก) สังเคราะห์โดยใช้ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridylamine และ NaNCO เป็นสารตั้งต้น ในตัวทำละลายผสมน้ำ-แอลกอฮอล์ พบว่าโครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วย 1 หน่วยของ $[\text{Cu(II)(dpyam)}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ และ 2 โมเลกุลน้ำที่อยู่อย่างอิสระ ไอออนคอปเปอร์(II) มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5 มีสเตอริโอเคมีแบบ distorted square pyramidal และมีโครโมฟอร์แบบ $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'$ โดยมีอะตอมออกซิเจนจากโมเลกุลน้ำโคออร์ดิเนตในแนว axial คือ $\text{Cu}-\text{O}(4)$ ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ $2.202 \text{ \AA}$ ความยาวพันธะเฉลี่ยที่ระนาบฐานสี่เหลี่ยมเท่ากับ $1.978 \text{ \AA}$ อะตอม Cu อยู่เหนือระนาบฐานสี่เหลี่ยมไปในทิศทางของ $\text{O}(4)$ เท่ากับ $0.328 \text{ \AA}$

สารประกอบเชิงซ้อนของคาร์บอนेटซึ่งมีสูตรเคมีเหมือนกับสารข้างบนคือ $[\text{Cu(dpyam)}(\text{CO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ³⁰ โดยออกซิเจน 2 อะตอม ของคาร์บอนेटและไนโตรเจน 2 อะตอมจากลิแกนด์ dpyam โคออร์ดิเนตกับไอออนคอปเปอร์(II) ที่ระนาบฐานสี่เหลี่ยม (ออกซิเจนอะตอมที่ 3 ของคาร์บอนेटกลุ่มนี้โคออร์ดิเนตกับไอออนคอปเปอร์(II) ข้างเคียง) และออกซิเจนอะตอมที่ 3 ของคาร์บอนेटจากกลุ่มอื่นข้างเคียงโคออร์ดิเนตเป็นตำแหน่งที่ 5 ที่ตำแหน่ง axial ด้วยความยาวพันธะเท่ากับ $2.295 \text{ \AA}$ ทำให้ได้โครโมฟอร์แบบ $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'$ ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ distorted square pyramidal



(ก)

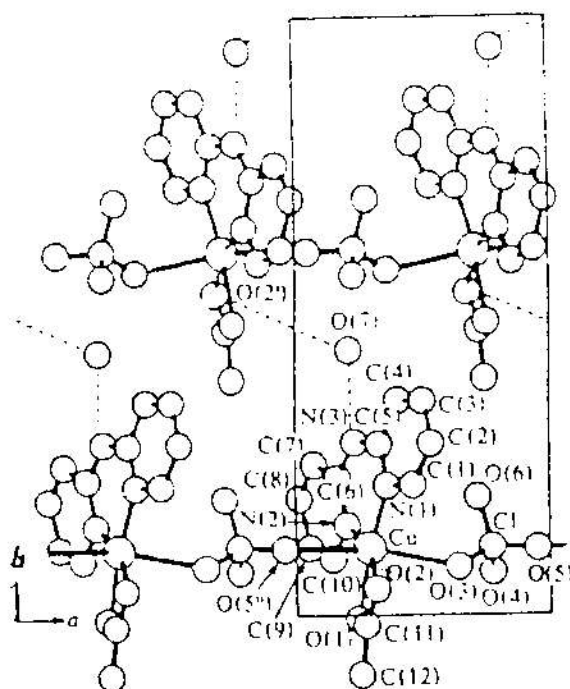


(ข)

