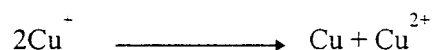


บทที่ 1

บทนำ

ทองแดงหรือคอปเปอร์เป็นธาตุทรานซิชันแถวแรก อยู่ในหมู่ IB มีเลขอะตอมเท่ากับ 29 มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์เป็น $3d^{10} [Ar]4s^1$ เลขออกซิเดชันของสารประกอบคอปเปอร์ มีได้หลายค่าตั้งแต่ 0, +1, +2, +3 และ +4 เลขออกซิเดชันที่เสถียรและพบมากที่สุดคือ +2 รองลงมาคือ +1 ในขณะที่ +3 และ +4 พบน้อยมาก ส่วนเลขออกซิเดชัน 0 จะไม่เสถียรมักพบในอินเตอร์เมดิเอตในบางปฏิกิริยาเท่านั้น สารประกอบของคอปเปอร์ที่มีเลขออกซิเดชัน +1 นั้นไม่ค่อยเสถียรในสารละลาย มักเกิด disproportionation (คือการทำอะตอมหรือไอออนของธาตุหนึ่งสลายตัวเป็นธาตุเดียวกันที่มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นและลดลงในขณะเดียวกัน) เป็นโลหะคอปเปอร์ และคอปเปอร์ที่มีเลขออกซิเดชัน +2 ดังสมการ



อย่างไรก็ตามสารประกอบคอปเปอร์(I) จะเสถียรมากขึ้น ถ้าอยู่ในสภาวะของแข็งหรืออยู่ในรูปสารประกอบ สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) มักมีสีเหลือง สีส้ม หรือสีแดง ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu(II) จะมีสีเขียวและสีฟ้า

คอปเปอร์(I) มีโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์เป็น $[Ar]3d^{10}$ ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว ใน d orbital จึงไม่มี d-d ทรานซิชัน ปรากฏเป็นอิเล็กทรอนิกส์สเปกตราในช่วงวิสิเบิล สีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เกิดจากการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) ระหว่างโลหะและลิแกนด์ ในทำนองเดียวกัน สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จะไม่ให้พีคของอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกตราเช่นกัน ดังนั้นโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) จึงวิเคราะห์จากสมบัติทางสเปกโทรสโกปีไม่ได้ จึงจำเป็นต้องสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์(I) ให้ได้ผลึกเดี่ยว (Single Crystal) สำหรับหาโครงสร้างโดยวิธี X-ray - Crystallography ต่อไป โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) มีทั้งที่เป็น mononuclear และ polynuclear ซึ่งอะตอมของคอปเปอร์(I) จะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ

2, 3, 4 และ 5 ส่วนใหญ่สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 ซึ่งมีสเตอริโอเคมี ส่วนใหญ่ของคอปเปอร์(I)เป็น tetrahedral ส่วนแบบ square planar พบในปริมาณน้อย รองลงมาคือเลขโคออร์ดิเนชัน 3 ส่วนเลขโคออร์ดิเนชัน 2 และ 5 พบน้อยมาก

การที่สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ในระบบที่ศึกษานี้ไม่ค่อยเสถียร (จะถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ได้ง่าย) เป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) โดยวิธีต่าง ๆ อีกประการหนึ่งสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) กับลิแกนด์ bipyam เป็นสารประกอบที่น่าสนใจทั้งด้านรูปร่างการจัดเรียงตัว สเตอริโอเคมี การเกิดโพลิเมอร์ ตลอดจนรูปแบบของการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีลิแกนด์ร่วมเป็นออกซีแอนไอออนโพรฟิออนेट ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่อ่อน (weak ligand) และนอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซึ่งได้จากกระบวนการ reoxygenation ของสารละลายคอปเปอร์(I) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนอีกกลุ่มหนึ่งซึ่งนักเคมีที่ศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนในระบบชีวภาพให้ความสนใจ

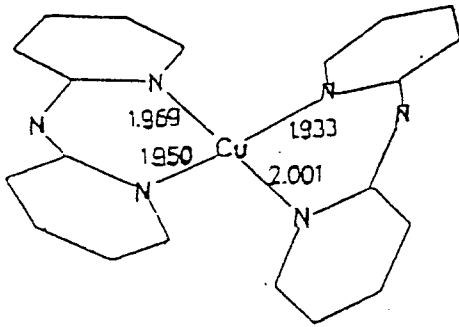
คอปเปอร์(II) มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ $[Ar] 3d^9$ รูปร่างของโมเลกุลส่วนใหญ่จะบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างปกติ (regular structures) เนื่องจากปรากฏการณ์ Jahn - Teller (มีสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II) เพียงไม่กี่สารที่มีรูปทรงปกติ) จากเหตุผลนี้ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) มีสเตอริโอเคมีได้หลายแบบ แตกต่างจากสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุทรานซิชันตัวอื่น ๆ สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) จะสัมพันธ์กับสมบัติทางสเปกโทรสโกปี จึงสามารถทำนายสเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ได้จากสมบัติทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ e.s.r spectrum, diffuse - reflectance spectrum เป็นต้น

1.1 สเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์

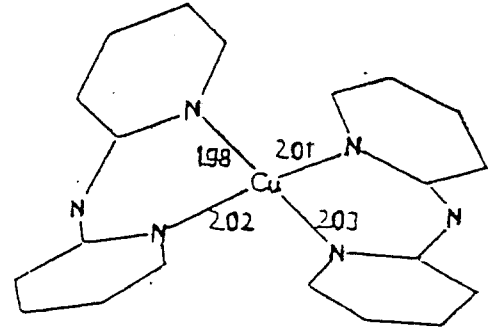
1.1.1 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 2, 3, 4 และ 5 มีสเตอริโอเคมีได้หลายแบบ ส่วนใหญ่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ Compressed tetrahedral เป็นส่วนใหญ่ รองลงมาเป็นเลขโคออร์ดิเนชัน 3 ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ Trigonal planar ดังตัวอย่างต่อไปนี้

1. Compressed tetrahedral

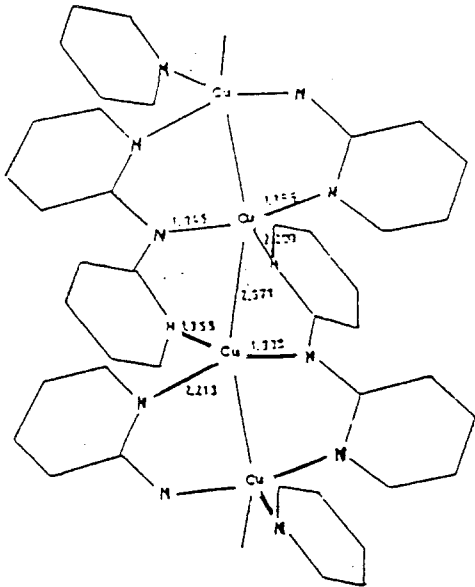


Dihedral angle 81°
 $[\text{Cu(I)(bipyam)}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

