

บทที่ 2

การทดลองและผลการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดสำหรับ reflux สารภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน
2. Fourier Transform IR Biorad FTS-7/PC
3. DECCA X 1 Spin Resonance Spectrometer
4. beckman Dk -2A Ratio Recording Spectrophotometer
5. เครื่องวัด Magnetic Moment
6. เครื่องหาจุดหลอมเหลว
7. เครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Elemental Analyzer)

2.2 สารเคมี

1. 2,2'-dipyridylamine
2. Sodium propionate ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$)
3. Propionic acid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)
4. Ethanol
5. $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6. Conc. aqueous ammonia
7. Acetonitrile
8. $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
9. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
10. CuCl
11. Copper metal

2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ด้วยวิธีต่างๆ 3 วิธีดังนี้



ท
QD
495
7493

2.3.1 การเตรียมโดยตรงจากเกลือของคอปเปอร์(I) (Direct method)

เตรียมโดยใช้สารตั้งต้น Cu(I)Cl ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับลิแกนด์ตามอัตราส่วนโมลของ Cu(I) : bipyam ดังนี้

สัดส่วนโมลของ Cu(I) : bipyam เท่ากับ 1:1

1. ละลายคอปเปอร์คลอไรด์ 0.395 g (4.0 mmol) ในน้ำ 20 ml เติมโซเดียม โพรพionato 0.384 g (4.0 mmol) และ Ba(OH)₂·H₂O 0.650 g (6.8 mmol) (เพื่อตกตะกอนของ BaCl₂) ในกรณีที่ Ba(OH)₂·8H₂O ไม่ละลายน้ำ เติมกรดโพรพionato เพื่อช่วยในการละลาย ได้สารละลายสีฟ้าอมเขียว
2. ละลาย bipyam 0.680 g (4.0 mmol) ในเอทานอล 30 ml ได้สารละลายใส
3. ผสมสารละลายในข้อ 1. และ 2. เข้าด้วยกัน กรองตะกอนสีขาวของ BaCl₂ ออก จะได้สารละลายสีเขียวใส ไม่มีตะกอนสีเหลืองของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เกิดขึ้น
4. วางสารละลายสีเขียวใสให้ระเหยอย่างช้าๆ เพื่อศึกษาผลิตภัณฑ์ซึ่งถูกออกซิไดซ์ โดยออกซิเจนในบรรยากาศ (reoxygenation product) ประมาณ 2 สัปดาห์ พบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้มของ [Cu(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)]Cl กรองด้วยเครื่อง suction แล้ววางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง หากจุดหลอมเหลวได้เท่ากับ 178-180 °C

สัดส่วนโมลของ Cu(I) : bipyam เท่ากับ 1:2

เตรียมเหมือนสัดส่วนโมล 1:1 แต่เพิ่มปริมาณของ bipyam เป็น 2 เท่า คือ 1.36 g (8 mmol) ได้สารละลายสีเขียวโดยไม่มีผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) เกิดขึ้นทำนองเดียวกับสัดส่วนโมล 1:1 วางสารละลายไว้ให้ตกผลึกใช้เวลาประมาณ 2 สัปดาห์ ได้ผลึกเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้มคล้ายกับผลึกที่ได้จากสัดส่วนโมล 1:1 พบว่าเป็น [Cu(bipyam)₂(O₂CH₂CH₃)]Cl จุดหลอมเหลวเท่ากับ 178-180 °C

2.3.2 การเตรียมโดยการใช้ตัวด้วย Hydroxylamine Hydropropionate

เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นคอปเปอร์(II) เป็น $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ตามอัตราส่วนโมลของ $\text{Cu}(\text{II})$: bipyam ดังนี้

สัดส่วนโมลของ $\text{Cu}(\text{II})$: bipyam เท่ากับ 1:1

1. เตรียมสารละลาย hydroxylamine hydropropionate ดังนี้

-ละลาย $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ 0.99 g (3.14 mmol) ในน้ำ 10 ml เดิมกรด

โพรฟิออนิก 2-3 หยด เพื่อช่วยในการละลาย

-ละลาย hydroxylamine hydropropionate 0.40 g (2.4 mmol) และ

Sodium propionate 0.46 g (4.80 mmol) ในน้ำ 10 ml

-เทสารละลายทั้งสองผสมกันเกิดตะกอนสีขาวขุ่นของ BaSO_4 digest สารละลาย

จนเกิดตะกอนสีขาวของ BaSO_4 อย่างสมบูรณ์ กรองตะกอนของ BaSO_4 ออกด้วย

เครื่อง suction จะได้สารละลายใสของ hydroxylamine hydropropionate

2. ละลาย $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.24g (1.0 mmol) 20ml เดิมกรด โพรฟิออร์นิก

