

1. บทนำ

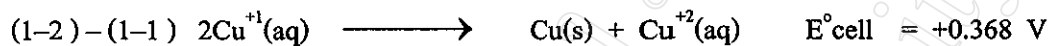
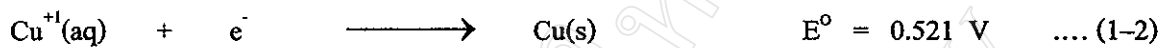
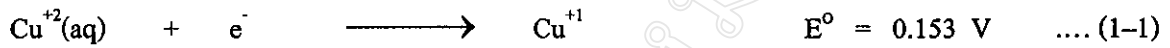
1.1 ทองแดง (Copper)

ทองแดง (Copper ; Cu) เป็นธาตุทรานสิชันแถวแรก (first row transition element) มีเลขอะตอมเท่ากับ 29 มีการจัดอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ หรือ $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ ในสารประกอบทองแดงส่วนมากจะพบสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) เป็น +1 และ +2 สำหรับ +3 นั้นไม่เสถียร (unstable) แต่พอมืออยู่บ้าง เช่น $KCuO_2$, K_3CuF_6 (1) สมบัติทางกายภาพบางประการของทองแดง แสดงดังตาราง 1.1

ตาราง 1.1 สมบัติทางกายภาพบางประการของทองแดง (1,2)

Atomic weight		63.546 (± 0.003)
Number of naturally occurring isotopes		2
Electronegativity		1.9
Metal radius (12 – coordinate) / pm		128
	III	54
	II	73
	I	77
Ionization energy / kJ mol^{-1}	1 st	745.3
	2 nd	1957.3
mp / $^{\circ}\text{C}$		1083 ± 0.1
bp / $^{\circ}\text{C}$		2570
ΔH_{fus} / kJ mol^{-1}		13.0
Density (20°C) g / c		8.95
Electrical resistivity (20°C) / $\mu \text{ ohm cm}$		1.673
Thermal conductivity at 20°C		0.948
Magnetic susceptibility at 20°C (cgs units / g)		0.068×10^{-6}
Crystal structure		face – centered cubic

สารประกอบคอปเปอร์(I) ปกติแล้วไม่เสถียร เมื่ออยู่ในสารละลายมักจะเกิดปฏิกิริยา disproportionation (3,4) ดังสมการ



จากศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดมาตรฐาน (E°_{cell}) มีค่าเป็นบวก แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดเองได้ (spontaneous reaction) เมื่อเทียบกับสมการพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy) ที่สภาวะมาตรฐาน (ΔG°) ดังสมการ

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \quad \dots (1-3)$$

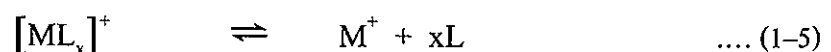
เมื่อ z คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่มีการถ่ายเทในปฏิกิริยารีดักชัน

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ = 96,487 C/mol

ดังนั้นเมื่อ E°_{cell} มีค่าเป็นบวกจึงทำให้ ΔG° มีค่าเป็นลบ หมายความว่าปฏิกิริยานี้เกิดเองได้ แสดงว่าเกิดปฏิกิริยา disproportionation เนื่องจากค่า E° ของปฏิกิริยา (1-1) คือ $\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{+1}(\text{aq})$ ถูกกำหนดโดยสมการของเนิร์นสต์ (Nernst equation) ดังนี้ (5)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+1}]} \quad \dots (1-4)$$

ดังนั้นเมื่อใส่สารใดสารหนึ่งลงในสารละลายแล้วทำให้ความเข้มข้นของ Cu^{+1} ไอออนลดลง แต่ความเข้มข้นของ Cu^{+2} ไอออนคงที่หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จึงมีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้า (E) เพิ่มขึ้น วิธีหนึ่งที่ลดความเข้มข้นของ Cu^{+1} ไอออนลง คือ การทำให้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน ตามสมการ



สารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{+1} จะเสถียรมากขึ้น ถ้าอยู่ในสถานะของแข็งหรือเป็นสารประกอบ ที่มีการละลายต่ำ เช่น สารประกอบเฮไลด์ , ไฮยาไนด์ , ไธโอซัลเฟต และไธโอยูเรีย (4) สถานะออกซิเดชันและรูปร่างโมเลกุลของสารประกอบทองแดงบางชนิดแสดงดังตาราง 1.2

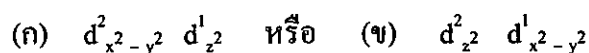
ตาราง 1.2 สถานะออกซิเดชันและรูปร่างโมเลกุลของสารประกอบทองแดงบางชนิด (1,2)

Oxidation state	Coordination Number	Stereochemistry	Sample
0 ($d^{10} 4s^1$)	3	Planar	$[\text{Cu}(\text{CO})_3]$ (10K)
	4	-	$[(\text{CO})_3\text{CuCu}(\text{CO})_3]$ (30K)
1 (d^{10})	2	Linear	$[\text{CuCl}_2]^-$, Cu_2O , KCuO
	3	Trigonal planar	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]\text{ClO}_4$
	4	Tetrahedral	$[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$
	4	Tetrahedral (dist.)	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
2 (d^9)	4	Square planar	$[\text{EtNH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$
	5	Trigonal bipyramidal	$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{I}]^+$, $[\text{CuCl}_5]^{2-}$
	5	Square pyramidal	$[\text{Cu}(\text{DMGH})_2]_2^+$
	6	Octahedral	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
	7	Pentagonal bipyramidal	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{dps}]^{2+}$
3 (d^8)	4	Square planar	$[\text{CuBr}_2(\text{S}_2\text{CNBu}_2)]$, KCuO_2
	6	Octahedral	K_3CuF_6
4 (d^7)	6	?	Cs_2CuF_6

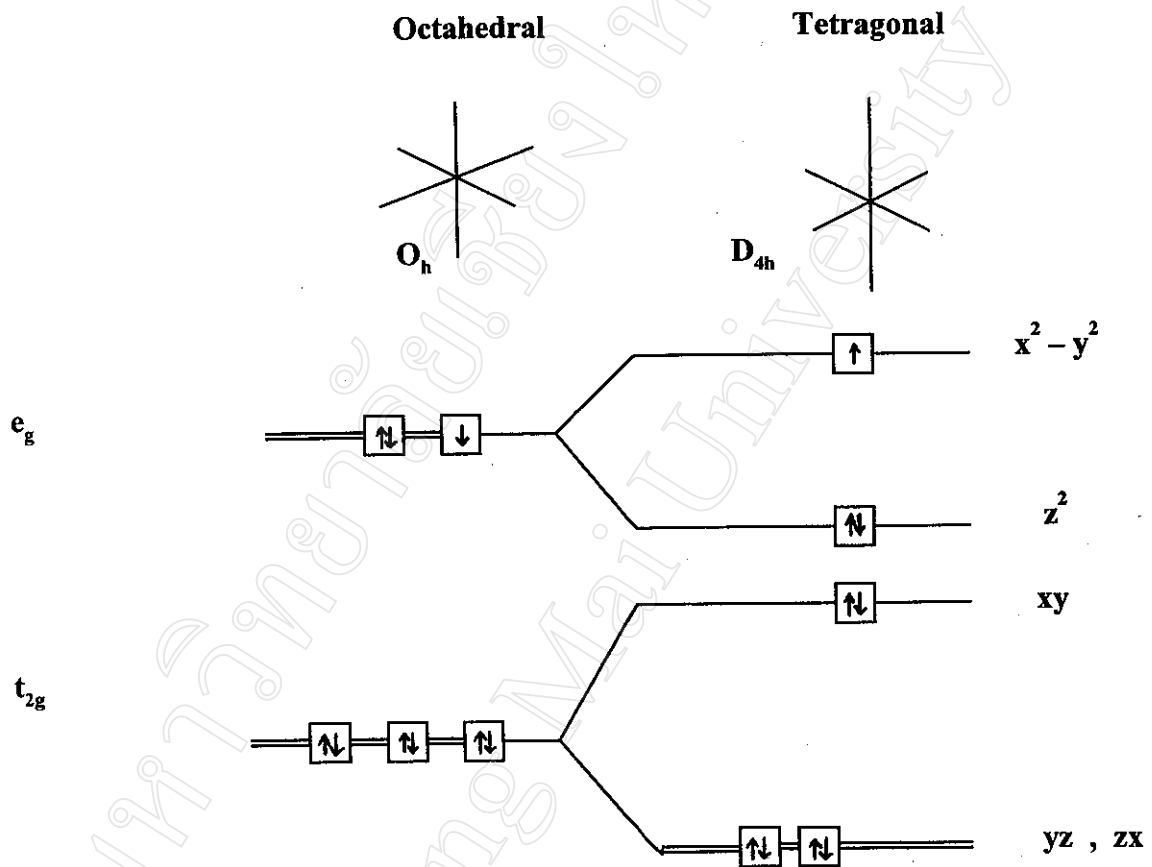
* dps = 2,6 – diacetylpyridinebissemicarbazone