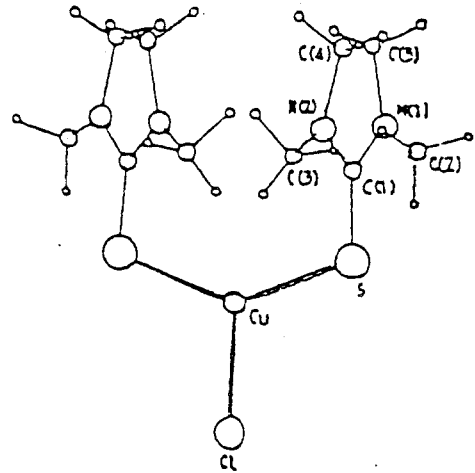


Dihedral angle 86.05°
 $[\text{Cu(I)(bipyam)(bipyam}^-)]$

2. Trigonal planar



$[\text{Cu(bipyam}^-)]_n$

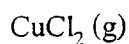
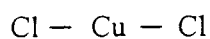


$\text{Cu(diditme)}_2\text{Cl}$

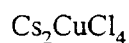
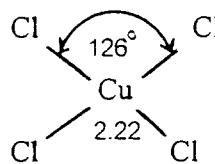
1.1.2 สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II)

สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II) นั้น ไอออนของคอปเปอร์(II) มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ $3d^9$ ทำให้รูปร่างโมเลกุลบิดเบี้ยวไปจากสมมาตรปกติ (regular structure) เป็นเหตุให้เกิดสเตอริโอเคมีได้หลายแบบซึ่งได้แก่

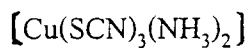
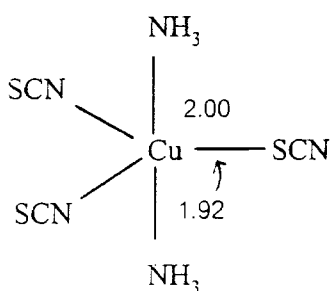
1. Linear



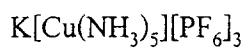
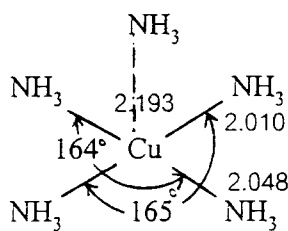
2. Compressed tetrahedral



3. Trigonal bipyramidal

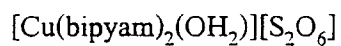
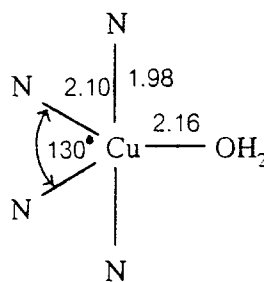
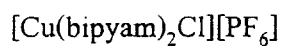
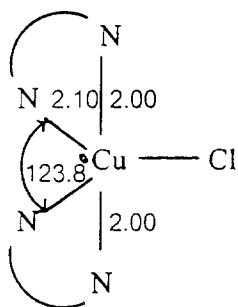


4. Square pyramidal

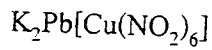
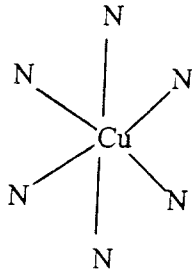


5. Trigonal distorted square pyramidal และ Tetrahedral distorted square pyramidal

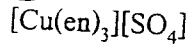
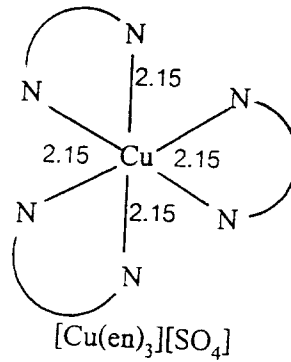
ดังตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ



6. Octahedral

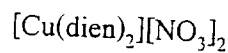
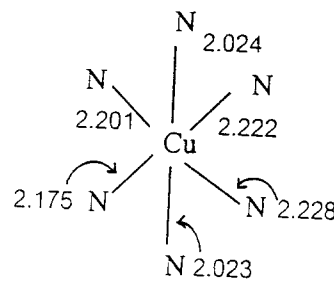
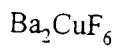
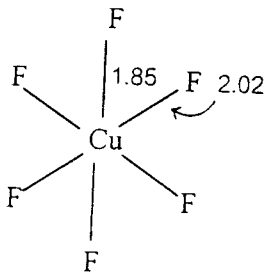


7. Trigonal octahedral

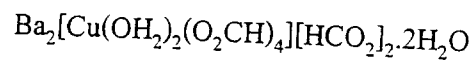
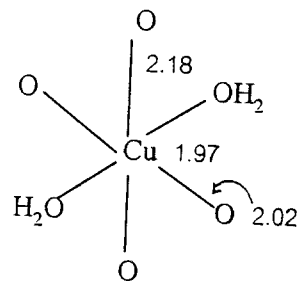
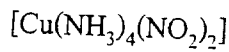
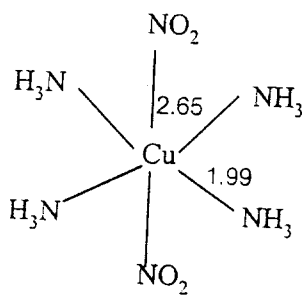


8. Compressed tetragonal octahedral และ Compressed rhombic octahedral

ตั้งตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ

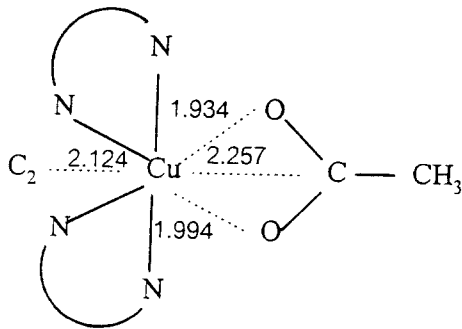


9. Elongated tetragonal octahedral และ Elongated rhombic octahedral ตั้งตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ

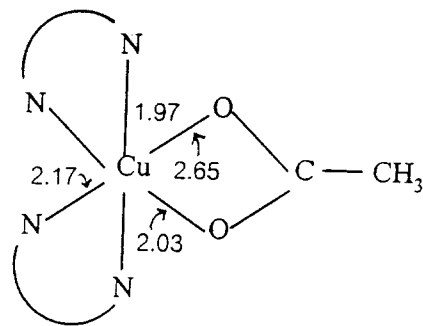


10. Symmetric cis-distorted octahedral และ Asymmetric cis-distorted octahedral

ตั้งตัวอย่างข้างล่างตามลำดับ



[Cu(phen)₂(O₂CCH₃)] [ClO₄].2H₂O

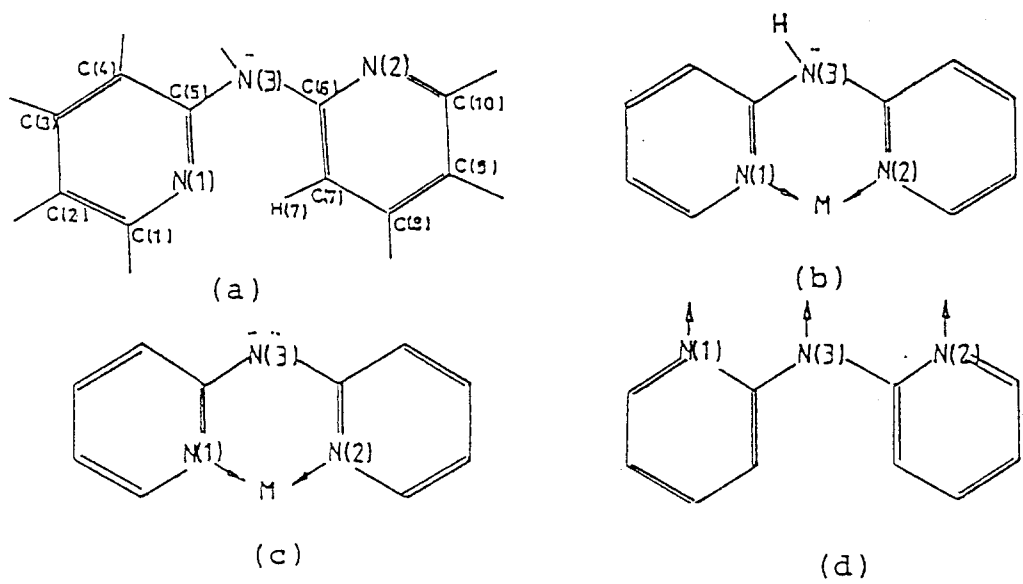


[Cu(bipyam)₂(O₂CCH₃)] [ClO₄].H₂O

1.2 ลิแกนด์ bipyam

bipyam เป็นลิแกนด์พวงคีเลตที่มีไนโตรเจน 2 อะตอม จาก pyridine rings ทั้งสองเป็นอะตอมให้อิเล็กตรอน (donor atom) ซึ่งปกติ bipyam จะโคออร์ดิเนตแบบ bidentate ดังรูปที่ 1.1 (b) เมื่อ bipyam อยู่ในสารละลายเบสในไนโตรเจนที่ N(3) จะหลุดออกเป็น bipyam⁻¹ ซึ่งโคออร์ดิเนตกับโลหะได้ทั้งแบบ bidentate ดังรูปที่ 1.1 (c) และแบบ tridentate ดังรูปที่ 1.1 (d) เช่นในสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(bipyam⁻¹)₂] ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Compressed tetrahedral bipyam⁻¹ จะโคออร์ดิเนตกับโลหะแบบ bidentate ส่วนในสารประกอบเชิงซ้อน [Cu₃(bipyam⁻¹)₄Cl₂] bipyam⁻¹ จะโคออร์ดิเนตแบบ tridentate ส่วนรูป 1.1 (a) เป็นโครงสร้างของ bipyam อิสระ

สารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ bipyam bipyam⁻¹ และลิแกนด์ผสมของ bipyam กับ bipyam⁻¹ จะให้อินฟราเรดสเปกตรัมของ pyridine ring ที่ต่างกันดังรูปที่ 1.2 (a), (b) และ (c) ตามลำดับ ในระบบของลิแกนด์ bipyam พีกแรกของ pyridine ring จะปรากฏที่ 1640 cm⁻¹ และมี N-H stretching ที่ประมาณ 3000 cm⁻¹ ส่วนในระบบลิแกนด์ผสมพบว่าพีกแรกของ pyridine ring เลื่อนไปที่ตำแหน่ง 1,660 cm⁻¹ โดยความเข้มของ พีกลดลง ในทำนองเดียวกัน ความเข้มของ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3,000 cm⁻¹ ก็ลดลงด้วย ส่วนในระบบของลิแกนด์ bipyam⁻¹ พีกแรกของ pyridine ring เลื่อนไปที่ตำแหน่ง 1,600 cm⁻¹ และความเข้มของ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3,000 cm⁻¹ หายไป