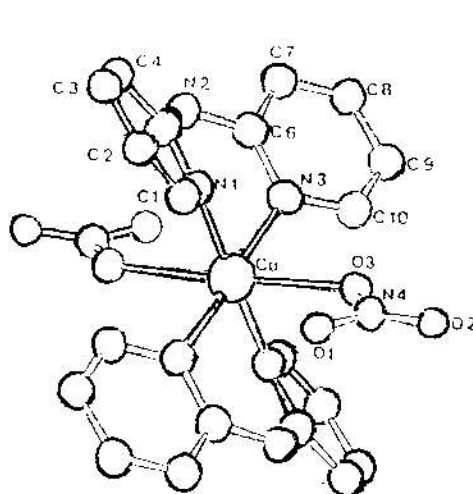
รูปที่ 1.17 (ก) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu(II)(dpyam)}(\text{CO}_3)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(ข) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu(dpyam)}(\text{CO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})(\text{CO}_3)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ คือ monoclinic , $P2_1/c$,
 $a = 9.345$, $b = 20.158$, $c = 7.812 \text{ \AA}$, $\beta = 107.27^\circ$, $Z = 4$, $D_m = 1.66$,
 $D_x = 1.648 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 153.7 \text{ mm}^{-1}$, (MoK α) , $F(\text{OOO}) = 716$ และ $R = 0.044$

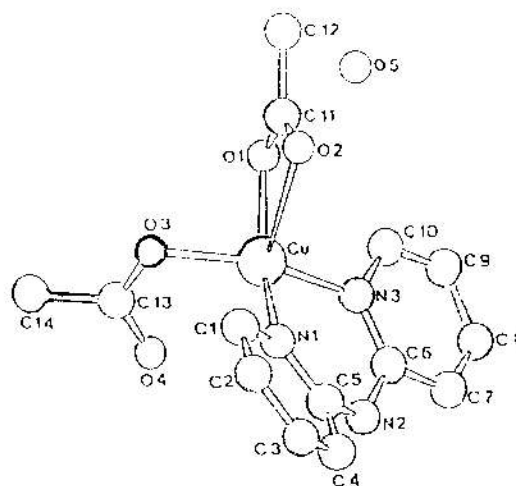
N. Ray และคณะ³⁷ ได้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{II})(\text{dpyam})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{ClO}_4)]\text{H}_2\text{O}$ สังเคราะห์โดยใช้ $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ClO}_4]_2$ และ 2,2'-bipyridylamine เป็นสารตั้งต้น ในตัวทำละลายผสมน้ำ-เอทานอล พบว่ามีโครงสร้างเป็นโซ่ยาว ดังรูปที่ 1.18 ลิแกนด์อะซิเตตและ dpyam โคออร์ดิเนตแบบไบเดนเทต กับไอออนคอปเปอร์(II) ที่ระนาบฐานสี่เหลี่ยม ส่วนเปอร์คลอเรตโคออร์ดิเนตแบบไบเดนเทตบริดจิง ที่ตำแหน่ง axial บนและล่างของระนาบสี่เหลี่ยม ทำให้ได้โครโมฟอร์แบบ $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'_2$ ซึ่งมีสเทอริโอเคมีแบบ elongated rhombic octahedral และแต่ละโครโมฟอร์เชื่อมต่อกันด้วยออกซิเจน 2 อะตอม ของลิแกนด์เปอร์คลอเรต



M.C. Munoz และคณะ³⁶ ได้ศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dpyam})_2(\text{NO}_3)_2]$ (I) และ $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\text{CHCOO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) พบว่า (I) มีโครงสร้างแบบ elongated octahedral และโครโมฟอร์แบบ N_4O_2 (4+2) โดยไนเตรทโคออร์ดิเนตกับไอออนคอปเปอร์(II) แบบโมโนเดนเตตด้วยความยาวพันธะที่ค่อนข้างยาวเท่ากับ $2.477(2)\text{\AA}$ ส่วนโครงสร้างผลึกของ (II) ประกอบด้วยหน่วยของ $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\text{CHCOO})_2]$ และโมเลกุลของน้ำในโครงผลึกซึ่งยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์และพันธะไฮโดรเจน โครโมฟอร์ CuN_2O_3 มีสเตอริโอเคมีแบบ distorted square pyramidal โดยมีอะตอมออกซิเจนจากอะซิเตทกลุ่มหนึ่งโคออร์ดิเนตเป็นตำแหน่งที่ 6 ด้วยความยาวพันธะที่ยาวมากเท่ากับ $2.700(8)\text{\AA}$ อะตอมออกซิเจนของอะซิเตทอีกกลุ่มโคออร์ดิเนตในตำแหน่ง axial ของ square pyramidal ด้วยความยาวเท่ากับ $2.471(7)\text{\AA}$



