

บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

4. 1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

การศึกษาครั้งนี้ เป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ในระบบของลิแกนด์ bipyam และไพโรพรีอเนตโดยวิธีรีดิวซ์ด้วย hydroxylamine hydropropionate และโดยวิธีรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ รวมทั้งศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้น ของสารละลายคอปเปอร์(I) และเป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ระบบเดียวกันนี้ในอนุกรมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, [\text{NO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ โดยวิธีสังเคราะห์โดยตรงจากสัดส่วนโมล

4.1.1 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) และผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้น

การสังเคราะห์โดยตรงจากสัดส่วนโมลโดยใช้สารตั้งต้นคอปเปอร์(I)

สังเคราะห์โดยใช้เกลือคลอไรด์ของคอปเปอร์(I)เป็นสารตั้งต้น ใช้ตัวทำละลายผสม น้ำ-เอทานอล(20:30 มล.)และสัดส่วนโมลของ $\text{Cu(I)} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1:1 และ 1:2 ผลพบว่าไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam})_2][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]$ ส่วนผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้นเป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้มของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ $178-180^\circ\text{C}$ แสดงว่า การสังเคราะห์โดยวิธีนี้ กำจัดคลอไรด์ออกไม่หมด

การสังเคราะห์โดยวิธีรีดิวซ์ด้วย hydroxylamine hydropropionate

สังเคราะห์โดยใช้ตัวทำละลายผสมน้ำ-เอทานอล(20:20 มล.) ใช้สัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:1 และ 1:2 พบว่าไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(I)(bipyam)₂][CH₃CH₂CO₂] เกิดขึ้น เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(I)(bipyam)₂][HCO₂]⁵¹ ซึ่งได้มีการสังเคราะห์มาก่อนโดยวิธีเดียวกันนี้ในบรรยากาศของก๊าซมีเทน และในปริมาณของ bipyam ที่มากเกินไป ส่วนผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้นได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวใส วาวของ [Cu(II)(bipyam)(O₂CCH₂CH₃)₂].2H₂O มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 169-171°C

การสังเคราะห์โดยวิธีรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์

จากการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ในระบบของ Cu(I)/ bipyam / propionate โดยรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ภายใต้บรรยากาศปกติและภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน ในตัวทำละลาย น้ำ อะซิโตนไตรล และเอทานอล ผลสรุปได้ดังนี้

สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศปกติ

กรณีสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:1 พบว่า สารละลายยังคงเป็นสีเขียวของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) แสดงว่าไม่ถูกรีดิวซ์ในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิดคือ น้ำ อะซิโตนไตรล และเอทานอลและพบว่าไม่พบผลึกของ [Cu₂(II)(dpyam)₂(OH)₂(O₂CCH₂CH₃)₂] เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับของ [Cu₂(II)(dpyam)₂(OH)₂(FBF₃)₂]²⁸ ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีเดียวกันนี้ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล

สำหรับสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:3 พบว่าสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียวในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด แต่ไม่พบผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)เกิดขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I) คือ ผลึกสีฟ้าของ [Cu(II)(bipyam)(CO₃)].3H₂O มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220°C

สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

กรณีสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:1 ในตัวทำละลายน้ำ พบว่าไม่พบผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) [Cu(I)(bipyam)₂][O₂CCH₂CH₃] เกิดขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I) เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็กๆ สีเขียวของ [Cu(II)(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)][CH₃CH₂CO₂].2H₂O มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 208-210°C ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตนไตรลและเอทานอล พบว่าไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์(I)เช่นเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลาย

คอปเปอร์(I) เป็นผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam})(\text{CO})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $218-220^\circ\text{C}$

สำหรับสัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)}:\text{bipyam}$ เท่ากับ 1:3 ในตัวทำละลายน้ำ พบว่าได้ผลึกรูปเข็มสีส้มของ $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})]$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $220-222^\circ\text{C}$ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากการออกซิไดซ์ ของสารละลายคอปเปอร์(I) เป็นผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})(\text{CO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ผสมกับ ผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียวของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $208-210^\circ\text{C}$ ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตนได้พบว่าได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองของ $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam}^{-1})]_n$ มีจุดหลอมเหลวมากกว่า 360°C และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์สารละลายคอปเปอร์(I) เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาลาวจุดหลอมเหลวเท่ากับ $166-168^\circ\text{C}$ ซึ่งไม่ค่อยเสถียรผลึกจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในบรรยากาศ ส่วนในตัวทำละลายเอทานอลพบว่า ไม่พบผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เกิดขึ้น และผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้นได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาลาวซึ่งไม่เสถียรไม่สามารถนำไปวิเคราะห์ต่อไปได้ จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้นสำหรับสัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)}:\text{bipyam}$ เท่ากับ 1:3 ในตัวทำละลายน้ำไม่พบสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) $[\text{Cu(II)}(\text{bipam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]$ เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนในระบบเดียวกันนี้ของลิแกนด์ไนโตรที่ $[\text{Cu(II)}(\text{bipam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{ONO})]^{29}$ และลิแกนด์ฟอร์มเมต $[\text{Cu(II)}(\text{bipam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CH})]^{29}$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้นที่ได้มีการสังเคราะห์มาก่อน โดยวิธีเดียวกันนี้

4.1.2 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ 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

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ 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 $[\text{PF}_6]^-$ โดยวิธีเตรียมโดยตรงจากสัดส่วนโมลและมีตัวทำละลายผสมน้ำ-เอทานอลเป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้แบ่งตามชนิดของสารตั้งต้นดังนี้

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

สารตั้งต้นที่ใช้เป็น $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ เมื่อ $\text{X} = \text{Cl}^-$ และ $[\text{NO}_3]^-$

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ตัวทำละลายผสม น้ำ-เอทานอล (20:30 มล.) เป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา สัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1:2 พบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้ม มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $178-180^\circ\text{C}$

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ ใช้ $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ตัวทำละลายผสม น้ำ-เอทานอล (20:30 มล.) เป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา สัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1:2 พบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้ม มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $218-220^\circ\text{C}$

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$
เมื่อ $\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$

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

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ โดยใช้ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นของคอปเปอร์(II) และใช้ตัวทำละลายผสม น้ำ-เอทานอล (20:30 มล.) เป็นตัวกลางของการเกิดปฏิกิริยา ใช้กรดโพธิออนิกเพื่อช่วยในการละลาย สัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1:2 พบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้มของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$ มีจุดหลอมเหลว เท่ากับ $214-215^\circ\text{C}$, $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ มีจุดหลอมเหลว เท่ากับ $218-219^\circ\text{C}$, $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{ClO}_4]$ มีจุดหลอมเหลว เท่ากับ $242-243^\circ\text{C}$, $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$ มีจุดหลอมเหลว เท่ากับ $214-215^\circ\text{C}$, และ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{PF}_6]$ มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $213-215^\circ\text{C}$ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ พบว่าเป็นแผ่นสีเขียวเข้ม มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $208-210^\circ\text{C}$

4.1.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดประกอบด้วยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ได้แก่ $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})]$ และ $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam}^{-1})]_n$ และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ได้แก่ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ เมื่อ $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ และผลึกสีน้ำตาล (ซึ่งไม่เสถียร) ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดนี้ ได้นำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค elemental microanalysis พูรีयरทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี(อิเล็กทรอนิคเรเฟลกแตนซ์สเปกตรัม) ผลการวิเคราะห์สรุปได้ดังนี้

จากการวิเคราะห์ธาตุของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดโดยเทคนิค elemental microanalysis ผลที่ได้สอดคล้องกับปริมาณสารสัมพันธ์ดังในตารางที่ 2.1 (ยกเว้นสารผลึกสีน้ำตาลข้อมูลไม่คงที่เนื่องจากสารไม่เสถียรจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวเข้มเมื่อสัมผัสกับบรรยากาศ) พบว่าผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ที่สังเคราะห์ได้คือ $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})]$ และ $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam}^{-1})]_n$ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการสังเคราะห์ในสถานะเดียวกันของลิแกนด์อะซิเตต และไม่พบสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(I)}(\text{bipyam})_2][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]$ เกิดขึ้น โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ทั้งสองได้มีการศึกษามาก่อน โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังโครงสร้างแสดงในบทนำ รูปที่ 1.1 ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II) ที่เป็นผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้น ของสารละลายคอปเปอร์(I) จะแตกต่างจากผลที่ได้จากระบบของลิแกนด์อะซิเตต²⁶ คือได้ผลึกสีน้ำตาลขาว ผลึกของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และผลึกของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แต่ไม่พบสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam}^{-1})_2]$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หรือออกซิเจนชั้น ที่เกิดขึ้นในระบบของลิแกนด์อะซิเตตโดยได้จากวิธีวัดด้วยโลหะคอปเปอร์ในตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน เมื่อสัดส่วนโมลของ $\text{Cu(II)} : \text{bipyam}$ เท่ากับ 1:3

จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ 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 $[\text{PF}_6]^-$ พบว่าค่า effective magnetic moment (μ_{eff}) ที่ได้อยู่ในช่วง 1.80–1.95 BM. ซึ่งสอดคล้องกับการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^9 ของไอออนคอปเปอร์(II) ในสารประกอบเชิงซ้อนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 อนุภาค และจัดอยู่ในระบบ magnetically dilute แสดงว่าอันตรกิริยา ระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) ไม่มีหรือมีค่าน้อยมาก มีแนวโน้มเป็นสารประกอบเชิงซ้อนแบบมอนอเมอร์

อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu(I)(bipyam}^{-1})]_n$ สอดคล้องกับการมีลิแกนด์ (bipyam^{-1}) ในสารประกอบเชิงซ้อน ส่วนอินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu(I)(bipyam)(bipyam}^{-1})]$ สอดคล้องกับการมีลิแกนด์ผสม ($\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})$ ในสารประกอบเชิงซ้อน และของผลึกลิแกนด์น้ำตาลสอดคล้องกับการมีลิแกนด์โพรฟิออนเตในสารประกอบเชิงซ้อน ส่วนอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนที่เหลือทั้งหมดสอดคล้องกับการมีลิแกนด์ bipyam และโพรฟิออนเตในแคตไอออนของสารประกอบเชิงซ้อน

ส่วนการวิเคราะห์สเทอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, [\text{NO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ จากอิเล็กตรอนิครีเฟลคแตนซ์สเปกตรา 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 $d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ ตามลำดับ สอดคล้องกับสเทอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral ซึ่งอาจเปลี่ยนแปลงได้ตั้งแต่แบบ symmetric cis-distorted octahedral (4+2), $\Delta\text{O} = 0.000 \text{ \AA}$ ถึง asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*), $\Delta\text{O} \approx 0.600 \text{ \AA}$ ตำแหน่งของสเปกตรัมในผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด แตกต่างกันเล็กน้อย นอกจากนี้ รีเฟลคแตนซ์สเปกตราที่ได้อ้างสอดคล้องกับของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมเดียวกันนี้ของออกซิแอนไอออน NO_2^- , O_2CH^- และ CH_3CO_2^- ซึ่งมีโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงในช่วงของสเทอริโอเคมีดังกล่าว ส่วนรีเฟลคแตนซ์สเปกตรัมของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ประกอบด้วยพีคเดี่ยวปรากฏที่ตำแหน่ง 13.8 kK เป็นแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจาก $d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ elongated octahedral ดังโครงสร้างรูปที่ 2.13 ในบทที่ 2

4.2 โครงสร้างผลึกของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{X}$ เมื่อ $\text{X} = \text{I}^-$ (I)