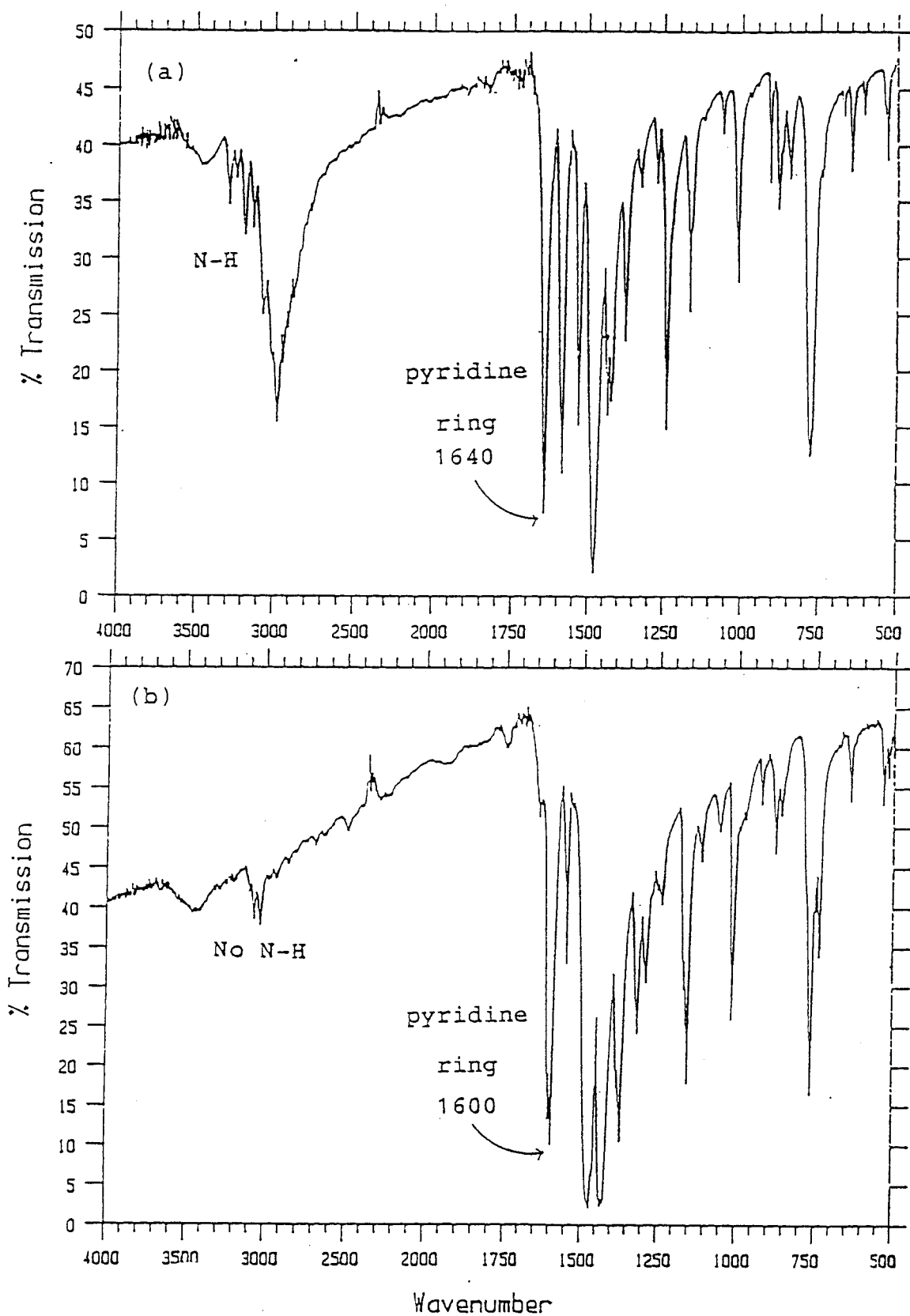


รูปที่ 1.1 (a) bipyam อิสระ

(b) การสร้างพันธะแบบ bidentate ของ bipyam

(c) การสร้างพันธะแบบ bidentate ของ bipyam^{-1}

(d) การสร้างพันธะแบบ tridentate ของ bipyam^{-1}

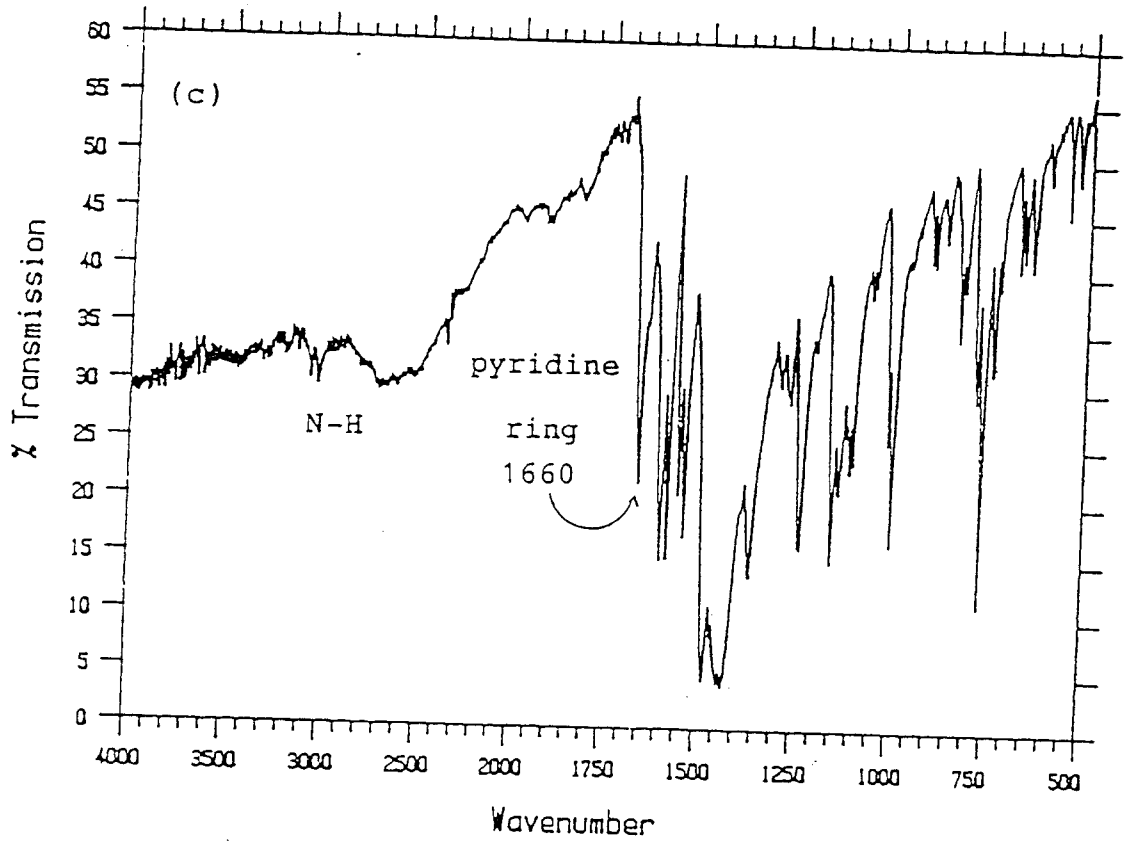


รูปที่ 1.2 แสดงอินฟราเรด สเปกตร้าของ

(a) $[Cu(bipyam)_2Cl]Cl$, bipyam

(b) $[Cu_3(bipyam^{-1})_4Cl_2]$, bipyam⁻¹

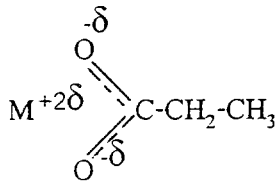
(c) $[Cu(bipyam)(bipyam^{-1})(ONO)]$, mixed (bipyam)(bipyam⁻¹)



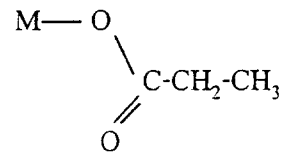
รูปที่ 1.2 (ต่อ)

1.3 ลิแกนด์โพรพionato

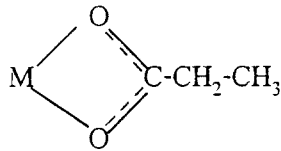
โพรพionato เป็นออกซิเจนไอออน สามารถโคออร์ดิเนตกับโลหะได้คล้ายกับลิแกนด์อะซิเตต โดยมีออกซิเจนเป็นอะตอมให้อิเล็กตรอน รูปแบบการโคออร์ดิเนตกับโลหะของลิแกนด์โพรพionato มีได้หลายรูปแบบดังรูปที่ 1.3 (a),(b),(c) และ (d)



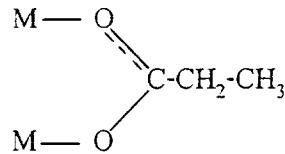
(a)



(b)



(c)



(d)

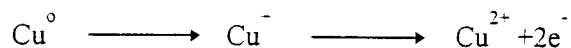
รูปที่ 1.3 แสดงรูปแบบการสร้างพันธะกับโลหะของลิแกนด์โพรพionato

- การสร้างพันธะแบบไอออนิก (Ionic bond)
- การสร้างพันธะแบบ monodentate
- การสร้างพันธะแบบ bidentate chelate
- การสร้างพันธะแบบ bidentate bridging ของโพรพionato ที่สร้างพันธะกับโลหะสองอะตอม

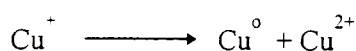
1.4 Reoxygenation

reoxygenation เป็นกระบวนการที่สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) ถูกออกซิไดซ์กลับไปเป็นสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ซึ่งเกี่ยวข้องกับกระบวนการที่เกิดขึ้นทั้งหมด 3 กระบวนการคือ

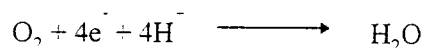
1. reduction



2. diproportionation



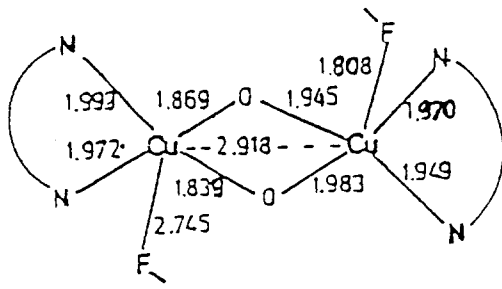
3. reoxygenation ของคอปเปอร์(I)



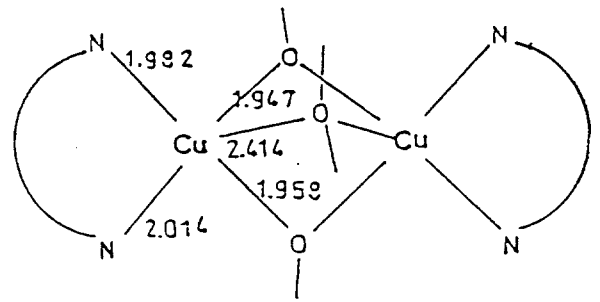
สารละลายของสารประกอบคอปเปอร์(I) ในระบบของลิแกนด์ bipyam ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศไปเป็น สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ได้ง่าย ผลิตภัณฑ์ที่ถูกออกซิไดซ์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลายและลิแกนด์รวมทั้งปริมาณของลิแกนด์ในสารละลาย ตัวอย่างของ reoxygenation products บางตัวดังแสดงในตารางที่ 1.1 ซึ่งมีสเตอริโอเคมีดังแสดงในรูปที่ 1.4 (a, b, c, d) ตามลำดับนอกจากนี้สารละลายของ $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})_2]\text{X}$ จะไม่เสถียรมักถูกออกซิไดซ์ และทำปฏิกิริยากับ CO_2 ในอากาศได้ผลิตภัณฑ์ฟ้าของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{CO}_3)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ สเตอริโอเคมีดังในรูปที่ 1.4 (e) ส่วนรูป (f) เป็นสเตอริโอเคมีของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_4(\text{CO}_3)] [\text{BF}_4] \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเป็น reoxygenation product ของ $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})_2] [\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ในเมธานอล