(ก)

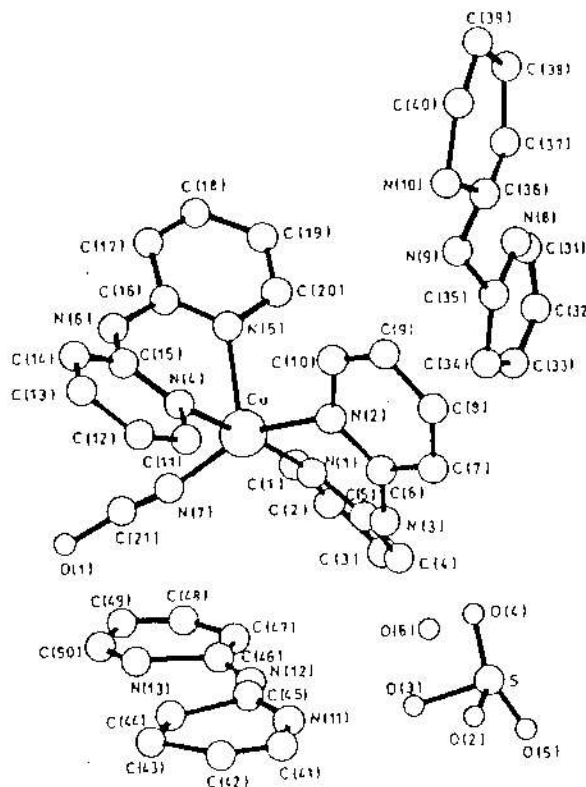


(ข)

รูปที่ 1.19 (ก) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{dpyam})_2(\text{NO}_3)_2]$ (I)
(ข) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\text{CHCOO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu}(\text{dpyam})_2(\text{NO}_3)_2]$ (I) และ $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\text{CHCOO})_2] \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ (II) (I) ตกผลึกในระบบ monoclinic, $P2_1/a$, $a = 7.607(2)$, $b = 17.091(4)$, $c = 8.416(2)\text{\AA}$, $\beta = 94.18(3)^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 1.59\text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 1.041\text{ mm}^{-1}$, $F(\text{OOO}) = 2614$ และ $R = 0.042$; (II) ตกผลึกในระบบ triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.309(1)$, $b = 10.917(1)$, $c = 11.183(2)\text{\AA}$, $\alpha = 83.45(1)$, $\beta = 76.70(10)$, $\gamma = 73.36(1)^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 1.47\text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 1.332\text{ mm}^{-1}$, $F(\text{OOO}) = 2726$ และ $R = 0.071$

P. Akhter และคณะ²⁶ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NCO})(\text{dpyam})_2]$ $[\text{SO}_4]_{0.5} \cdot \text{dpyam} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ สังเคราะห์โดยใช้ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-bipyridylamine เป็นสารตั้งต้น ในตัวทำละลายอัลกอฮอล์ พบว่าโมเลกุลเป็นมอนอเมอร์ ดังรูปที่ 1.20 มีสเทอริโอเคมีแบบ distorted square-based pyramidal โครงสร้างประกอบด้วยแคตไอออน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NCO})(\text{dpyam})_2]^+$ และ 0.5 แอนไอออน $[\text{SO}_4]^{2-}$ เป็นเคาน์เตอร์ไอออน มีลิแกนด์ bipyam 1 โมเลกุลและ 0.5 โมเลกุลน้ำอยู่อย่างอิสระ แอนไอออน NCO^- ใช้อะตอมไนโตรเจน โคออร์ดิเนต กับไอออนคอปเปอร์(II) ความยาวพันธะเฉลี่ย ระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) กับอะตอมไนโตรเจนทั้ง 5 เท่ากับ $2.026\text{\AA}$