* DMGH = dimethylglyoxime

สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}^{+2}(d^9)$ ที่มีรูปร่างโมเลกุลเป็นออกตาฮีดรอน (6) มีการจัดอิเล็กตรอนเป็น $t_{2g}^6 e_g^3$ เนื่องจาก $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} ใน e_g -orbital มีระดับพลังงานเท่ากัน (degenerate) ดังรูป 1.1 ดังนั้นอิเล็กตรอน 3 ตัวใน e_g -orbital อาจจะจัดตัวได้ 2 แบบ คือ



จากหลักฐานการทดลองของ Jahn และ Teller แสดงให้เห็นว่าสารประกอบคอปเปอร์(II) ไอออน ออกตาฮีดรอน ส่วนใหญ่จะมีการจัดตัวแบบ (ข) มากกว่าแบบ (ก) คือมีอิเล็กตรอน 2 ตัวใน $d_{x^2-y^2}$ orbital และ 1 ตัวใน $d_{z^2-y^2}$ orbital



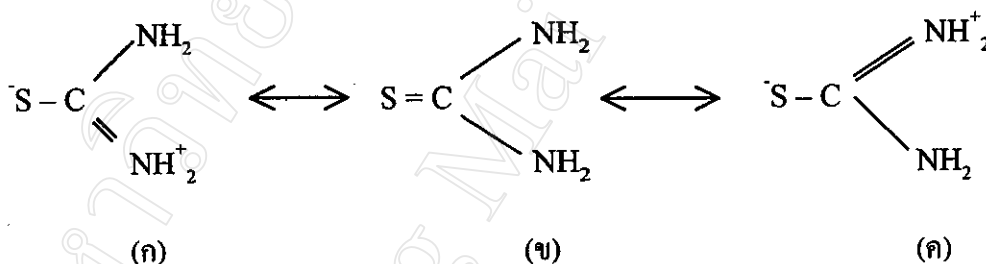
รูป 1.1 ผลของ tetragonal distortions ที่มีผลต่อระดับพลังงานของ d-orbital ในสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ออกตาฮีดรอน (6)

การจัดตัวแบบนี้ ลิแกนด์ที่อยู่ในตำแหน่งแกน x, y จะถูกดึงเข้าหาคอปเปอร์(II)ไอออนได้มากกว่าลิแกนด์ที่อยู่ในตำแหน่งแกน z เพราะวลีแกนด์ในตำแหน่งแกน z นี้จะถูกบดบัง (shield) ด้วยอิเล็กตรอนที่มากกว่าในแกน x, y จึงทำให้เกิด tetragonal distortion ขึ้น คือ จะมีการหดของรูปร่างออกตาฮีดรอนในแกน x และ y จึงทำให้พันธะในโมเลกุลสั้น 4 พันธะและยาว 2 พันธะ ดังรูป 1.1 ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Jahn-Teller effect การเกิด tetragonal distortion ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนมีสมมาตร (symmetry) ของโมเลกุลเปลี่ยนไป (7)

สารประกอบคอปเปอร์(II) มีสมบัติเป็น paramagnetic พิจารณาได้จากอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ใน d-orbital โมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ของคอปเปอร์(II)ไอออน ซึ่งได้จาก spin-only values (μ_s) มีค่าเท่ากับ 1.73 B.M. จากการทดลองที่อุณหภูมิห้องจะมีค่าอยู่ในช่วง 1.73 – 2.20 B.M. (5) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทุกชนิด ค่าที่ได้จากการทดลองจะสูงกว่าค่า spin only values เนื่องจากเกิด spin-orbit coupling (8)

1.2 ไธโอยูเรียและอนุพันธ์ไธโอยูเรีย (Thiourea and Thiourea Derivatives)

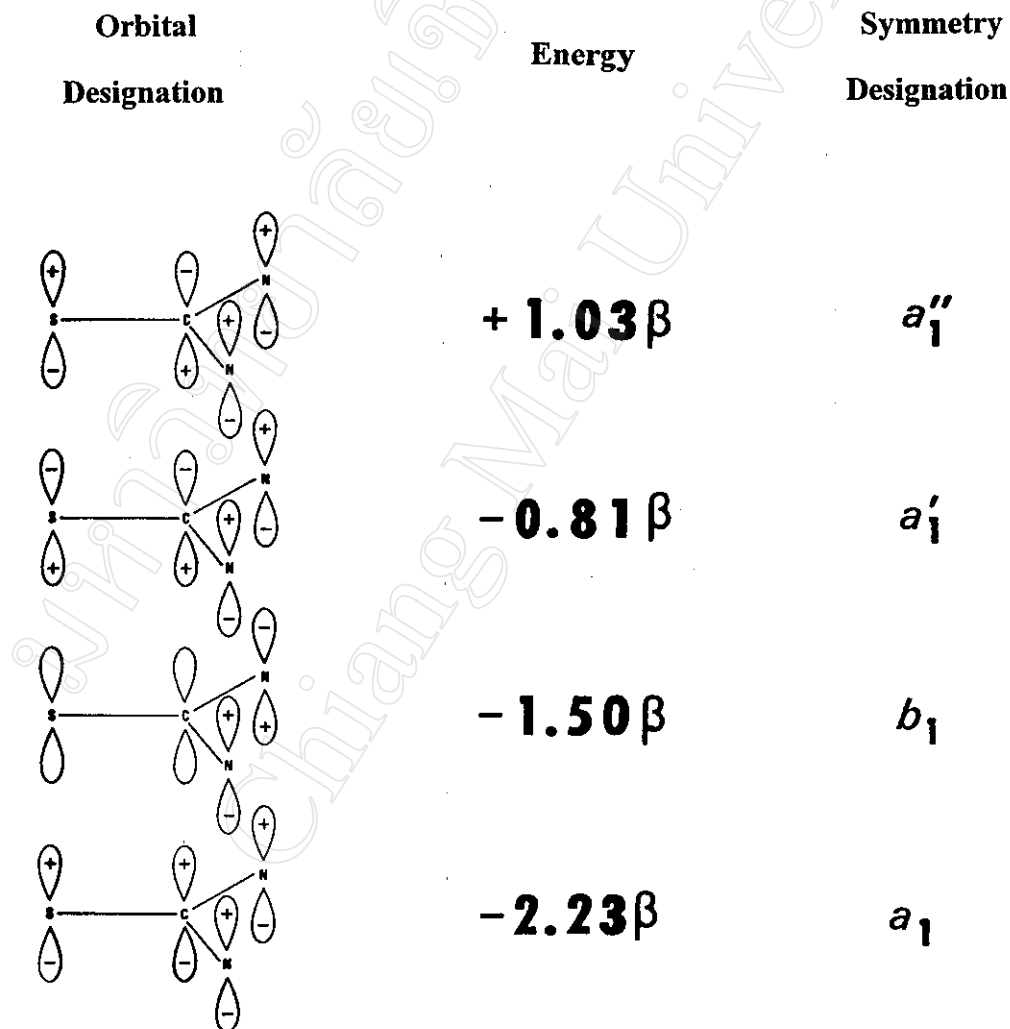
ไธโอยูเรีย (thiourea ; $[SC(NH_2)_2]$) จัดเป็นลิแกนด์ประเภท soft donor ligand เป็นผลึก ไม่มีสี ความหนาแน่น 1.406 g/cm^3 หลอมเหลวที่ $180 - 182^\circ\text{C}$ ละลายได้ในน้ำ สารละลายแอมโมเนียมไฮโอไซยานตและไนแอตทอกซอล (9) จากการศึกษาด้วยอินฟราเรด , รามานสเปกโทรสโกปีและ X-ray crystallography (10) พบว่าไธโอยูเรียมีโครงสร้าง ดังรูป 1.2



รูป 1.2 โครงสร้างโมเลกุลของไธโอยูเรีย (10)