เพื่อช่วยในการละลาย ได้สารละลายสีฟ้า

3. ละลาย bipyam 0.34 g (2.0 mmol) ในเอทานอล 20 ml

4. ผสมสารละลายจากข้อ 2. และ 3. เข้าด้วยกัน ได้สารละลายสีเขียว อุ่นและเติมสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 2 ml

5. เติมสารละลายจากข้อ 1. ลงไปในสารละลายจากข้อ 4. จะได้สารละลายสีเหลืองใส ปิดภาชนะทันทีด้วยแผ่นพาราฟินวางไว้ 1 คืน เพื่อให้สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (I) ตกผลึก พบว่าไม่มีผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)เกิดขึ้น เพื่อศึกษา reoxygenation product ของสารละลายคอปเปอร์ (I) นี้ โดยเปิดภาชนะและวางสารละลายให้ตกผลึกที่อุณหภูมิห้อง และให้ถูก ออกซิไดซ์เป็นสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) โดยออกซิเจนในบรรยากาศประมาณ 2 สัปดาห์ ได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวใสของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 169-171 °C

สัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:2

เตรียมเหมือนสัดส่วนโมล 1:1 แต่เพิ่มปริมาณของ bipyam เป็น 2 เท่าคือ 0.68 g (4.0 mmol) ได้สารละลายสีเหลืองใสของสารประกอบเชิงซ้อน คอปเปอร์ (I) วางไว้ 1 คืน ในภาชนะปิดให้สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (I) ตกผลึก พบว่าไม่มีผลึกสีเหลืองหรือสีส้มของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) เกิดขึ้น วางสารละลายสีเหลืองให้ถูกออกซิไดซ์เป็นสารละลายสีเขียวของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) และให้ตกผลึกอย่างช้า ๆ ในภาชนะเปิด ประมาณ 2 สัปดาห์ จะได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวใสวาวของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 169-171 °C

2.3.3 การเตรียมโดยรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ (Copper metal reduction)

ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) โดยวิธีนี้ศึกษาภายใต้บรรยากาศปกติ และบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน โดยใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ น้ำ อะซิโตน ไตรคลอโรเอทานอล สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น คือ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ได้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) ในตัวทำละลายแต่ละชนิด โดยใช้สารตั้งต้นคอปเปอร์(II) เป็น $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และใช้สัดส่วนโมลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: bipyam เท่ากับ 1:1 และ 1:3 ดังนี้

เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติ

สัดส่วนโมลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: bipyam เท่ากับ 1:1

ตัวทำละลายน้ำ อะซิโตน ไตรคลอโรเอทานอล

ละลายสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g (0.25 mmol) และ bipyam 0.04 g (0.25 mmol) ในน้ำ (อะซิโตน ไตรคลอโรเอทานอล) 50 ml ในขวดก้นกลมขนาด 100 ml ได้สารละลายสีเขียวใส ใส่แผ่นคอปเปอร์ขนาด 1x2 ซม. จำนวน 2 แผ่นแล้วรีฟลักซ์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) ไม่เปลี่ยนสี แสดงว่าสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) สัดส่วนโมล 1:1 ไม่ถูกรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ในบรรยากาศปกติ

สัดส่วนโมลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: bipyam เท่ากับ 1:3

ตัวทำละลายน้ำ อะซิโตนไตรล และเอธานอล

ทำการทดลองเหมือนสัดส่วนโมล 1:1 แต่ใช้ bipyam 0.12 g (0.75 mmol)

รีฟลักซ์สารละลายของคอปเปอร์ (II) เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว และไม่เป็นสีเหลืองสมบูรณ์ถึงแม้จะใช้เวลามากขึ้น หุครีฟลักซ์พร้อมปิดขวดกันกลมทันที เพื่อไม่ให้สารละลายถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนในบรรยากาศ (ซึ่งปกติจะถูกออกซิไดซ์ได้ค่อนข้างรวดเร็ว) วางสารละลายที่มีแผ่นคอปเปอร์อยู่ด้วยไว้ 1 วัน เพื่อให้สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์ (I) ตกผลึก พบว่าไม่มีผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) เกิดขึ้นเพื่อศึกษาผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II)ที่ได้จากการออกซิไดซ์สารละลายคอปเปอร์(I) นี้โดยออกซิเจนในบรรยากาศ จึงวางสารละลายของคอปเปอร์ (II) ให้ถูกออกซิไดซ์และตกผลึกอย่างช้า ๆ พบว่าในตัวทำละลายน้ำมีตะกอนสีฟ้าของ $\text{Cu}(\text{bipyam})\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (%คำนวณ C 37.88%, H 4.33%, N 12.05%, Cu 18.22%) %พบ C 37.96% H 4.54%, N 12.16%, Cu 18.30%) ซึ่งเป็น by product ที่เสถียรมากและมักเกิดขึ้นเสมอจากการรีฟลักซ์สารภายใต้บรรยากาศปกติ

ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตนไตรลและเอธานอลพบว่าไม่มีผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) เกิดขึ้นเช่นกัน และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์สารละลายของคอปเปอร์ (I) โดยออกซิเจนในบรรยากาศพบว่าเป็นตะกอนผสมของ $\text{Cu}(\text{bipyam})\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และคอปเปอร์ออกไซด์

เตรียมภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

สัดส่วนโมลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: bipyam เท่ากับ 1:1

ตัวทำละลายน้ำ

เตรียมสารละลายเหมือนกับที่ศึกษาภายใต้บรรยากาศปกติตามสัดส่วนโมลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: bipyam เดียวกัน แต่เตรียมสารละลายในขวด 3 คอ และรีฟลักซ์สารละลายภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ประมาณ 2-3 ชั่วโมง สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลือง-อมเขียวหุครีฟลักซ์พร้อมปิดภาชนะทันทีวางสารละลายไว้ 1 วัน เพื่อให้สารประกอบเชิงซ้อนของ

คอปเปอร์ (I) ตกผลึก พบว่าไม่มีผลึกของคอปเปอร์ (I) เกิดขึ้นเป็นสารละลายของคอปเปอร์ (I) ให้ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศไปเป็นสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) วางสารละลายให้ระเหยอย่างช้า ๆ เพื่อตกผลึกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ reoxygenation นี้ พบว่าในตัวทำละลายน้ำได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียวของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ $208-210^\circ\text{C}$

ตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์

ทำการทดลองเหมือนในตัวทำละลายน้ำ แต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นอะซิโตนไตรล์ พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2-3 ชั่วโมง สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว ไม่พบผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) เกิดขึ้น และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์ (I) พบว่าไม่เกิดผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II)

ตัวทำละลายเอทานอล

ทำการทดลองเหมือนตัวทำละลายน้ำ แต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเอทานอล พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2-3 ชั่วโมง สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว ไม่พบผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) เกิดขึ้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์ (I) ได้ผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $\text{Cu}(\text{bipyam})\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ $218-220^\circ\text{C}$

สัดส่วนโมลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: bipyam เท่ากับ 1:3

ตัวทำละลายน้ำ

เตรียมการทดลองเหมือนสัดส่วนโมล 1:1 ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน แต่ใช้ bipyam 0.12 g (0.75 mmol) พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2 ชั่วโมง สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอย่างสมบูรณ์ ปิด hot plate แล้ววางภาชนะไว้ 1 คืน ได้ผลึกรูปเข็มสีส้มของ $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^-)]$ กรองผลึกผ่าน crucible ด้วยเครื่อง suction หาจุดหลอมเหลวเท่ากับ $220-222^\circ\text{C}$

ทำการทดลองเหมือนเดิม แต่วางสารละลายสีเหลืองของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ให้ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศไปเป็นผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) อย่างช้า ๆ พบว่าหลังจาก 10 วัน ได้ผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $\text{Cu}(\text{bipyam})\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ $218-220^\circ\text{C}$ และผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็กๆ สีเขียวของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ $208-210^\circ\text{C}$ ซึ่งผลึกทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้

ตัวทำละลายอะซิโตนไตรล์

ทำการทดลองเหมือนตัวทำละลายน้ำ แต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นอะซิโตนไตรล์ พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2 ชั่วโมงหรือมากกว่านี้ สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลืองอมเขียว ปิด hot plate แล้ววางสารละลายไว้ 1 คืน พบว่าได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองของ $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam}^-)]_n$ จุดหลอมเหลวมากกว่า 360°C และผลึกรูปสี่เหลี่ยมวาวสีน้ำตาล จุดหลอมเหลวเท่ากับ $166-168^\circ\text{C}$

ทำการทดลองเหมือนเดิม แต่วางสารละลายสีเหลืองอมเขียวของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) ให้ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) พบว่าหลังจาก 4 วัน ได้ตะกอนสีฟ้าของ $\text{Cu}(\text{bipyam})\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ตัวทำละลายเอทานอล

ทำการทดลองเหมือนตัวทำละลายน้ำ แต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเอทานอล พบว่าหลังจากรีฟลักซ์ได้ 2 ชั่วโมงหรือมากกว่านี้ สารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีเหลือง ปิด hot plate แล้ววางสารละลายไว้ 1 คืน พบว่าได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมวาวสีน้ำตาลจุดหลอมเหลวเท่ากับ $166-168^\circ\text{C}$

ทำการทดลองเหมือนเดิม แต่วางสารละลายสีเหลืองของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) ให้ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II) พบว่าหลังจาก 4 วัน ได้ตะกอนสีฟ้าของ $\text{Cu}(\text{bipyam})\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.3.4 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]$