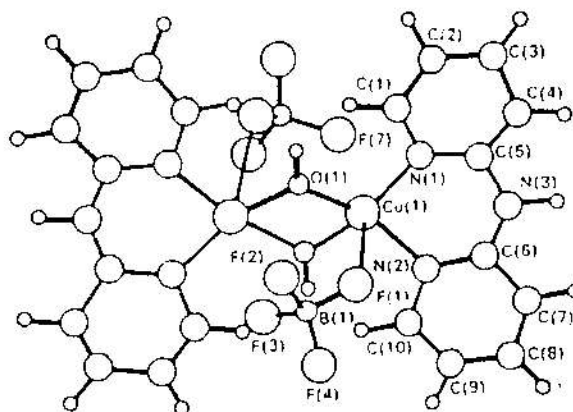


รูปที่ 1.20 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NCO})(\text{dpyam})_2][\text{SO}_4]_{0.5} \cdot \text{dpyam} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

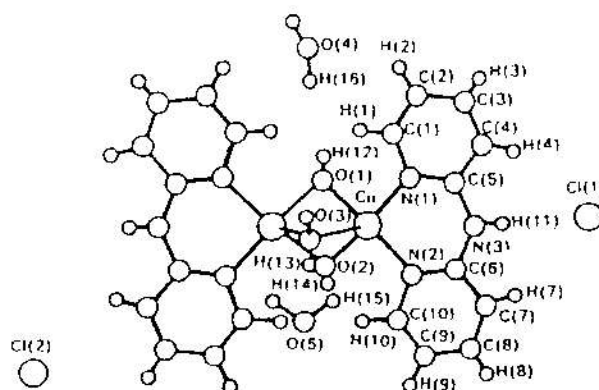
ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NCO})(\text{dpyam})_2][\text{SO}_4]_{0.5} \cdot \text{dpyam} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ คือ monoclinic, $I2/c$, $a = 17.688$, $b = 20.596$, $c = 17.519$ Å, $\beta = 96.886^\circ$, $D_m = 1.42$, $D_x = 1.417 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.733 \text{ mm}^{-1}$, (MoK α), $F(\text{OOO}) = 2792$ และ $R = 0.077$

L. P. Wu และคณะ²⁹ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน 2 ชนิด $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{OH})_2(\text{F}(\text{BF}_3)_2)](\text{I})$ และ $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) (I) สังเคราะห์โดยใช้ $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6][\text{BF}_4]$ และ 2,2'-bipyridylamine เป็นสารตั้งต้น ในเมทานอล ส่วน (II) ได้จากผลิตภัณฑ์รีออกซิเจนชั้นของสารละลายของ $[\text{Cu}(\text{I})(\text{dpyam})_2]\text{Cl}$ พบว่า (I) โมเลกุลเป็นไดเมอร์ (รูปที่ 1.21 (ก)) โมเลกุลประกอบด้วยแคตไอออน $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{OH})_2]^+$ และแอนไอออน $[\text{BF}_4]^-$ 2 ไอออน ซึ่งโคออร์ดิเนตแบบอ่อน ๆ กับไอออนคอปเปอร์(II) ที่ตำแหน่ง axial ด้วยความยาวพันธะ Cu-F เท่ากับ 2.745 Å ไอออนคอปเปอร์เชื่อมต่อกันด้วยสะพานไฮดรอกซี ความยาวพันธะเฉลี่ยจาก 4 พันธะเท่ากับ 1.945 Å ระยะห่างระหว่าง Cu-Cu เท่ากับ 2.919 Å โครโมฟอร์ CuN_2O_2 ซึ่งไม่แบนราบ (non-planar) มีสเตอริโอเคมีแบบ twisted tetrahedral มี dihedral angle เท่ากับ 24.0°