และ NO_3^- (II) โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว

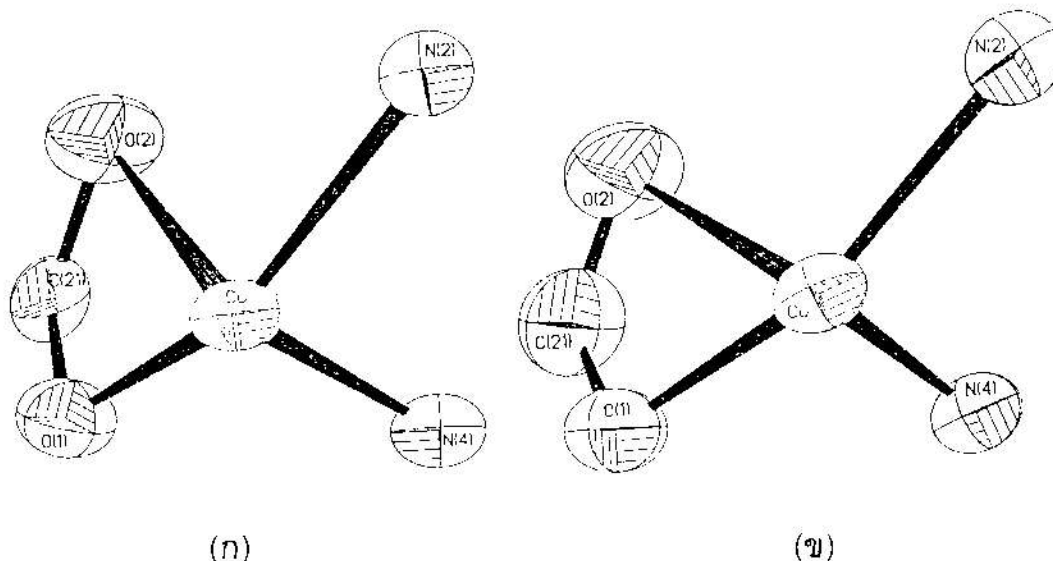
สารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II) ได้จากการสังเคราะห์โดยตรงจากสัดส่วนโมลดังกล่าว เมื่อศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่ามีหมู่ปริภูมิเดียวกันคือ $\text{P2}_1/\text{c}$ มีพารามิเตอร์ของเซลล์หน่วย $a = 13.445$, $b = 8.471$, $c = 21.715 \text{ \AA}$, $\beta = 91.82^\circ$ และ $z = 4$ สำหรับ (I) และ $a = 13.058$, $b = 8.677$, $c = 21.842 \text{ \AA}$, $\beta = 92.790^\circ$ และ $z = 4$ สำหรับ (II) โครงสร้างประกอบด้วยแคตไอออน $[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$ และแอนไอออน I^- และ $[\text{NO}_3]^-$ สำหรับ (I)

และ (II) ตามลำดับ แคตไอออน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$ มีโครโมฟอร์แบบ CuN_4O_2 และมีสเตอริโอเคมีพื้นฐานเป็นแบบ cis-distorted octahedral โดยมีกลุ่มไพร์ฟอนเตโคออร์ดิเนตกับไอออน Cu(II) อย่างสมมาตรมาก ๆ , $\Delta\text{O} = |\text{[Cu-O(2)]} - \text{[Cu-O(1)]}|$ มีค่ามากกว่า 0.600 Å (เท่ากับ 0.662 และ 0.645 Å สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ)

อย่างไรก็ตามอาจพิจารณาโครงสร้างของทั้ง (I) และ (II) ได้ว่าเป็นแบบ square-pyramidal distorted octahedral ($4+1+1^*$) โดยมีมุม O(1)-Cu-N(2) ซึ่งเป็นมุมที่ฐานของโครงสร้างแบบ square pyramidal ซึ่งอยู่ตรงข้ามกับพันธะ Cu-N(5) ซึ่งเป็นพันธะที่ยาว และอยู่ในตำแหน่ง axial อะตอม Cu อยู่เหนือระนาบฐานสี่เหลี่ยมซึ่งเกิดจากอะตอม N(1) , N(2) , N(4) และ O(1) ไปในทิศทางของ N(5) ด้วยระยะทาง 0.019 และ 0.260 Å สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ และระนาบฐานสี่เหลี่ยมบิดเบี้ยวแบบ trigonal โดยมีค่า $\tau = |\text{[N(1)-Cu-N(4)]} - \text{[N(2)-Cu-O(1)]}|/60$ เท่ากับ 0.31 และ 0.22 สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบ regular square pyramidal ($\tau = 0$) ดังนั้นโครงสร้างของ (I) และ (II) จึงเป็นโครงสร้างที่อยู่ระหว่างแบบ distorted square-based pyramidal five-coordinate ที่มีอะตอม O(2) โคออร์ดิเนตกับ Cu(II) ด้วยพันธะที่ยาวเป็นพันธะที่ 6 และแบบ asymmetric cis-distorted octahedral ซึ่งโครงสร้างทั้งสองมีรูปแบบของการโคออร์ดิเนตที่เหมือนกันคือเป็นชนิด ($4+1+1'$) หรืออธิบายอีกอย่างได้ว่าโครโมฟอร์ $\text{CuN}_4\text{OO}'$ ของทั้ง (I) และ (II) มีโครงสร้างแบบ square pyramidal cis-distorted octahedral ($4+1+1'$) โดยมีการบิดเบี้ยวของมุมที่แตกต่างกัน