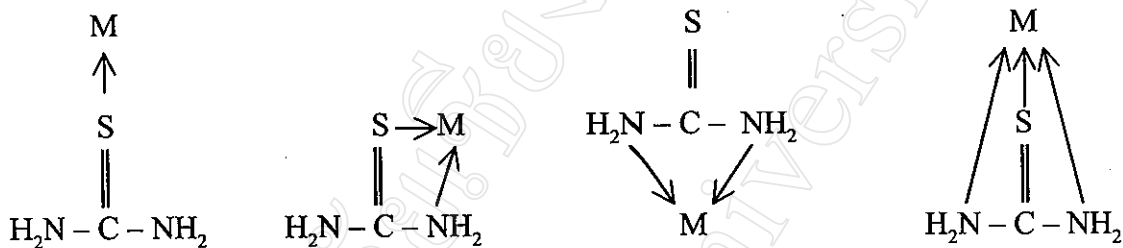
ไธโอยูเรียเป็นลิแกนด์ที่น่าสนใจ เนื่องจากมี mode of binding ในการรวมกับ metal ion ได้หลาย mode ที่แตกต่างกัน (10-12) คือจะโคออร์ดิเนตผ่านอะตอมซัลเฟอร์ 1 อะตอม หรืออะตอมไนโตรเจน 2 อะตอม หรืออาจจะทั้งอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนก็ได้ จึงเรียก ligand นี้ว่า ambidentate ligand จากอินฟราเรดสเปกตรัม ถ้าไธโอยูเรียโคออร์ดิเนตผ่านอะตอมซัลเฟอร์ (รูป 1.2 (ก) หรือ (ค)) ผลที่ตามมาคือ โมเลกุลของไธโอยูเรียจะมีความเป็นโพลาไรซ์สูงขึ้น ทำให้ C-N มีความเป็นพันธะคู่มากขึ้น ขณะเดียวกันพันธะ C=S ก็จะเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้นและทำให้ค่า $\nu_{C=S}$ ลดลง และ ν_{C-N} เพิ่มขึ้น แต่ถ้ามีการโคออร์ดิเนตผ่านอะตอมของไนโตรเจน (รูป 1.2 (ข)) จะให้ผลตรงกันข้าม (13)

จากการศึกษาความยาวของพันธะ C-S และ C-N ของไซโอยูเรียด้วย X-ray diffraction และ neutron diffraction (11) พบว่าโมเลกุลของไซโอยูเรียเป็นระบบคอนจูเกต (conjugated system) ซึ่งมี delocalize π molecular orbital อยู่ 6 อิเล็กตรอน (จาก S หนึ่ง, จาก C หนึ่ง และจากแต่ละ N สอง) molecular orbital เหล่านี้เกิดจาก p-orbital ของ S, C และ N อะตอม ให้ระดับพลังงานเป็น 4 ระดับ ดังรูป 1.3 โดย a_1 (strongly bonding orbital), b_1 (weakly bonding orbital) จะมี π อิเล็กตรอนที่สามารถให้แก่ metal ion จากระดับ a และอาจเป็นไปได้เล็กน้อยที่ทำให้ระยะทางและมุมของไซโอยูเรียเบี่ยงเบนไป



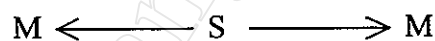
รูป 1.3 พลังงานและสมมาตรสำหรับ π molecular orbital ในโมเลกุลไซโอยูเรีย (11)

ไซโอยูเรียสามารถจะโคออร์ดิเนตกับ metal ion โดยใช้คู่อิเล็กตรอนที่เป็น non – bonding ของอะตอมไนโตรเจน หรืออาจจะโคออร์ดิเนตกับ metal ion โดยใช้ซัลเฟอร์อะตอมก็ได้ ซึ่งซัลเฟอร์อะตอมจะให้คู่อิเล็กตรอนจาก non – bonding ของ sp^2 lobes ของซัลเฟอร์อะตอม หรือจากการ delocalize π molecular orbital ในโมเลกุลไซโอยูเรียก็ได้ (11) รูป 1.4 แสดง mode of binding ในโมเลกุลไซโอยูเรียกับ metal ion

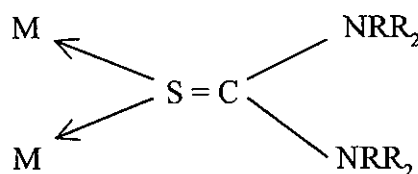


รูป 1.4 mode of binding ของโมเลกุลไซโอยูเรียกับ metal ion (14)

Banerjee และ Sukthankar (15) ได้อ้างอิงข้อมูลของ Dohn (16) ซึ่งให้เห็นว่า คอปเปอร์(I) ซัลไฟด์ (Cu_2S) ที่ได้จากการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไซโอยูเรีย ที่ $100^\circ C$ แสดงให้เห็นถึงการเกิดพันธะระหว่างคอปเปอร์ – ซัลเฟอร์ ในสารประกอบเชิงซ้อนได้



นอกจากนี้ Siddhanta และ Banerjee (17) ได้พิจารณาถึง bridging property ของโมเลกุลไซโอยูเรียที่เป็น linkage ของซัลเฟอร์อะตอมกับสอง metal ion เห็นได้ว่า ซัลเฟอร์อะตอมมีเวเลนซีได้ถึง 4 (tetravalency)



ถ้าพิจารณาจากความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ N ใน amino group จะน้อยกว่า S ใน thiocarbonyl group และค่า ionization potential ของ N ก็มากกว่า S อีกด้วย ($N = 14.5 \text{ eV}$ และ $S = 10.36 \text{ eV}$) จึงพบว่าซัลเฟอร์มีแนวโน้มที่จะโคออร์ดิเนตกับ metal ion ได้มากกว่าไนโตรเจน

นอกจากนี้ ขนาดของหมู่แทนที่ใน amino group ของไธโอยูเรียยังมีผลต่อการโคออร์ดิเนตกับ metal ion ซึ่งถ้าเป็นโมเลกุลใหญ่ๆ มักจะทำให้เกิด steric effect มากขึ้นด้วย อนุพันธ์ของไธโอยูเรียที่เป็น soft donor ligand ที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ metal ion มีดังนี้ (15,18-25)

N – phenylthiourea (ptu) (15)

N – methylthiourea (mtu) (18)

N,N' – dimethylthiourea (dmtu) (18)

N,N,N',N' – tetramethylthiourea (tmtu) (19)

Diisopropylthiourea (diprtu) (20)

O – totylthiourea (ttu) (20)

N – benzylthiourea (btu) (20)

N,N' – diallylthiourea (datu) (20)

N – naphthylthiourea (nptu) (20)

N,N' – diphenylthiourea (dptu) (21)

N – allyl, N' – ethylthiourea (aetu) (21)

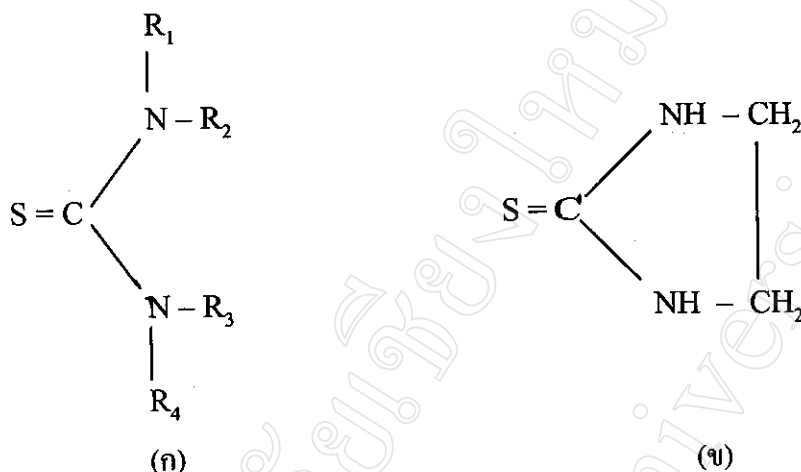
N,N' – dibutylthiourea (dbt) (21)

N,N' – diethylthiourea (detu) (22,23)

N – acetylthiourea (actu) (24)