ส่วน (II) โมเลกุลเป็นไดเมอร์เหมือนกัน (รูปที่ 1.21 (ข)) โมเลกุลประกอบด้วยแคตไอออน $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ และ Cl^- 2 ไอออนซึ่งเป็นแคนเตอร์ไอออนและมีโมเลกุลของน้ำ 2 โมเลกุลที่อยู่อย่างอิสระ ไอออนคอปเปอร์(II) ทั้งสองเชื่อมต่อกันด้วยกลุ่มไฮดรอกซี 2 ไอออนและโมเลกุลน้ำ 1 โมเลกุลซึ่งทำหน้าที่เป็น สะพาน ความยาวพันธะระหว่าง Cu-O(3)(H₂O) เท่ากับ 2.44 Å, Cu-O(1) และ Cu-O(2)(OH) เท่ากับ 1.957 และ 1.947 Å ตามลำดับ ระยะห่างระหว่าง Cu-Cu เท่ากับ 2.800 Å ไอออนคอปเปอร์(II) แต่ละไอออน มีโครโมฟอร์แบบ CuN_2O_2 ที่แบนราบ โมเลกุลน้ำซึ่งทำหน้าที่เป็นสะพาน โคออร์ดิเนตที่ตำแหน่ง axial เป็นตำแหน่งที่ 5 ทำให้มีสเตอริโอเคมีแบบ square pyramidal ไอออนคอปเปอร์(II) อยู่เหนือจากระนาบ CuN_2O_2 ประมาณ 0.049 Å



(ก)

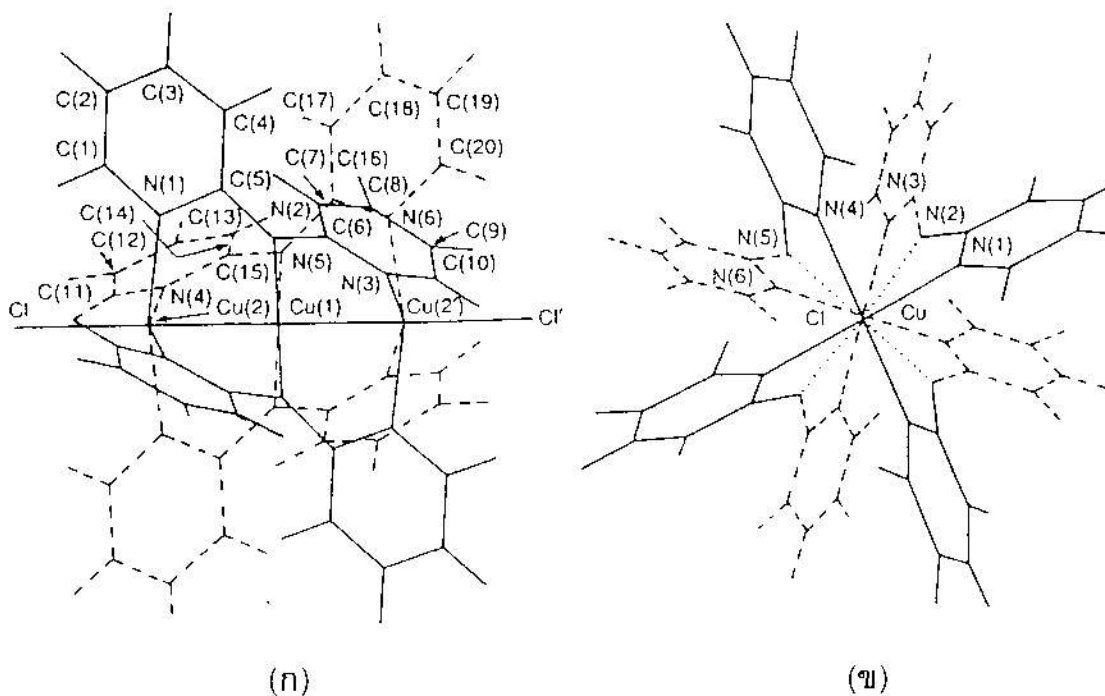


(ข)

รูปที่ 1.21 (ก) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}_2(\text{FBF}_3)_2(\text{OH})_2(\text{dpyam})_2]$ (I)
 (ข) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dpyam})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (II)