ตาราง 1.1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ถูกออกซิไดซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

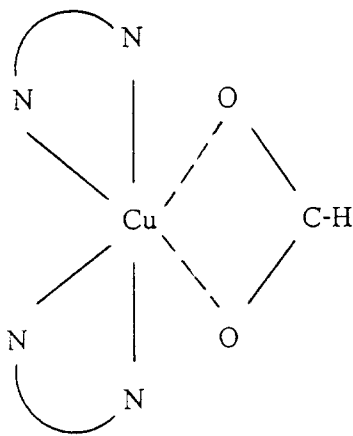
สารละลายของคอปเปอร์(I)	ตัวทำละลาย	ผลิตภัณฑ์ที่ถูกออกซิไดซ์
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2][\text{BF}_4]$	acetonitrile	$[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{OH})(\text{F}_3\text{B})]_2$
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2]\text{Cl}$	ethanol	$[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{OH})(\text{OH}_2)_{0.5}\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2][\text{O}_2\text{CH}]$	ethanol	$[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CH})]$
$[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})]$	ethanol	$[\text{Cu}(\text{bipyam}^{-1})_2]$
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	methanol	$[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_4(\text{CO}_3)][\text{BF}_4] \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$



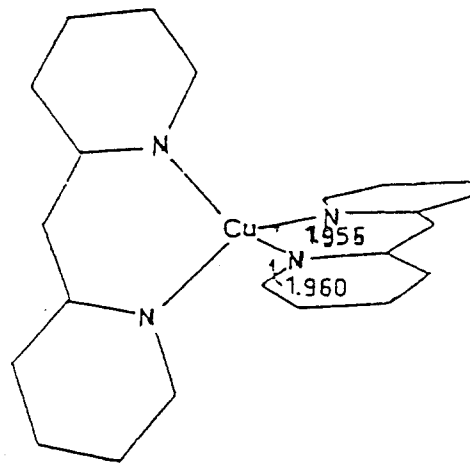
(a) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{OH})(\text{FBF}_3)_2]$



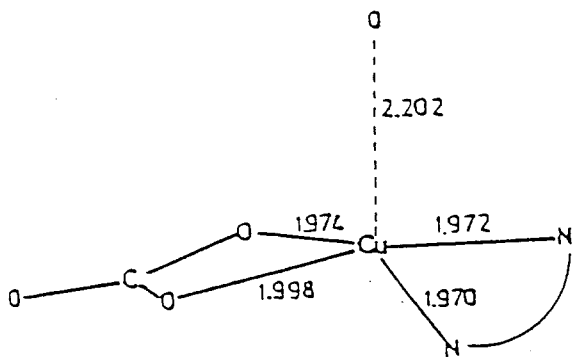
(b) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{OH})(\text{OH}_2)_{0.5}]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



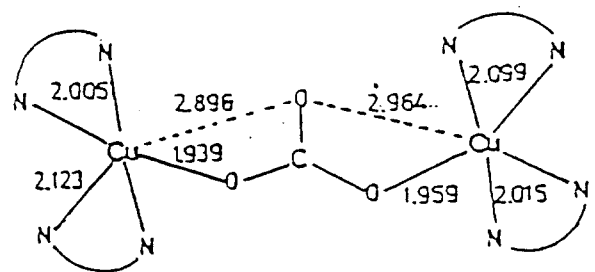
(c) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CH})]$



(d) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam}^{-1})_2]$



(e) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{CO}_3)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

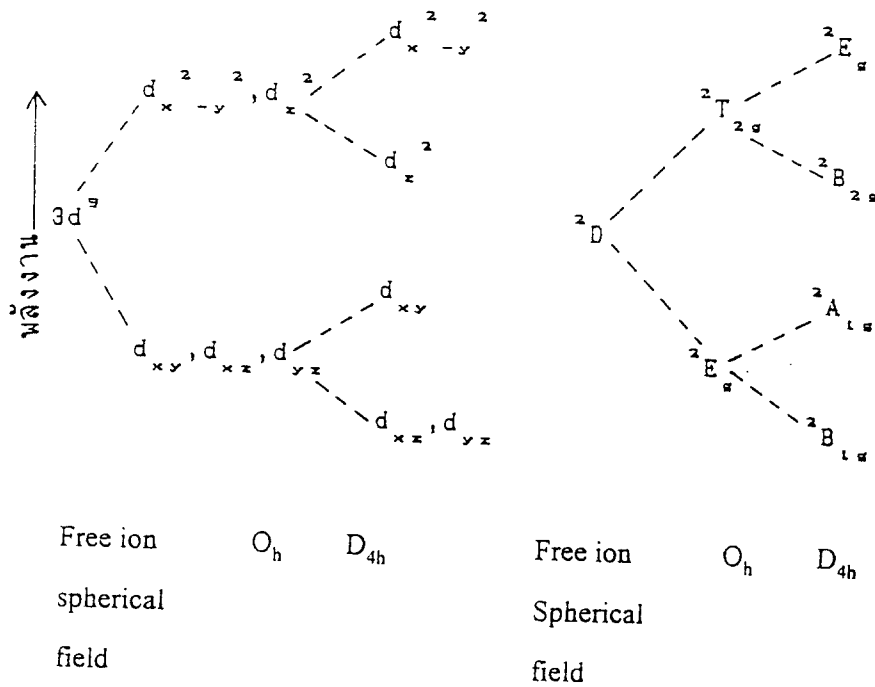


(f) $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_4(\text{CO}_3)][\text{BF}_4]_2 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$

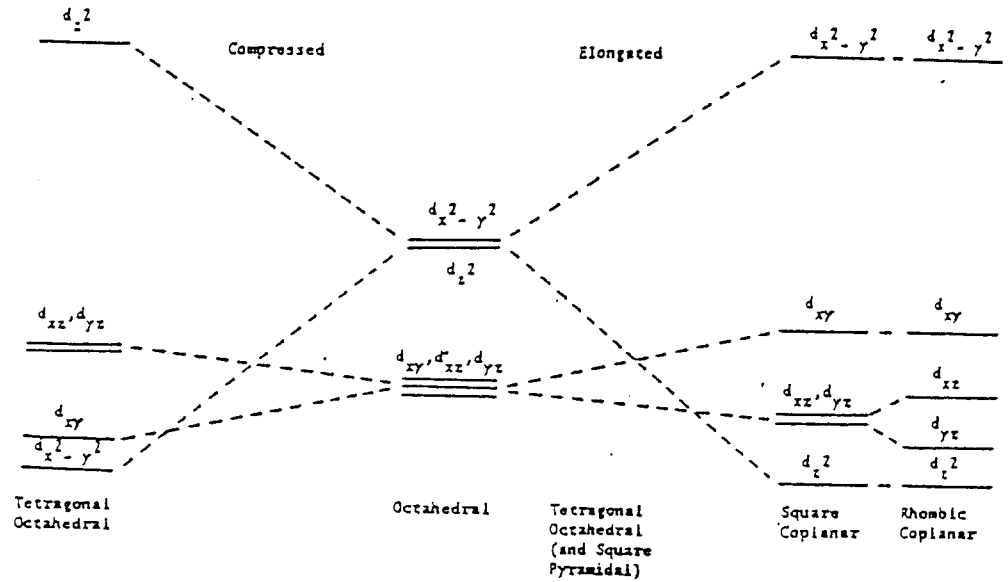
รูปที่ 1.4 แสดงสเปกตรัมไอเคมีของ reoxygenation products ของคอปเปอร์(II)