N – Benzothiazolyl – N' - alkylthiourea (25) เป็นต้น

โครงสร้างการแทนที่ของไธโอยูเรีย (26) แสดงดังรูป 1.5



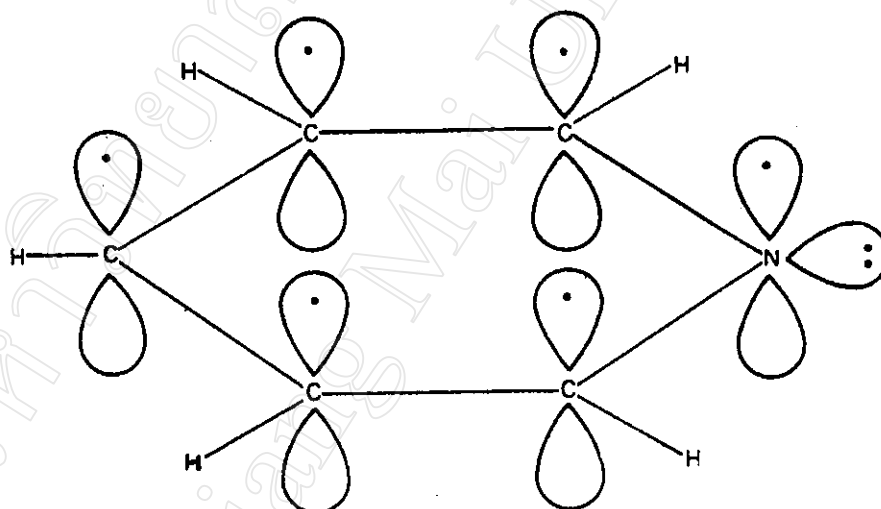
รูป 1.5 (ก) โครงสร้างการแทนที่ในไธโอยูเรีย

(ข) N - ethylenethiourea

ไธโอยูเรียเป็นลิแกนด์ที่เหมาะสมกับคอปเปอร์(I)ไอออน ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนเสถียร เนื่องจากลิแกนด์ไธโอยูเรียสร้างพันธะกับคอปเปอร์(I)ไอออนแบบซิกมา (σ) และยังทำหน้าที่เป็นตัวรับพายอิเล็กตรอน (π electron acceptors) ถ้า metal ion มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง (oxidation state ต่ำ) มันจะพยายามให้อิเล็กตรอนแก่ลิแกนด์มากยิ่งขึ้น พันธะพายก็จะแข็งแรงขึ้น ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ไธโอยูเรีย จึงมีแนวโน้มที่จะเกิดได้ง่ายกว่าคอปเปอร์(II)ไธโอยูเรีย (5)

1.3 ไนโตรเจน โดเนอร์ ลิแกนด์ (Nitrogen donor ligands)

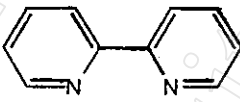
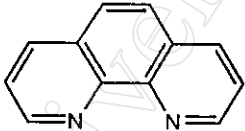
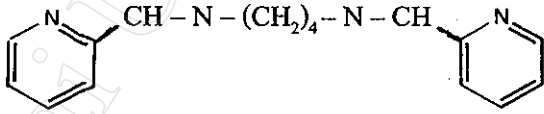
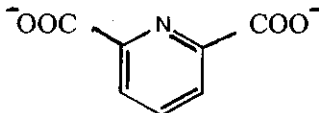
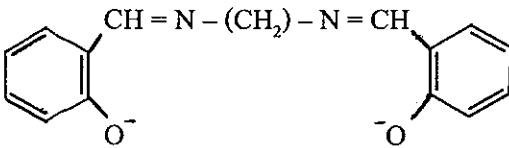
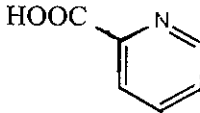
ไนโตรเจนโดเนอร์ ลิแกนด์ เป็นลิแกนด์ประเภทพาย-แอซิด ลิแกนด์ ที่มีไนโตรเจนอะตอมเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในขณะเดียวกันยังมี π -orbital ที่ว่าง (empty orbital) ที่สามารถรับอิเล็กตรอนจากโลหะได้ ตัวอย่างเช่น pyridine, 2,2'-bipyridyl, pyridinecarboxylic acid, 8-hydroxyquinoline, 1,10-phenanthroline และพวก substituted phenanthroline เป็นต้น (1, 27) ลิแกนด์ดังกล่าวจะมีออร์บิทัลว่าง (empty orbital) ที่สามารถกระทำ (interaction) กับ d-orbital ของโลหะ ซึ่งอาจจะเป็นแบบ $d\pi-p\pi$ หรือ $d\pi-d\pi$ ก็ได้ ทำให้เกิดพันธะพาย (π bond) ระหว่างโลหะกับลิแกนด์ เรียกว่า back donation รูป 1.6 แสดง atomic orbital ของ pyridine



รูป 1.6 atomic orbital ของ pyridine (28)

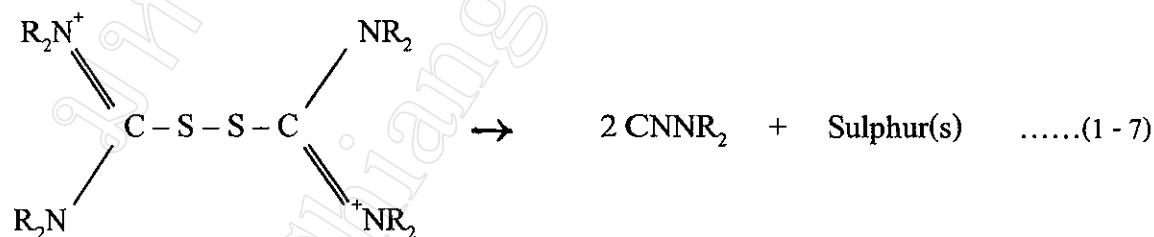
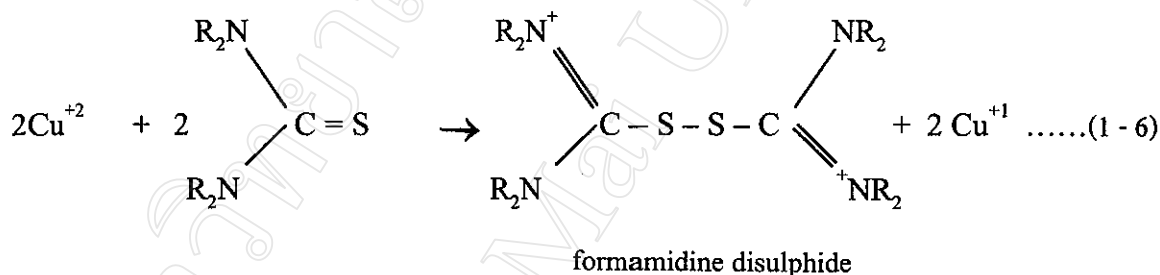
เมื่อพิจารณาโครงสร้างของลิแกนด์ pyridine (28) จะเห็นว่าเป็นลักษณะของ aromatic amines ที่มี σ donor และ π acceptor อยู่ในโมเลกุล ซึ่งสามารถ delocalize อิเล็กตรอนได้ใน aromatic ring จึงเหมาะที่จะนำมาผสมกับไซโอลูเรีย เพราะไนโตรเจน โดเนอร์ ลิแกนด์นี้สามารถที่จะลดหรือยับยั้งการถ่ายเท (transfer) อิเล็กตรอนจากไซโอลูเรียไปยังคอปเปอร์(II)ไอออนได้ ไนโตรเจนโดเนอร์ ลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ไซโอลูเรียแสดงในตาราง 1.3

ตาราง 1.3 ไนโตรเจน โดเนอร์ลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ได้ (29)

ชื่อ	สูตรโครงสร้าง
2,2' - bipyridyl	
1,10 - phenanthroline	
N, N - tetramethylenebis(2 - pyridinaldimine)	
2,6 - pyridinedicarboxylate ion	
Salen	
Pyridinecarboxylic acid	

(Copper(II) Complexes Containing Thiourea and Nitrogen Donor Ligands)

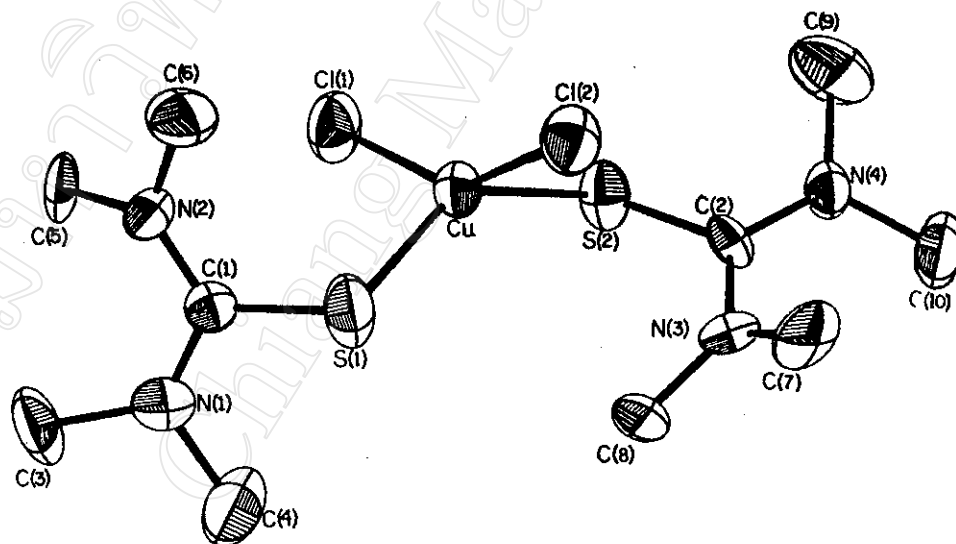
ลิแกนด์ไซโอยูเรียและอนุพันธ์ไซโอยูเรียสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะไอออนต่าง ๆ ได้มากมาย เช่น Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} และ Cr^{3+} เป็นต้น ซึ่งจัดเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) (25,30–33) โดยเฉพาะกับ Cu^{2+} มีการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนกันมาก ทั้งกับไซโอยูเรียและอนุพันธ์ไซโอยูเรีย ซึ่งจัดเป็น π - acid ligand ที่แรง แต่ได้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ไซโอยูเรียที่ไม่อยู่ตัว (unstable) ที่อุณหภูมิห้อง จึงไม่สามารถแยกคอปเปอร์(II)ไซโอยูเรียออกมาได้และลิแกนด์ไซโอยูเรียก็จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น formamidine disulfide ถ้าให้ความร้อนก็จะสลายตัวให้ cyanamide และตะกอนซัลเฟอร์ ดังสมการ (34–36)