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu}_2(\text{FBF}_3)_2(\text{OH})_2(\text{dpyam})_2]$ (I) และ $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dpyam})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (II) คือ (I) ตกผลึกในระบบ triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.686$, $b = 9.429$, $c = 7.414 \text{ \AA}$, $\alpha = 69.90$, $\beta = 97.53$, $\gamma = 106.97^\circ$, $Z = 1$, $D_m = 1.70$, $D_x = 1.85 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 1.780 \text{ mm}^{-1}$, (MoK α), $F(000) = 338$ และ $R = 0.047$; ส่วน (II) ตกผลึกในระบบ orthorhombic, $\text{Cmc}2_1$, $a = 15.675$, $b = 8.563$, $c = 18.115 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $D_m = 1.67$, $D_x = 1.717 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 1.946 \text{ mm}^{-1}$, (MoK α), $F(000) = 1280$ และ $R = 0.0309$

L.P. Wu และคณะ³⁹ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน 2 ชนิดคือ $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^-)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{I})$ และ $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^-)_4\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{II})$ (I) สังเคราะห์โดยวิธีสังเคราะห์ละลายของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ซึ่งมี 2,2'-bipyridylamine ในปริมาณมากเกินไป ในอะซิโตนไดรอล แล้วทำการรีฟลักซ์ในบรรยากาศธรรมดาเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ส่วน (II) ก็ทำในทำนองเดียวกัน แต่ใช้ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Br}]\text{Br}$ แทน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ พบว่าโมเลกุลทั้งสองเป็นไตรเมอร์ ดังรูปที่ 1.22 (ก) และ (ข) โดยลิแกนด์ bipyam^- แต่ละลิแกนด์โคออร์ดิเนตกับ คอปเปอร์(II) ทั้งสาม แบบ tridentate bridging โดย $\text{Cu}(\text{II})$ ที่อยู่ตรงกลางมีสเตอริโอเคมี แบบ square coplanar มีโครโมฟอร์แบบ CuN_4 ส่วนโครโมฟอร์ของคอปเปอร์ที่อยู่ริมทั้ง 2 ข้าง มีโครโมฟอร์แบบ CuN_4X มีสเตอริโอเคมีแบบ square-based pyramidal โดยลิแกนด์ $\text{X} = \text{Cl}$ และ Br โคออร์ดิเนตที่ตำแหน่งที่ 5 (axial) ระยะห่างระหว่าง $\text{Cu}-\text{Cu}$ เท่ากับ 2.471 และ 2.468 Å สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ



รูปที่ 1.22 (ก) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^-)_4\text{X}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 (ข) โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^-)_4\text{X}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 มองผ่านตามทิศทางของ Cu_3

ข้อมูลผลึกของ $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^{-1})_4\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (I) และ $[\text{Cu}_3(\text{bipyam}^{-1})_4\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II) ทั้ง (I) และ (II) ตกผลึกในระบบ orthorhombic, Pnn2 (I), $a = 14.092$, $b = 13.040$, $c = 11.313 \text{ \AA}$, $Z = 2$, $D_m = 1.56$, $D_x = 1.57 \text{ gcm}^{-3}$, (MoK α), $F(\text{Ooo}) = 947$ และ $R = 0.032$; (II), $a = 14.186$, $b = 13.040$, $c = 11.313 \text{ \AA}$, $Z = 2$, $D_m = 1.72$, $D_x = 1.72 \text{ gcm}^{-3}$, (MoK α), $F(\text{Ooo}) = 1046$ และ $R = 0.043$

1.8 เป้าหมายและวัตถุประสงค์ของการวิจัย (Aims and Objectives)