1.5 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของคอปเปอร์ (II)

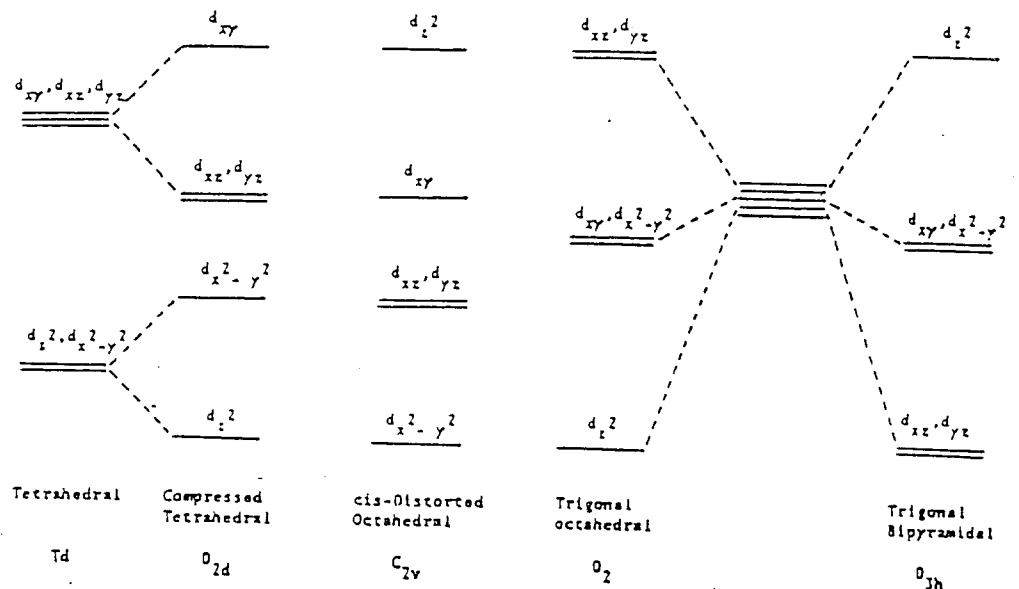
คอปเปอร์(II)มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $3d^9$ มีสภาวะพื้นของรัสเซลล์ ซอนเดอร์เป็น 2D ในเทอมของ 2D จะมีการแยกของระดับพลังของd-orbital ทั้งห้าซึ่งถ้าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนออกตะฮีดรัลหรือเตทราฮีดรัลจะแยกออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกมีสามออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากันคือ d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} หรือ t_{2g} และกลุ่มที่สองมีออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันคือ $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ หรือ e_g การแยกของระดับพลังงานของ d- ออร์บิทัลทั้ง 5 สำหรับสเทอริโอที่มีสมมาตรต่างกันนั้นจะต่างกันเนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะกับลิแกนด์เปลี่ยนไปตามสเทอริโอเคมีดังแสดงในรูป 1.5 1.6 และ 1.7



รูปที่ 1.5 แสดงการแยกระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัล และสภาวะสเปกโทรสโกปิกสำหรับไอออนคอปเปอร์ในสนามผลึกแบบ elongated octahedral



รูปที่ 1.6 แสดงการแยกของระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลของไอออนโคอปเปอร์(II)ในสนามผลึกแบบ compressed และ elongated tetragonal



รูปที่ 1.7 แสดงการแยกของระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลของไอออนโคอปเปอร์(II)ในสนามผลึกแบบ tetrahedral, cis-distorted octahedral, trigonal octahedral และ trigonal bipyramidal

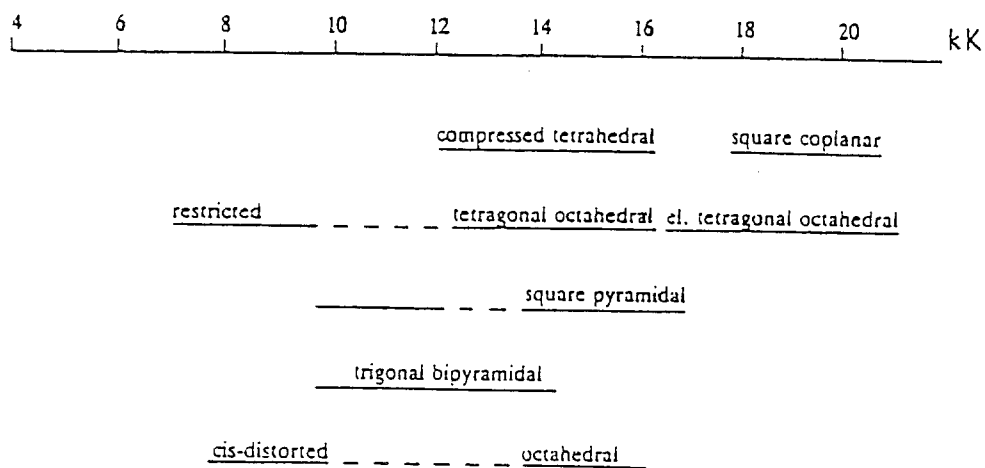
จากทฤษฎีสถานาผลึกสามารถสรุปสภาวะพื้นของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มี
สเตอริโอเคมีแบบต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 แสดงสภาวะพื้นของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสเตอริโอเคมีแบบต่าง ๆ