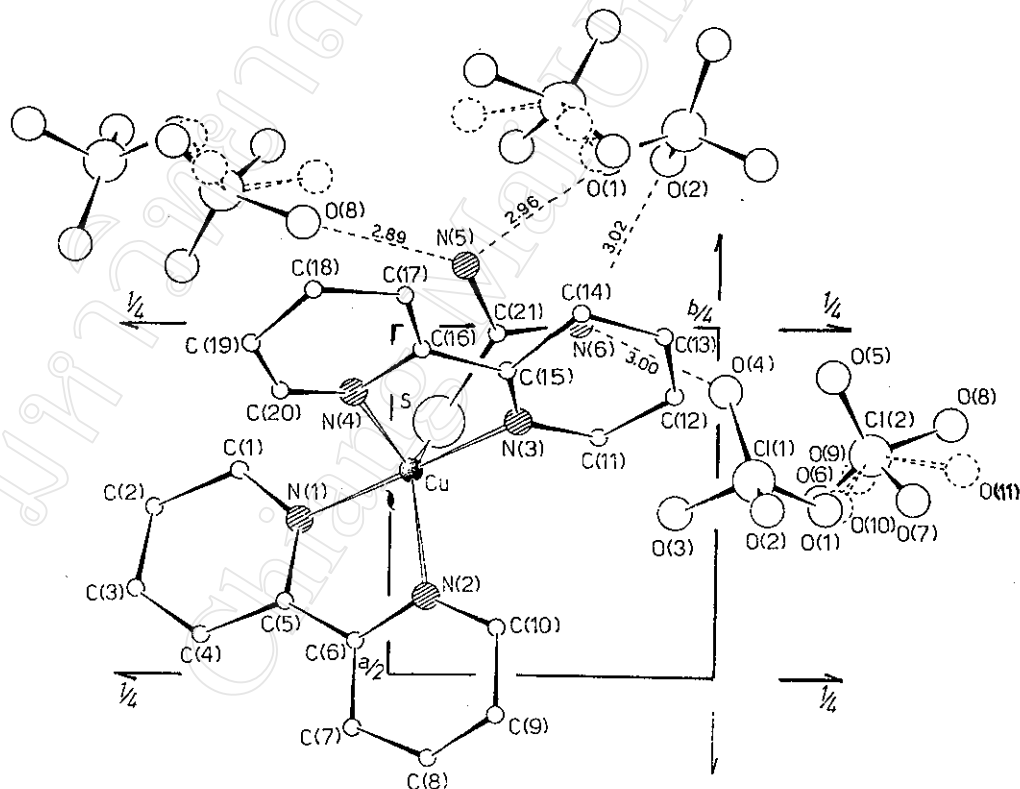
เนื่องจาก reduction potential จากคอปเปอร์(II) ไปเป็นคอปเปอร์(I) มีค่ามาก จึงไม่สามารถแยกคอปเปอร์(II) ไซโอโยเรียออกมาได้ แต่อาจเป็นไปได้ถ้าเปลี่ยนสิ่งแวดล้อมทางเคมีรอบ ๆ คอปเปอร์(II) ไอออน จากน้ำมาเป็นตัวทำละลายอื่นๆ ที่เหมาะสม หรือนาฬิกาแกนด์อื่นๆ ที่มี σ donor และ π acceptor ที่อยู่ในโมเลกุลในลักษณะเป็น chelating nitrogen donor มาเป็นลิแกนด์ผสม (mixed ligand) ซึ่งทำให้สามารถแยกสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไซโอโยเรียที่เสถียรได้ (37)

Khan และ Malik (38) ได้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไธโอยูเรียจากปฏิกิริยาระหว่าง $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{I}$ กับ 1, 10 - phenanthroline ซึ่งเป็น π acid ligand ที่แรง ได้สารประกอบเชิงซ้อนหลายตัว เช่น $[\text{Cu}(\text{tu})_2(\text{phen})]\text{I}$, $[\text{Cu}(\text{tu})(\text{phen})]\text{I}$ และ $[\text{Cu}(\text{tu})(\text{phen})_2]\text{I}$ โดยคอปเปอร์(II) จะโคออร์ดิเนตผ่านอะตอมซัลเฟอร์ในโมเลกุลของไธโอยูเรียเป็นลักษณะ sulphur bridge

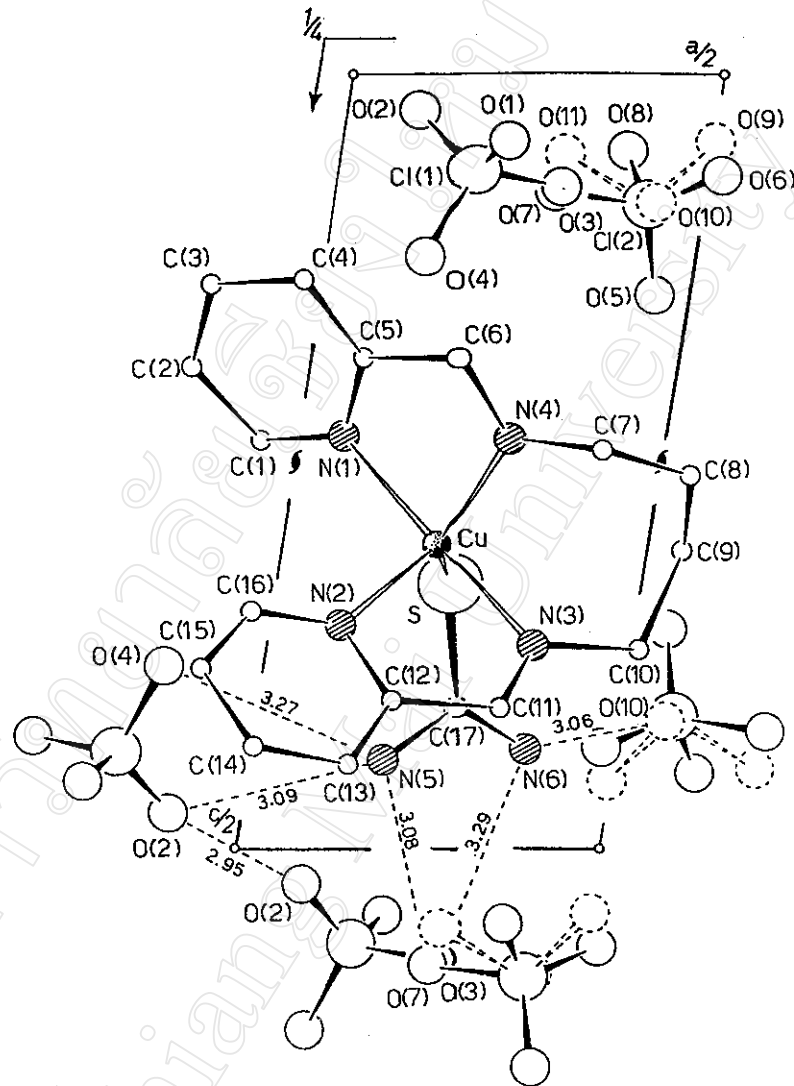
Griffith และ Spofford (39) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน dichlorobis(tetramethylthiourea)Copper(II) ion จากปฏิกิริยาระหว่าง tetramethylthiourea กับ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ 5°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลึกสีน้ำตาลแดง ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วย X-ray crystallography พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบ distorted tetrahedron ระยะระหว่างอะตอม Cu - Cu มีค่า 2.241(6) และ 2.234(6) Å, Cu - S มีค่า 2.314(7) และ 2.316(6) Å มุมระหว่าง Cl - Cu - Cl เป็น $145.0(3)^\circ$ และมุม S - Cu - S มีค่า $140.1(3)^\circ$ มุมของ Cl - Cu - S มีค่า 98° หรือน้อยกว่า ดังรูป 1.7



