

สัญญาเลขที่ BRG4980007

โครงการ “การสังเคราะห์ โครงสร้างผลึก สมบัติสเปกโทรสโกปี และสมบัติทางแม่เหล็ก ของสารเชิงซ้อน
มอนอนิวเคลียร์และพอลินิวเคลียร์คอปเปอร์(II)”
รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาหาสภาวะการเตรียม สมบัติทางสเปกโทรสโกปี (IR, solid state VIS, EPR) โครงสร้างผลึกและสมบัติทางแม่เหล็กของสารเชิงซ้อนพอลินิวเคลียร์คอปเปอร์(II) ที่มีซูโดเฮไลต์ คาร์บอนเนต และคาร์บอกซิเลตเป็นลิแกนด์สะพาน เชื่อมระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) และมีโด-2-พริดีลามีน (dpyam) 2,2'-ไบพริดีน (bpy) และ 1,10-ฟีแนนโทรลีน (phen) เป็นคีเลตดิแกนด์ รวมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติทางแม่เหล็ก โดยเปรียบเทียบกับสารอื่นในระบบที่ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังได้ศึกษาวิถีทางของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในอนุกรมของสารเชิงซ้อนมอนอนิวเคลียร์คอปเปอร์ (II) แบบ 5-coordinate ที่มีเฮไลต์และซูโดเฮไลต์เป็นลิแกนด์สะพานร่วม

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้สำหรับระบบที่มีหมู่ซูโดเฮไลต์เป็นลิแกนด์สะพาน ได้แก่ สารเชิงซ้อนไดนิวเคลียร์ $[Cu_2(dpyam)_2(\mu-NCO-N,N'(NCO-N)_2)]$ (I), เตตระนิวเคลียร์ $[Cu_4(dpyam)_4(\mu_{1,3}-NCS)_6(O_2CH)_2(H_2O)_2]$ (II), ไตรนิวเคลียร์ $[Cu_3(dpyam)_2(\mu_{1,3}-N_3)_2(\mu-CH_3COO-\kappa-O^1)(\mu-CH_3COO-\kappa-O^1,O^2)] \cdot 2H_2O$ (III), ไดนิวเคลียร์ $[Cu_2(dpyam)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(O_2CH)_2]$ (IV), $[Cu_2(dpyam)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(O_2CCH_3)_2]$ (V) and $[Cu_2(dpyam)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(O_2CCH_2CH_3)_2]$ (VI) จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก พบว่าสาร I, IV, V และ VI มีอันตรกิริยาระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) แบบเฟอร์โรแมกเนติก และมีค่า singlet-triplet splitting (J) เท่ากับ 6.03, 63.3, 63.8 และ 5.1 cm^{-1} ตามลำดับ ส่วนสาร II และ III มีอันตรกิริยาแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อนที่มีค่า J น้อยมาก นอกจากนี้ยังได้ศึกษาวิถีทางของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในอนุกรมของสารเชิงซ้อนมอนอนิวเคลียร์คอปเปอร์ (II) แบบ 5-coordinate ด้วย

กรณีสารเชิงซ้อนที่มีหมู่คาร์บอนเนตเป็นลิแกนด์สะพานนั้น ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ สารเชิงซ้อนไดนิวเคลียร์ $[Cu_2(chelate)_2(\mu_3-CO_3)](CF_3SO_3)_4(H_2O)_{0.5}$ เมื่อ chelate = bpy (I) และ phen (II), เฮกซะนิวเคลียร์ $[Cu_6(bpy)_{10}(\mu-OH)_2(\mu-CO_3)_2]Y$ เมื่อ $Y = (CF_3SO_3)_6(DMF)_2(H_2O)_4$ (III) และ $(BF_4)_6(H_2O)_{0.5}$ (IV), ออกตะนิวเคลียร์ $[Cu_8(phen)_{12}(\mu_3-OH)_2(\mu-OH)_2(\mu_3-CO_3)_2](CF_3SO_3)_8(DMF)_2(H_2O)_{0.5}$ (V) และ พอลินิวเคลียร์ $\{[Cu_3(bpy)_3(\mu-OH)_2(\mu-CO_3)_2](H_2O)_{6.5}\}_n$ (VI) จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กเบื้องต้นในช่วงอุณหภูมิ 5 ถึง 350 เคลวิน พบว่าสาร I-VI มีอันตรกิริยาระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) เป็นเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้สำหรับระบบที่มีหมู่คาร์บอกซิเลตเป็นลิแกนด์สะพานและมีโครงสร้างแบบ paddle-wheel ได้แก่ $[Cu_4(dpyam)_2(OCOC_2H_5)_2(\mu-O_2CC_2H_5)_6(H_2O)_2][Cu_2(\mu-O_2CC_2H_5)_4(H_2O)_2](DMF)_2$ (I), $[Cu_6(phen)_2(H_2O)_2(\mu-O_2CC_2H_5)_{12}]_n[Cu_2(\mu-O_2CC_2H_5)_4(H_2O)_2]_{2n}(H_2O)_{0.5n}$ (II), $\{[Cu_4(phen)_2(\mu-O_2CC_2H_5)_2](H_2O)_8\}_n$ (III), $[Cu_2(\mu-O_2CC_6H_4OH)_4(C_7H_7NO)_2](H_2O)_6$ (IV) และ $[Cu_2(\mu-O_2CCH_3)_4(C_7H_7NO)_2]$ (V) จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก พบว่าสาร III-V มีอันตรกิริยาระหว่างไอออนคอปเปอร์(II)

แบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก และมีค่า singlet-triplet energy splitting (J) เท่ากับ $-299.5, -278.5$ และ -287 cm^{-1} ตามลำดับ

สัญญาเลขที่ BRG4980007

โครงการ “การสังเคราะห์ โครงสร้างผลึก สมบัติสเปกโทรสโกปี และสมบัติทางแม่เหล็ก ของสารเชิงซ้อน
มอนอนิวเคลียร์และพอลินิวเคลียร์คอปเปอร์(II)”
รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

Abstract

This research sets out to examine the preparation, spectroscopic properties (IR, solid state VIS, EPR), X-ray crystal structures and magnetism of the pseudohalide, carbonato- and carboxylato-bridged polynuclear copper(II) complexes containing the di-2-pyridylamine (dpyam), 2,2'-bipyridyl (bpy) and 1,10-phenanthroline (phen) as chelating ligand. The magneto-structural correlation and superexchange pathway for the polynuclear complexes are investigated and discussed in comparison with other relevant complexes. The structural pathway in a series of 5-coordinate mononuclear copper(II) complexes containing halide and pseudohalide ligands is also studied.

The synthesis and characterization of the polynuclear copper(II) complexes containing the pseudohalide anion (NCO^- , NCS^- and N_3^-) and mixed pseudohalide/carboxylate as a bridging ligand and the di-2-pyridylamine as a chelate didentate terminal ligand: $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-NCO-}N,N')(\text{NCO-}N)_2]$ (**I**), $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_4(\mu_{1,3}\text{-NCS})_6(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**), $[\text{Cu}_3(\text{dpyam})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO-}\kappa\text{-O}^1)_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO-}\kappa\text{-O}^1, \text{O}^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**III**), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CH})_2]$ (**IV**), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ (**V**) and $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (**VI**) are described. The magnetic properties of compounds **I**, **IV**, **V** and **VI** show a medium to weak ferromagnetic exchange interactions between the Cu(II) ions dominated by the bridging cyanato or azido ligands, with a singlet-triplet splitting (J) of 6.03, 63.3, 63.8 and 5.1 cm^{-1} , for compounds **I**, **IV**, **V** and **VI**, respectively. While compounds **II** and **III** reveal a weak antiferromagnetic interaction with a small J value. Additionally, the structural pathway in a series of 5-coordinate mononuclear copper(II) complexes containing halide and pseudohalide ligands have been analysed and discussed.

In case of the carbonato-bridged copper(II) compounds, the polynuclear copper(II) complexes $[\text{Cu}_3(\text{bpy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**I**), $[\text{Cu}_3(\text{phen})_6(\mu_3\text{-CO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**II**), $[\text{Cu}_6(\text{bpy})_{10}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**III**), $[\text{Cu}_6(\text{bpy})_{10}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)_2](\text{BF}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**IV**), $[\text{Cu}_8(\text{phen})_{12}(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu_3\text{-CO}_3)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_8(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**V**) and $\{[\text{Cu}_3(\text{bpy})_3(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{6.5}\}_n$ (**VI**) have been synthesized and characterized crystallographically and spectroscopically. The magnetic properties as preliminary results of complexes **I-VI** have been studied in a range from 5 to 350 K, showing a weak ferromagnetic exchange interactions between copper(II) ions. The magnetic behavior and properties of the magnetic orbitals are discussed.

In case of the polynuclear carboxylato-bridged copper(II) *paddle-wheel* complexes, the synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structure of a hexanuclear $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_2(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{DMF})_2$ (**I**), two polymeric chain complexes $[\text{Cu}_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_{12}]_n[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{2n}(\text{H}_2\text{O})_{0.5n}$ (**II**) and $\{[\text{Cu}_4(\text{phen})_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_8](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**III**) and two dinuclear complexes $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH})_4(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2](\text{H}_2\text{O})_6$ (**IV**) and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_2]$ (**V**) are reported. The magnetic properties of complexes **III-V** are investigated and reveal a very strong antiferromagnetic coupling with $J = -299.5$, -278.5 and -287 cm^{-1} , respectively.