การศึกษาครั้งนี้เป็นการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) และคอปเปอร์(II) ในระบบของลิแกนด์ bipyam และไพริไดอเนต ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดอกซ์ $\text{Cu(II)} + 1e^- \rightarrow \text{Cu(I)}$ และรีออกซิเดชันของสารละลายคอปเปอร์(I) โดยออกซิเจนในบรรยากาศ จากการศึกษาที่ผ่านมา ถึงวิธีการสังเคราะห์ และวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I), $[\text{Cu(I)(bipyam)}_2]X$ เมื่อ $X = \text{Cl}^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NO}_2]$ และ $[\text{O}_2\text{CH}]^-$ โดยรีดิวซ์สารประกอบเชิงซ้อนที่สอดคล้องกับของคอปเปอร์(II) คือ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2][\text{BF}_4]_2$, $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{ONO})][\text{NO}_2]$ และ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2][\text{O}_2\text{CH}]$ ตามลำดับ ด้วยโลหะคอปเปอร์ หรือ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HX}$ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์คอปเปอร์(II) ที่น่าสนใจ 4 ชนิด จากกระบวนการรีออกซิเดชันของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เหล่านี้ในสารละลายคือ

1) Dinuclear hydroxy-bridged species เช่น $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{OH})_2(\text{FBF}_3)_2]$ และ $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2) โครงสร้างแบบ compressed tetrahedral ของสารประกอบเชิงซ้อน เช่น $[\text{Cu(II)(bipyam}^{-1})_2]$ ซึ่งเกี่ยวข้องกับแอนไอออน 2,2'-bipyridylamido และเป็น bidentate nitrogen chelate ligand

3) สารประกอบเชิงซ้อนพวก trinuclear ในระบบของแอนไอออน bipyam^{-1} เช่น $[\text{Cu}_3(\text{II})(\text{bipyam}^{-1})_4\text{Cl}_2]$ ซึ่งเกี่ยวข้องกับแอนไอออน bipyam^{-1} และเป็น novel tridentate nitrogen chelate ligand

4) สารประกอบเชิงซ้อนในระบบของลิแกนด์ผสม bipyam/bipyam $^{-1}$ เช่น $[\text{Cu(II)(bipyam)(bipyam}^{-1})(\text{ONO})]$ และ $[\text{Cu(II)(bipyam)(bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CH})]$ ซึ่งมีสเตอริโอเคมีของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 แบบ cis-distorted octahedral

ดังนั้นเพื่อเป็นการขยายการศึกษานี้ไปยังออกซิแอนไอออนไพริไดอเนต วัตถุประสงค์เริ่มต้นจึงได้ศึกษาเกี่ยวกับ redox properties ในระบบของคอปเปอร์(I)/(II) โดยมี bipyam และไพริไดอเนตเป็นลิแกนด์ พร้อมวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) และ

คอปเปอร์(II) ที่ได้ และได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)อนุกรมของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ โดยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วนโมล พร้อมวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้โดยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี และจากสมบัติทางแม่เหล็ก และเป็นการศึกษาถึง โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{I}^-$ และ $[\text{NO}_3]^-$ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว โดยใช้โปรแกรม SHELXTL-PC version 5.03 และ XTAL version 3.2 ซึ่งเป็นระบบที่ยังไม่มีการศึกษามาก่อน

1.9 ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) $[\text{Cu(I)(bipyam)}_2][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]$ โดยวิธีรีดิวซ์สารละลายของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]$ ด้วยไฮดรอกซีลามีนไฮโดรฟลูออไรด์และโลหะคอปเปอร์ในตัวทำละลาย น้ำ, เอทานอล และอะซิโตน ไตรลภายใต้บรรยากาศปกติและบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน
2. ศึกษาผลิตภัณฑ์คอปเปอร์(II)ที่ได้จากกระบวนการรีดอกซ์ขั้นขึ้นของสารละลายคอปเปอร์(I)โดยออกซิเจนในบรรยากาศ
3. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) $[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ โดยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วนโมล
4. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์คอปเปอร์(I)และคอปเปอร์(II)ทั้งหมดที่เตรียมได้จากสมบัติทางสเปกโทรสโกปีและสมบัติทางแม่เหล็ก
5. ศึกษาหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{I}^-$ (I) และ $[\text{NO}_3]^-$ (II) โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวโดยใช้โปรแกรม XTAL version 3.2 และ SHELXTL-PC version 5.03