รูป 1.7 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน dichlorobis(tetramethylthiourea)Copper(II) ion (39)



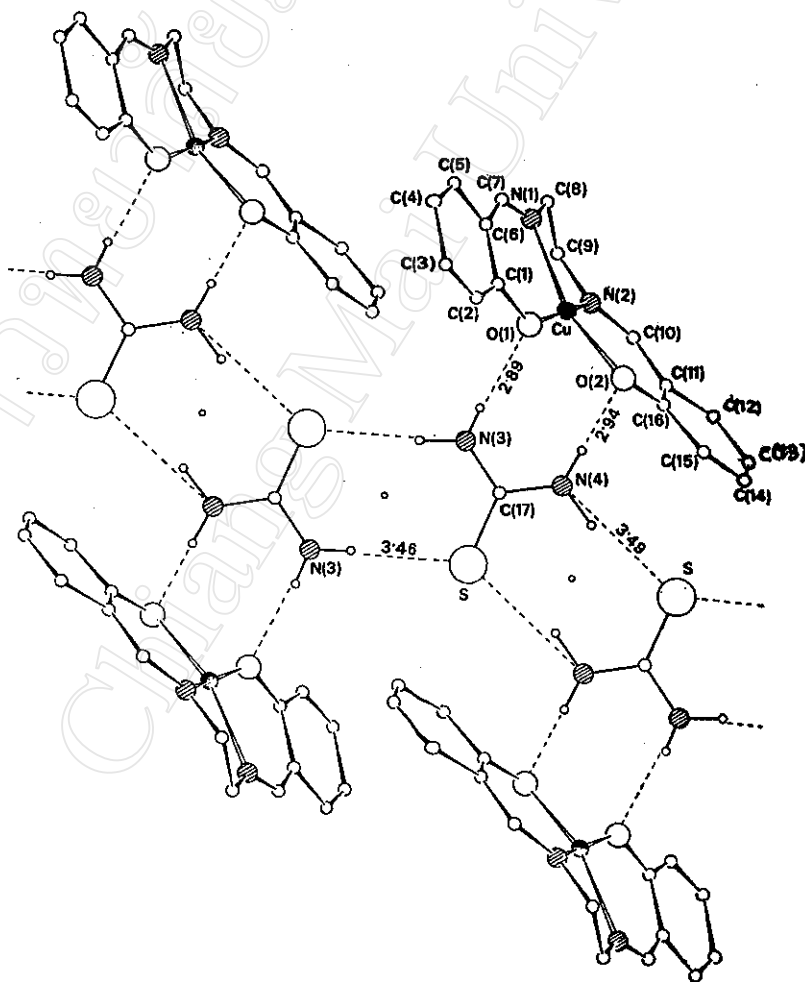
รูป 1.8 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Bis – (2,2' - bipyridyl)thioureacopper(II) Perchlorate (40)



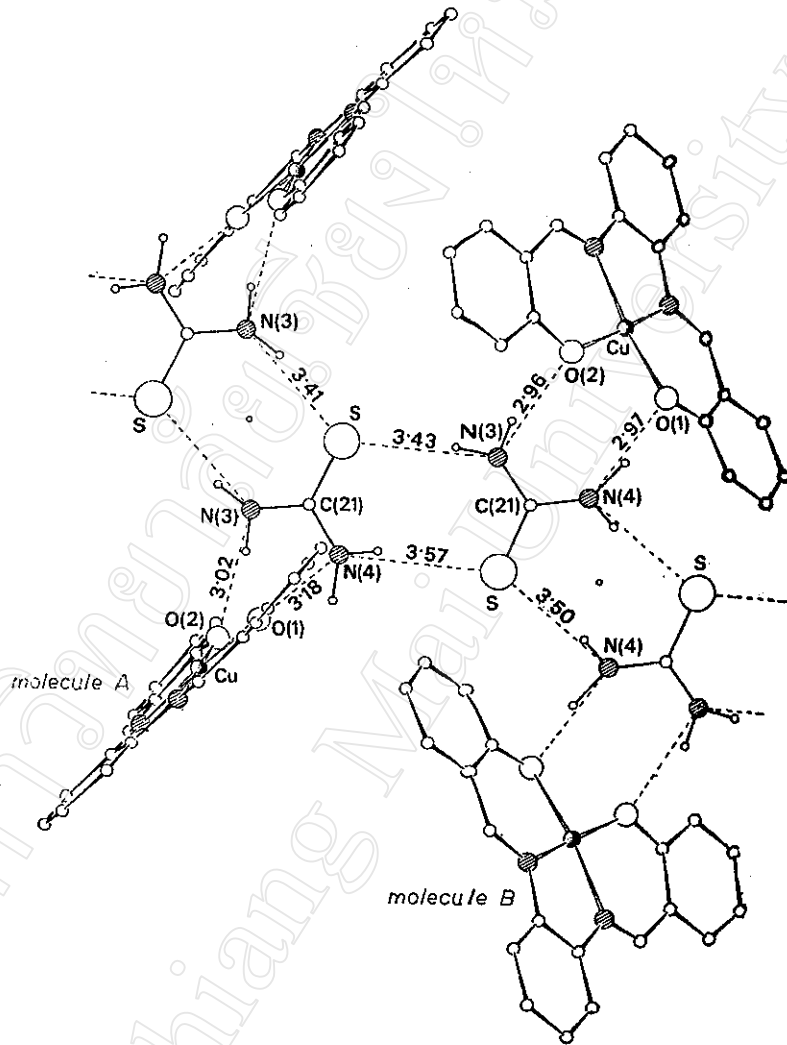
รูป 1.9 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน N, N' -Tetramethylenebis-(2-pyridinaldimine) thiourea copper(II) Perchlorate (40)

Murphy และคณะ (41) ได้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตร $[Cu(\text{Chelate ligand})_2X][Y]_2$ โดยที่ chelate ligand คือ 1,10-phenanthroline และ 2,2'-bipyridine และ X เป็น monodentate ligand เช่น H_2O , Br^- , I^- และ Y คือ $CF_3SO_3^-$ หรือ ClO_4^- จากนั้นศึกษาโครงสร้างและอิเล็กตรอนิกสเปกตรัม พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบ distorted trigonal bipyramid

Montenero และ Pelizzi (29) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคอปเปอร์(II)ไอออน กับ Salen และ Salof โดยที่ Salen คือ N,N'-ethylenebis(salicylaldiminato) และ Salof คือ N,N'-phenylenebis(salicylaldiminato) แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรียใน acetonitrile ได้สารประกอบที่มีสูตร $[\text{Cu}(\text{Salen})]\text{tu}$ และ $[\text{Cu}(\text{Salof})]\text{tu}$ ต่อมา Ferrari และคณะ (42) ได้ศึกษา โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าลิแกนด์ Salen และ Salof โคออร์ดิเนตรอบ ๆ คอปเปอร์(II)ไอออนเป็นแบบ square planar โดยใช้ O และ N อะตอม จากลิแกนด์ ส่วนลิแกนด์ ไทโอยูเรียไม่ได้โคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์(II)ไอออน แต่จะโคออร์ดิเนตกับลิแกนด์ Salen และ Salof แทน โดยสร้างพันธะไฮโดรเจนกับ O และ S อะตอม กับลิแกนด์ Salen และ Salof ตาม ลำดับ ดังรูป 1.10 และ 1.11



รูป 1.10 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน N,N'-Ethylenebis(salicylaldiminato)copper(II) thiourea (42)



รูป 1.11 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน N,N' -o-Phenylenebis(salicylaldiminato)copper(II) thiourea (42)

จะเห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นไทโอยูเรียหรืออนุพันธ์ไทโอยูเรียกับไนโตรเจน โดเนอร์ น่าสนใจมากทั้งในเรื่องการสังเคราะห์ โครงสร้าง และการเกิดพันธะเคมี