กราฟที่ได้จากการพล็อตค่า ΔN และ ΔO ของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมของ $[\text{Cu}(\text{chelate})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ เมื่อ chelate = bipy และ phen เป็นความสัมพันธ์ที่ใช้ในการทำนายพฤติกรรม fluxional ของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ถ้าพล็อตในทำนองเดียวกันนี้สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ เมื่อ $\text{OXO} = \text{NO}_2^-$, O_2CH^- , CH_3CO_2^- , และ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ รวมทั้ง (I) และ (II) ดังรูปที่ 3.7 พบว่าค่า ΔO และ ΔN อยู่ในช่วงเดียวกันคือ 0.00-0.900 Å แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนในระบบลิแกนด์ bipyam ก็เกี่ยวข้องกับพฤติกรรม fluxional ของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 นี้เช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับการพิจารณาพฤติกรรม fluxional จากการพล็อตของ thermal parameters ดังรูปที่ 4.1 จะเห็นว่าอะตอม Cu, N(2) , N(5) และ O(1) ของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 มี thermal parameters ค่อนข้างเป็นทรงกลม ขณะที่อะตอม O(2) มีลักษณะเป็น ellipsoid โดยที่แกนหลักของ ellipsoid ค่อนข้างขนานกับทิศทางของพันธะ Cu-O(2) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสอง

จากการเปรียบเทียบค่า $\delta = [\Delta N + \Delta O + |Cu-N(4)| - |Cu-N(1)|]$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(bipyam)_2(OXO)]Y$ เมื่อ $OXO = ONO, O_2CH^-, O_2CCH_2CH_3^-$, พบว่า (I) และ (II) มีค่า δ เท่ากับ 0.886 และ 0.795 Å ตามลำดับซึ่งเป็นค่าที่อยู่ระหว่างค่า δ ของสารประกอบเชิงซ้อนในอนุกรมของลิแกนด์ฟอร์เมตและอะซิเตต สอดคล้องกับความแรงสนามลิแกนด์ซึ่งมีค่าลดลงดังนี้ $[ONO]^- > [O_2CCH_2CH_3]^- > [O_2CH]^-$ แต่ถ้าหากพิจารณาจากการเลื่อนไปของรีเฟลคแตรนซ์สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีแอนไอออนเหล่านี้ ความแรงของสนามลิแกนด์จะลดลงตามลำดับ $[ONO]^- > [O_2CCH_2CH_3]^- > [O_2CH]^-$ จะเห็นว่าลำดับความแรงของลิแกนด์อะซิเตตจะต่างจากลำดับที่ได้จากการพิจารณาค่า δ เนื่องจากค่า δ ได้จากเทคนิคทางคริสตัลโลกราฟี ซึ่งจะให้ time-averaged structure และในอนุกรมของลิแกนด์อะซิเตตมีโครงสร้างที่ศึกษามาก่อนเพียง 1 โครงสร้างเท่านั้น ส่วนรีเฟลคแตรนซ์สเปกตรา สอดคล้องกับโครงสร้างแบบ static ของสารประกอบเชิงซ้อน อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาร่วมกันจากทั้งสองเทคนิคสรุปได้ว่าความแรงของสนามลิแกนด์ของออกซิแอนไอออนเหล่านี้มีค่าลดลงตามลำดับ $[ONO]^- > [O_2CCH_2CH_3]^- > [O_2CH]^- > [O_2CH]^-$



รูปที่ 4.1 แสดงเทอร์มอลพารามิเตอร์ของสารประกอบเชิงซ้อน

(ก) $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]I$ (I) และ

(ข) $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][NO_3]$ (II)