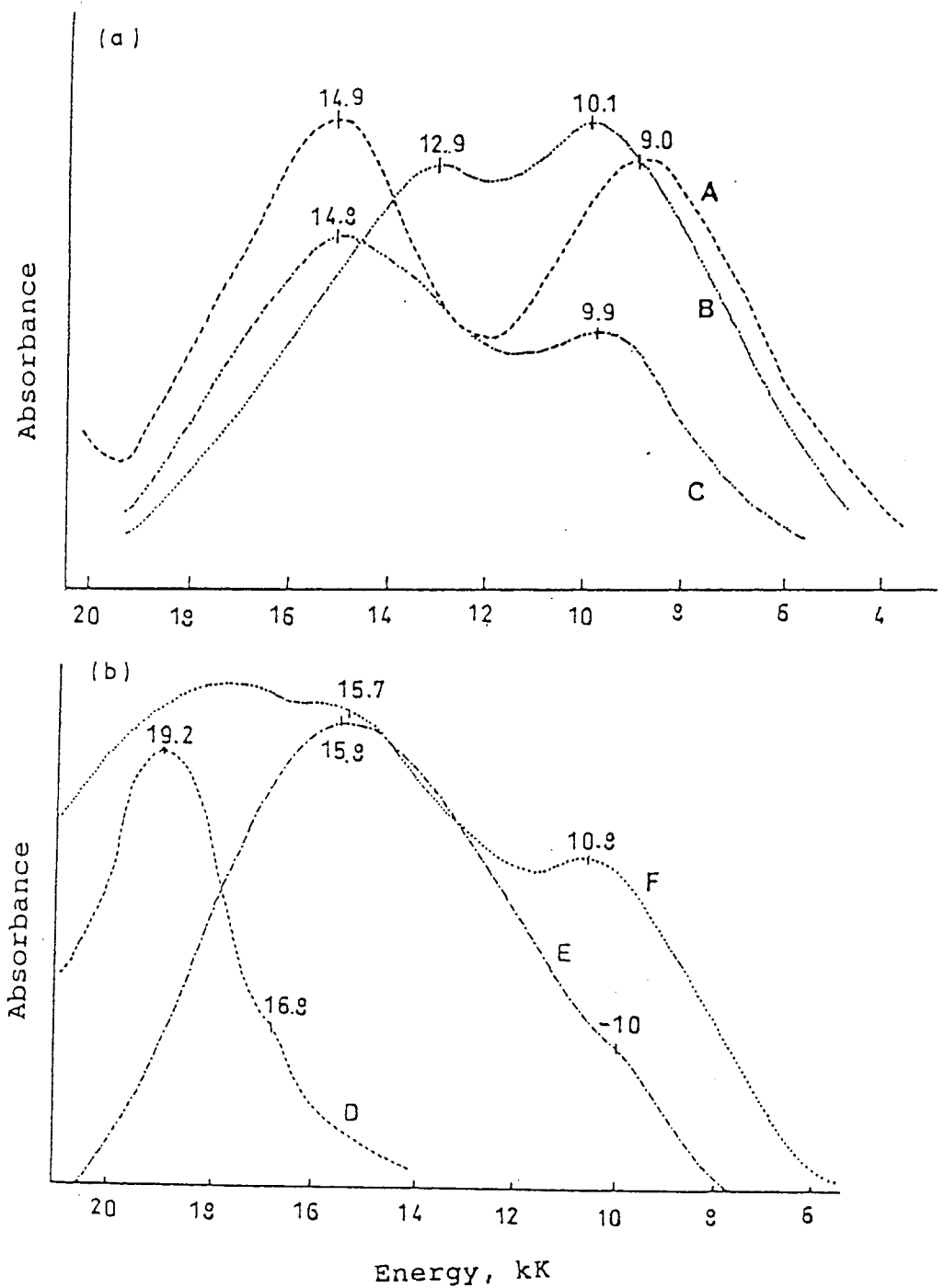
1. $d_{x^2-y^2}^1$ elongated tetragonal octahedral
elongated rhombic octahedral
square coplanar
square pyramidal
2. $d_{z^2}^1$ compressed tetragonal octahedral
compressed rhombic octahedral
linear
trigonal bipyramidal
cis-distorted octahedral
3. d_{xy}^1 compressed tetrahedral
square coplanar - $\text{Cu}(\text{acac})_2$ type

1.6 อิเล็กทรอนิกส์ ดิฟฟิวส์ รีเฟลคแตนซ์ สเปกตรัม (Electronic diffuse reflectance spectra)

อิเล็กทรอนิกส์ ดิฟฟิวส์ รีเฟลคแตนซ์ สเปกตรัมเป็น d-d สเปกตรัมซึ่งเกิดจากการดูดกลืนคลื่น
แสงส่วนใหญ่ในช่วงวิติเบิลของสารตัวอย่างที่เป็น polycrystalline สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)
ที่มีสเตอริโอเคมีแบบต่าง ๆ จะมีอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมที่ต่างกันทั้งจำนวนแบนด์ ตำแหน่งและลักษณะ
รูปร่างของแบนด์ รูปที่ 1.8 แสดงถึงช่วงพลังงานของ d-d ทรานซิชันสำหรับโครโมฟอร์ CuN_x
ในสเตอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างสเตอริโอเคมีแบบต่างๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน
คอปเปอร์(II)กับลักษณะของอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 1.9 (a) และ (b)



รูปที่ 1.8 แสดงช่วงพลังงานของ d-d แทรนซิชันสำหรับ chromophore CuN_x



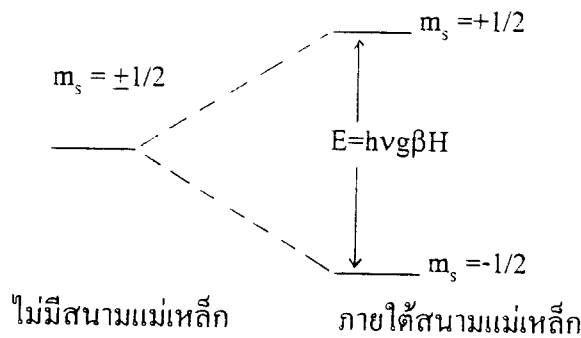
รูปที่ 1.9 แสดงอิเล็กทรอนิกส์ รีเฟลกแตนซ์ สเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสเตอริโอเคมีแบบต่าง ๆ

- (a) 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)
- (b) D $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (square coplanar)
- E $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OCLO}_3)]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (elongated rhombic octahedral)
- F $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2][\text{ClO}_4]_2$ (compressed tetrahedral)

รูปที่ 1.9 A เป็นตัวอย่างของสเปกตร้าของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_2]$ ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral พบว่าประกอบด้วยแบนด์สองแบนด์ซึ่งมีความเข้มเกือบเท่ากันปรากฏที่ตำแหน่ง 14.9 kK และ 9.0 kK แบนด์ทั้งคู่อยู่ห่างกันประมาณ 5 kK รูป B เป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีสเตอริโอเคมีแบบ distorted trigonal bipyramidal ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ช่วงพลังงานต่ำ (10.1 kK) และมีบ่าเกิดที่ช่วงพลังงาน 12.9 kK รูป C เป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2\text{Cl}][\text{ClO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีสเตอริโอเคมีแบบ distorted square pyramidal ลักษณะของสเปกตรัมประกอบด้วยพีคหลักเกิดขึ้นทางด้านพลังงานสูง (14.8 kK) และมีบ่าในช่วงพลังงานต่ำกว่า (9.9 kK) รูป D เป็นสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ มีสเตอริโอเคมีแบบ square planar ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ในช่วงพลังงานสูง (19.2 kK) และมีบ่าเกิดที่ช่วงพลังงานต่ำกว่า (16.9 kK) ส่วน รูป E ส่วนเป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OCIO}_3)]\cdot \text{H}_2\text{O}$ มีสเตอริโอเคมีแบบ elongated rhombic octahedral ประกอบด้วยพีคหลักอยู่ที่ช่วงพลังงานค่อนข้างสูง (15.8 kK) และมีบ่าปรากฏอยู่ในช่วงพลังงานต่ำกว่า (10.0 kK) และ รูป F เป็นสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2][\text{ClO}_4]_2$ ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ compressed tetrahedral ให้แบนด์ที่มีลักษณะค่อนข้างกว้าง มีความเข้มสูงเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน octahedral ซึ่งประกอบด้วยพีคหลักเกิดที่พลังงานค่อนข้างสูง (15.7 kK) และมีบ่าเกิดช่วงพลังงานต่ำกว่า (10.8 kK)

1.7 อิเล็กตรอน สปิน เรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance)