1.5 หลักฐานทางอินฟราเรดสเปกตรัม

อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมตรีสามารถศึกษาถึงการเกิดพันธะของลิแกนด์กับโลหะไอออนได้จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม รามานสเปกตรัม และการศึกษาผลึกศาสตร์ พบว่าไซโอยูเรียสามารถเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) ได้ (10) ดังรูป 1.2 ซึ่งอนุพันธ์ไซโอยูเรียก็น่าจะเกิดเรโซแนนซ์ได้เช่นกัน (20) ไซโอยูเรียและอนุพันธ์ไซโอยูเรีย สามารถใช้ทั้งอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนในการโคออร์ดิเนตกับโลหะ ซึ่งสามารถบอกได้ว่าการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนั้นไซโอยูเรียและอนุพันธ์ไซโอยูเรียใช้อะตอมไหนในการโคออร์ดิเนตด้วยข้อมูลทางอินฟราเรด

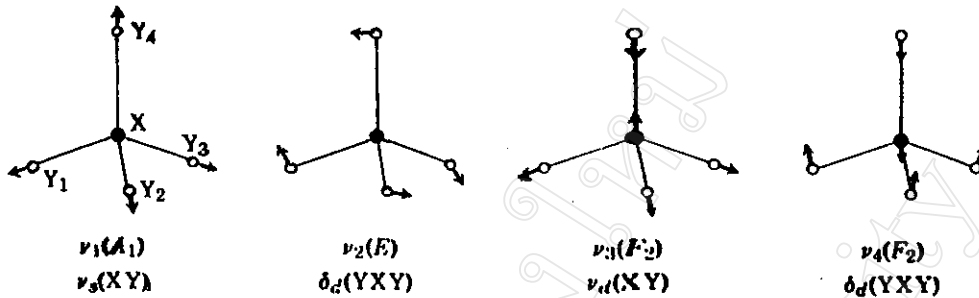
Yamaguchi และคณะ (13) ได้อาศัยการคำนวณและการทดลอง กำหนด band ของไซโอยูเรียที่เกิดขึ้น เป็นดังนี้

band (cm^{-1})	assignment
~ 3350 (br)	$\nu(\text{N-H})$
~ 1600	$\delta(\text{NH}_2)$
~ 1500	$\nu_s(\text{C-N})$
$\sim 1400 + 1100$	$\rho_r(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$
~ 700	$\nu(\text{C=S}) + \nu_s(\text{C-N})$
~ 500	$\text{D}(\text{NCN})$

จากการศึกษาของ Swaminathan และ Irving (10) พบว่า band ที่ประมาณ 700 cm^{-1} น่าจะเกิดจากการสั่นสะเทือนแบบ $\nu(\text{C=S})$ โดยมีการสั่นสะเทือนแบบ $\nu_s(\text{C-N})$ มาเสริมเล็กน้อย

จากข้อมูลทั้งหมดพอสรุปได้ว่า band ที่สำคัญที่ใช้ในการตัดสินว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์นั้นมีไซโอยูเรียโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์หรือไม่ ($\text{S} \rightarrow \text{M}$ หรือ $\text{N} \rightarrow \text{M}$) ควรจะมีอยู่ 3 band คือ band ที่ประมาณ 1600 , 1500 และ 700 cm^{-1} จากตาราง 3.4 ได้แสดง band ของสารประกอบเชิงซ้อนต่าง ๆ โดยอาศัยการเทียบเคียงจากลิแกนด์อิสระของข้อมูลงานอื่น ๆ แล้วพิจารณาการเลื่อนไป (shift) ของสเปกตรัมเมื่อเทียบกับลิแกนด์อิสระ

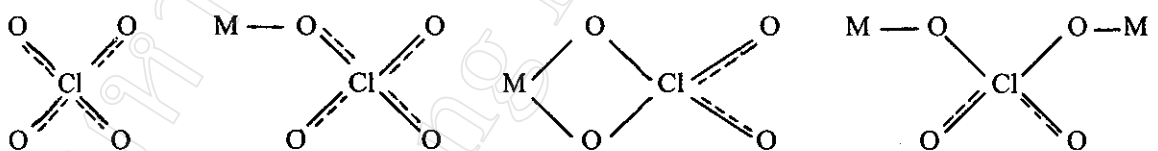
สำหรับอินฟราเรดสเปกตรัมของเปอร์คลอเรตไอออน (ClO_4^-) Nakamoto และผู้ร่วมงาน (43) ได้รายงานว่าเปอร์คลอเรตไอออนอิสระจะมีสมมาตร (symmetry) เหมือนกับซัลเฟตไอออนอิสระคือ T_d ดังรูป 1.12



รูป 1.12 normal modes of vibration ของเปอร์คลอเรตไอออน (43)

ทั้ง 4 normal mode of vibration นี้เป็น Raman active ทั้งสิ้น แต่เฉพาะ ν_3 และ ν_4 เท่านั้นที่เป็น IR active เมื่อเปอร์คลอเรตไอออนโคออร์ดิเนตกับโลหะ สมมาตรของไอออนจะเปลี่ยนแปลงไป ทำให้ normal mode of vibration บาง mode แยกออก

ดังนั้น การโคออร์ดิเนตระหว่างซัลเฟตกับโลหะไอออน จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้กับ เปอร์คลอเรตไอออนได้ การโคออร์ดิเนตของเปอร์คลอเรตไอออนกับโลหะอาจเกิดได้ 4 แบบ ดังรูป 1.13



Free ion (T_d) Unidentate complex (C_{3v}) Bidentate complex (C_{2v}) Bridged bidentate (C_{2v})

รูป 1.13 การโคออร์ดิเนตของเปอร์คลอเรตไอออนกับโลหะ

โดยทั่วไป สารประกอบเชิงซ้อนที่มีเปอร์คลอเรตไอออนเป็นแบบ ionic จะสังเกตเห็น band ในลักษณะค่อนข้างกว้างและไม่มีการแยกปรากฏ band ที่ตำแหน่งประมาณ 1110 cm^{-1} และ 930 cm^{-1} ซึ่งกำหนดให้เป็น ν_3 และ ν_4 ตามลำดับ สำหรับ ν_1 และ ν_2 ตามทฤษฎีถือว่าเป็น band ที่ต้องห้ามในอินฟราเรด แต่อาจมี ν_1 บ้างที่ประมาณ 930 cm^{-1} แต่มีความเข้มน้อยมาก ตัวอย่างเช่น $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (44) มี band ปรากฏที่ $1160-1085\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3, \nu_s \text{ClO}_4^-$) และ 947 cm^{-1} ($\nu_1, \nu_s \text{ClO}_4^-$)

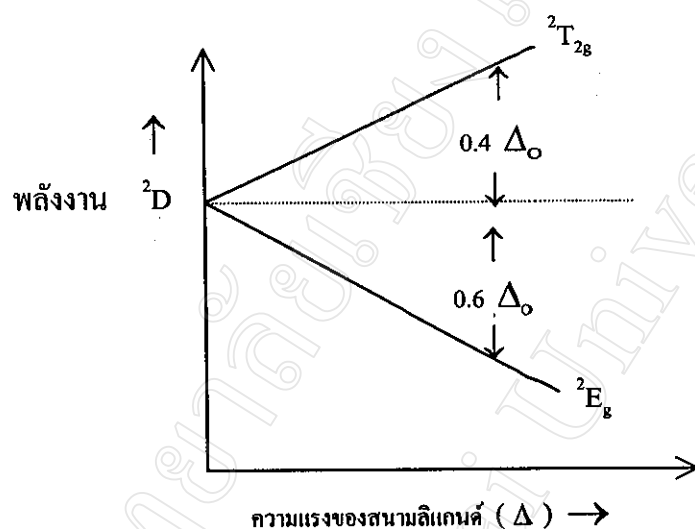
Hathaway และ Underhill (44) รายงานว่า โดยทั่วไปสารประกอบเชิงซ้อนที่เปอร์คลอเรตทำหน้าที่เป็น ionic หรือ free ion V_3 (asymmetric stretching) และ V_4 (asymmetric bending) นั้นมีลักษณะกว้างยากต่อการกำหนด maximum wavenumber ในกรณี que เปอร์คลอเรตมีการโคออร์ดิเนตระหว่างโลหะกับออกซิเจนหนึ่งอะตอม สมมาตรของเปอร์คลอเรตจะลดลงไปเป็น C_{3v} มีผลทำให้ค่า V_3 แยกออกเป็น 2 band คือ V_1 (symmetric stretching ClO_3) กับ V_4 (asymmetric bending ClO^*) ส่วน V_4 ก็จะแยกออกเป็น 2 band เช่นกันคือ V_3 (symmetric stretching ClO_3) กับ V_5 (asymmetric bending ClO_3) แต่ถ้าเปอร์คลอเรตโคออร์ดิเนตระหว่างออกซิเจนสองอะตอมกับโลหะ สมมาตรจะลดลงไปอีกเป็น C_{2v} ค่า V_3 และ V_4 เดิมก็จะเปลี่ยนไป คือ V_3 จะแยกออกเป็น 3 band คือ V_1 (symmetric stretching ClO_2), V_6 (asymmetric stretching $Cl-O_2$) และ V_8 (asymmetric stretching $Cl-O_2^*$) ส่วน V_4 ก็จะแยกออกเป็น 3 band เช่นกัน คือ V_3 (symmetric bending ClO_2), V_7 (rocking) และ V_9 (rocking)