เป็นสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นไมโครเวฟของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเช่น $\text{Cu}(\text{II}) : d^9$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยวหนึ่งตัวซึ่งมี $\text{spin} = 1/2$ และมี spin quantum number, $m_s = \pm 1/2$ ถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กสภาวะการหมุนของอิเล็กตรอนทั้งสองจะมีพลังงานเท่ากัน แต่เมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก degeneracy จะสูญเสียไปดังรูป ความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่างสภาวะการหมุนเท่ากับ $g\beta H$



H = ความเข้มของสนามแม่เหล็ก

β = Bohr magnetron

h = ค่าคงที่ของพลังค์

v = ความถี่ของคลื่น

g = gyromagnetic ratio

อิเล็กตรอนอิสระ $g = 2.0023$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่า g ของสารพวก free radical แต่ในไอออนของโลหะค่า g จะแตกต่างจากอิเล็กตรอนอิสระ

โดยทั่วไปค่า g จะขึ้นกับการจัดเรียงตัว(orientation) ของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็ก ในสถานะสารละลายหรือก๊าซค่า g จะเป็นค่าเฉลี่ยของการจัดเรียงตัวในรูปแบบต่าง ๆ เนื่องจากโมเลกุลเคลื่อนที่ได้อิสระ แต่สำหรับผลึกพบว่าถ้าเป็นแลตทิซแบบ cubic ค่า g จะไม่ขึ้นกับทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึก คือเป็นแบบ isotropic ค่า g เท่ากันทุกทิศทาง ถ้าผลึกมีสมมาตรต่ำกว่า cubic ค่า g จะขึ้นกับทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึก ถือว่าเป็นแบบ anisotropic สำหรับสารตัวอย่างที่เป็น polycrystalline จะเป็นค่าเฉลี่ยที่ได้จาก random orientation

ถ้าให้แกน z เป็นแกนของโมเลกุล (molecula axis) g_z มักเรียกว่า g , หมายถึงค่า g ที่ได้เมื่อแกน z ขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็กส่วน g ในแนวแกน x และ y เรียกว่า g_{\perp} ซึ่งหมายถึงค่า g ที่ได้เมื่อทิศทางของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับแกน z

สมการแสดงค่า g ตามทฤษฎีของไอออนคอปเปอร์(II) ในสนามลิแกนด์แบบ Cubic, Axial และ Rhombic แสดงดังในตารางที่ 1.3 เมื่อ r คือ reduction factor มีค่าอยู่ในช่วง 1-0.50 λ คือ spin orbit coupling constant E คือ transition energy

ตารางที่ 1.3 แสดงสมการตามทฤษฎีสำหรับค่า g ของไอออนคอปเปอร์ (II) ที่อยู่ใน
สนามลิแกนด์แบบ (i) Cubic (ii) Axial และ (iii) Rhombic

(i) Cubic

$$g_i = 2 - \frac{4r^2 \lambda}{E(10 Dq)}$$

(ii) Axial

(a) Elongated : $d_{x^2-y^2}$ (or d_{xy}) ground state

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2r^2 \lambda}{E_{d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}}}$$

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8r^2 \lambda}{E_{d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}}}$$

(b) Compressed : d_z^2 ground state

$$g_{\perp} = 2 - \frac{8r^2 \lambda}{E_{d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_z^2}}$$

$$g_{\parallel} = 2.00$$

(iii) Rhombic

$$g_z = 2 - \frac{8a^2 r^2 \lambda}{E_{d_{xy}}}$$

$$g_x = 2 - \frac{2r^2 \lambda (a - \sqrt{3}b)^2}{E_{d_{yz}}}$$

$$g_y = 2 - \frac{2r^2 \lambda (a + \sqrt{3}b)^2}{E_{d_{xz}}}$$

ตารางที่ 1.4 เป็นตัวอย่างค่า g สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสเทอริโอเคมีแบบต่าง ๆ ซึ่งจะเห็นว่าค่า g ที่อยู่ในกลุ่ม isotropic จะมีค่า g เท่ากันหมดทุกด้าน ($g_x = g_y = g_z = g_i$) จะพบในระบบของ cubic ซึ่งระบบที่พบน้อยมากสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ประมาณ 50% ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) จะมี polycrystalline e.s.r สเปกตราแบบ isotropic ซึ่งมักเกิดขึ้น เนื่องจากเกิด misalignment ของ molecular axes ทั้ง 3 ใน unit cell จะได้ $g_x \sim g_y \sim g_z \sim g_i$ ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของ g ฉะนั้นจะไม่ได้ข้อมูลเกี่ยวกับสถานะพื้นของสาร แต่ในกรณี anisotropic จะมีค่า g ต่างกันในกลุ่มของ axial จะมีแกน $x = y = z$ ฉะนั้น $g_x = g_y = g_{\perp}$ และ $g_z = g_{\parallel}$ ส่วนในกรณี rhombic จะมีแกน $x = y = z$ จะได้ค่า $g_x = g_1$, $g_y = g_2$, $g_z = g_3$ ซึ่งถ้าเป็นแบบ Axial หรือ Rhombic elongated จะได้ $d_{x^2-y^2}$ เป็นสถานะพื้น แต่ถ้าเป็นแบบ Axial หรือ Rhombic compressed จะได้ d_{z^2} เป็นสถานะพื้น ค่า g ที่ต่างกันนั้นมีความสัมพันธ์กับระดับพลังงานและสถานะพื้นของแต่ละสเทอริโอเคมี สรุปได้ดังนี้

ถ้า $d_{x^2-y^2}$ เป็นสถานะพื้น $g_{\parallel} \gg g_{\perp} > 2.0$

ถ้า d_{z^2} เป็นสถานะพื้น $g_{\perp} > g_{\parallel} \sim 2.0$

รูปต่าง ๆ ของ e.s.r สเปกตราสำหรับสเทอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) แสดงดังในรูปที่ 1.9 ในทางปฏิบัติเราจะหาค่า g จาก e.s.r สเปกตราค่า g ที่ได้จะบอกถึงสถานะพื้นและจากสถานะพื้นเราจะสามารถทำนายสเทอริโอเคมีที่เป็นไปได้ดังในตารางที่ 1.2 ที่กล่าวมาแล้ว

ตารางที่ 1.4 แสดงตัวอย่างค่า g สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II)

1. Isotropic

	g_i
$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	2.10

2. Axial

A. Elongated : (1) $d_{x^2-y^2}$ ground state

	g_{\perp}	g_{\parallel}
$[Cu(NH_3)_4(SCN)_2]$	2.056	2.237

(2) d_{xy} ground state

$Ca[Cu(CH_3CO_2)_4] \cdot 6H_2O$	2.070	2.360
----------------------------------	-------	-------

B. Compressed : d_{z^2} ground state

	g_{\parallel}	g_{\perp}
$[Cu(NH_3)_2Ag(SCN)_3]$	2.004	2.207

3. Rhombic

A. Elongated : (1) $d_{x^2-y^2}$ ground state

	g_1	g_2	g_3
$Ba_2[Cu(HCO_2)_6] \cdot 4H_2O$	2.073	2.109	2.383

(2) d_{xy} ground state

$[Cu(3-Meacac)_2]$	2.057	2.061	2.255
--------------------	-------	-------	-------

B. Compressed : d_{z^2} ground state

$[Cu(bipy)_2(ONO)][NO_3]$	2.029	2.170	2.205
---------------------------	-------	-------	-------