Barker และคณะ (45) ได้ศึกษาการนำไฟฟ้าของ $Cu(L)_2(ClO_4)_2$ และ $Cu(L)_3(ClO_4)_2$ เมื่อ L คือ phen หรือ bipy พบว่า $Cu(L)_2(ClO_4)_2$ มีพฤติกรรมเป็น weak electrolyte ใน nitrobenzene ในขณะที่ $Cu(L)_3(ClO_4)_2$ เป็นพวก strong electrolyte และยืนยันได้ว่าเปอร์คลอเรตในสารประกอบเชิงซ้อนทั้งหมดสามารถโคออร์ดิเนตกับโลหะได้

Mc Whinnie (46) ศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสูตรทั่วไปเป็น $Cu(L)_2(ClO_4)_2$ เมื่อ L คือ en หรือ bipy พบว่า $Cu(en)_2(ClO_4)_2$ มีเปอร์คลอเรตโคออร์ดิเนตกับ $Cu(II)$ เป็นแบบ monodentate โดยมี band ปรากฏที่ 1126 cm^{-1} ($V_4, \delta_{\text{as}} ClO^*$), 1083 cm^{-1} ($V_1, V_3 ClO_3$) และที่ $930, 921, 910\text{ cm}^{-1}$ สำหรับ $Cu(bipy)_2(ClO_4)_2$ มี band ที่ 1087 กับ 934 cm^{-1} แต่ไม่ได้ assign ว่าเปอร์คลอเรตมีการโคออร์ดิเนตอย่างไร

1.6 หลักฐานทางอิเล็กทรอนิกส์เปกตรา

1.6.1 d-d spectra คอปเปอร์(II) มีการจัดตัวของอิเล็กตรอนใน d-orbital เป็น d^9 ดังนั้น ground state ของไอออนอิสระจึงเป็น 2D เมื่ออยู่ในสนามออกตาฮีดรอน จะเกิดการแยกออกเป็น 2 เทอม โดยมี 2E_g เป็น ground state แสดงดังรูป 1.14



รูป 1.14 Energy level diagram ของไอออนที่เป็น d^9 ในสนามออกตาฮีดรอน (7)

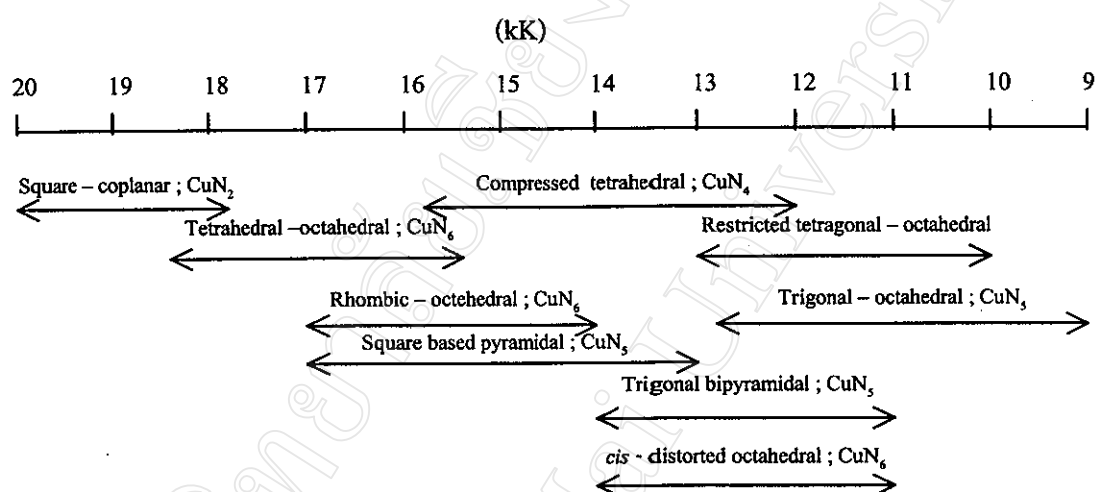
อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบคอปเปอร์(II)ออกตาฮีดรอน จะปรากฏ band ของการทรานสิชันที่เป็น spin allowed เพียง band เดียว ($^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$) และโดยทั่วไปคอปเปอร์(II)ออกตาฮีดรอน จะเกิดการบิดเบือน (distortion) เพราะ Jahn – Teller effect ทำให้ band ที่ได้ไม่สมมาตร (7)

แม้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ส่วนใหญ่เป็นออกตาฮีดรอนก็ตาม แต่ก็พบที่เป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar) หรือทรงสี่เหลี่ยมคี่หน้า (tetrahedron) ได้ เช่น CuBr_4^{2-} เป็นสี่เหลี่ยมแบนราบและให้ band ของอิเล็กทรอนิกส์เปกตราเพียง band เดียวในช่วง $17400 - 17800 \text{ cm}^{-1}$ (47) และสารประกอบ CuCl_4^{2-} จะให้ band ค่อนข้างกว้างในช่วง $13000 - 13400 \text{ cm}^{-1}$ และ $20500 - 20800 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะของ distorted tetrahedron

Sacconi และ Ciampolini (48) ได้ศึกษาอิเล็กทรอนิกส์เปกตราของ salicyledeneaminato copper(II) และเสนอว่า คอปเปอร์(II)เตตราฮีดรอน ที่แท้จริงจะมี band เพียง band เดียว ($^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$)

และปรากฏที่ตำแหน่งไม่เกิน 10000 cm^{-1} การที่ band มีลักษณะกว้างขึ้นนั้น เป็นผลมาจากการแยกของเทอมที่เป็นทั้ง ground state และ excited state

นอกจากนี้ Hathaway (49) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของ electronic properties และ stereochemistry ของ mononuclear $[\text{CuN}_{(4-6)}]$ chromophores เพื่อจะนำไปทำนาย stereochemistry ของ คอปเปอร์(II)ไอออน ความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงดังรูป 1.15



รูป 1.15 อิเล็กตรอนิกส์เปกตราและ stereochemistry ของ $[\text{CuN}_{(4-6)}]$ chromophore(49)

Mohapatra (50) เสนอว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสี greenish และแสดง band ในอิเล็กตรอนิกส์เปกตราที่ประมาณ 700 nm แสดงถึงการมี coordination number เป็น 5 หรือ 6 แต่ถ้ามี coordination number เป็น 4 จะมีสีน้ำตาลจนถึงม่วง และแสดง band ที่ประมาณ 550 nm

1.6.2 Charge transfer spectra เนื่องจากอะตอมโลหะและลิแกนด์อยู่ใกล้ชิดกัน จึงเกิดการถ่ายเท (transfer) อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ $\rightarrow$ โลหะ หรือจากโลหะ $\rightarrow$ ลิแกนด์ เป็นการ transition อีกชนิดหนึ่งที่เรียกว่า ทรานสิชันจากการถ่ายโอนประจุ (charge transfer transition) ในกรณีการ transfer อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ $\rightarrow$ โลหะ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปอาจจะเป็นพวก π electron nonbonding หรือ σ electron antibonding ก็ได้ และออร์บิทัลของโลหะไอออนที่ใช้รับอิเล็กตรอนของลิแกนด์ก็อาจจะเป็น t_{2g} หรือ e_g ในกรณีของโลหะ $\rightarrow$ ลิแกนด์ก็จะกลับกัน การ transition เหล่านี้จะเกิดในช่วง UV หรือช่วงที่ต่อระหว่าง UV กับ visible charge transfer spectra จะพบเห็นเด่นในสเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งมีอิเล็กตรอนใน π ออร์บิทัล

1.7 วัตถุประสงค์ของการทดลอง

1. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นไซโอไซูเรียหรืออนุพันธ์ไซโอไซูเรียกับไนโตรเจน โดเนอร์ (nitrogen donor ligand)
2. ศึกษาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ โดยวิธีทางเคมีและทางสเปกโทรสโกปี เช่น ยูวี-วิสิเบิล, อินฟราเรด, ความเป็นแม่เหล็ก, การนำไฟฟ้า, เทอร์โมกราวิเมตรี และวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