เพื่อเตรียม reoxygenation product $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]$ ให้สอดคล้องกับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CH})]$ ซึ่งเป็น reoxygenation product ของ $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})_2](\text{HCO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})]$ เตรียมได้ดังนี้

สัดส่วนโมล $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})] : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ เท่ากับ 1:1

ละลาย $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})]$ 0.40 g (1.0 mmol) และ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ 0.096 g (1.0 mmol) ในเอทานอล 30 ml อุณหภูมิห้องและกรองสารละลายที่ได้ถ้าจำเป็น วางสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I) ให้ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์** เป็นเวลา 10 วัน พบว่าไม่เกิด $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือของผสมของ bipyam และออกไซด์ของคอปเปอร์

สัดส่วนโมล $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})] : (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa})$ เท่ากับ 1:2

เตรียมเหมือนสัดส่วนโมล 1:1 แต่เพิ่มปริมาณของ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ เป็น 2 เท่าคือ 0.192 g (2 mmol) พบว่าไม่เกิด $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]$ เช่นเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ของผสมที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคาร์บอนेटเป็นส่วนใหญ่

2.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยเทคนิค elemental microanalysis

ได้นำผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมาวิเคราะห์ธาตุเพื่อหาปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) โดยเทคนิค elemental microanalysis ผลดังตารางที่ 2.1

** เป็นอากาศอัดที่ผ่านสารละลายอิ่มตัวของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ก่อนที่จะผ่านไปออกซิไดซ์สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (I)

ตารางที่ 2.1 แสดงผลของ elemental microanalysis

สารประกอบเชิงซ้อน	มวลโมเลกุล	ผลการวิเคราะห์									
		คำนวณ (%)					พบ (%)				
		C	H	N	Cu	Cl	C	H	N	Cu	Cl
[Cu(II)(bipyam) ₂ (pro)]Cl	514.49	53.69	4.51	16.34	12.35	6.89	53.59	4.39	16.27	12.24	6.73
[Cu(II)(bipyam)(pro) ₂].2H ₂ O	416.93	46.09	5.56	10.08	15.24	-	46.51	5.49	9.55	15.02	-
[Cu(II)(bipyam) ₂ (pro)][pro].2H ₂ O	587.95	46.09	5.56	10.08	15.24	-	45.93	5.65	9.97	15.34	-
[Cu(I)(bipyam)(bipyam ⁻¹)]	404.95	59.32	4.23	20.76	15.69	-	60.24	4.21	20.89	15.23	-
[Cu(I)(bipyam ⁻¹) _n]	233.75	51.39	3.45	17.98	27.19	-	48.97	3.32	16.99	25.15	-

หมายเหตุ : ผลของ elemental analysis ของสารผลึกสีน้ำตาล มีค่าไม่คงที่ เนื่องจากไม่เสถียรจะค่อย ๆ สลายตัวเป็นผงสีเขียวเมื่อสัมผัสกับบรรยากาศ

2.5 การหาค่า effective magnetic moment (μ_{eff})

ได้นำผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) คือ [Cu(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)]Cl และ [Cu(bipyam)(O₂CCH₂CH₃)].H₂O และ [Cu(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)[CH₃CH₂CO₂].2H₂O มาหาค่า effective magnetic moment (μ_{eff}) โดยวิธี faraday ใช้ CuSO₄.5H₂O เป็นสารมาตรฐาน ซึ่งมีค่า $\chi_g = 5.92 \times 10^{-9}$ c.g.sunits พบว่าค่าที่ได้อยู่ในช่วง 1.80-1.95 BM ซึ่งสอดคล้องกับ electron configuration d⁹ ของไอออนคอปเปอร์ (II) ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 อนุภาค และพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ทั้งสามจัดอยู่ในระบบmagneticly dilute system แสดงว่าอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างไอออนคอปเปอร์ (II) มีค่าน้อยมาก

2.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์

ได้นำผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมาบันทึกอินฟราเรดสเปกตรัม ในช่วง 4000-450 cm⁻¹ โดยใช้เทคนิค KBr disc ได้ผลดังนี้

- [Cu(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)]Cl

อินฟราเรดสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 2.1 ปรากฏพีคของโพรพิอเนต ซึ่งเป็น strong bands ของ CO₂⁻ stretching ที่ 1573 cm⁻¹ และ 1475.4 cm⁻¹ ซึ่งเป็น antisymmetric -CO₂⁻ และ symmetric CO₂⁻ ตามลำดับ และปรากฏ medium bands ที่ 1319.7 cm⁻¹ (CH₃ bending) และ 672.1 cm⁻¹ (OCO bending) สอดคล้องกับลิแกนด์โพรพิอเนตในสารประกอบเชิงซ้อน พีคแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1645 cm⁻¹ และ NH stretching ที่ประมาณ 3000 cm⁻¹

- [Cu(bipyam)(OCCH₂CH₃)₂].H₂O

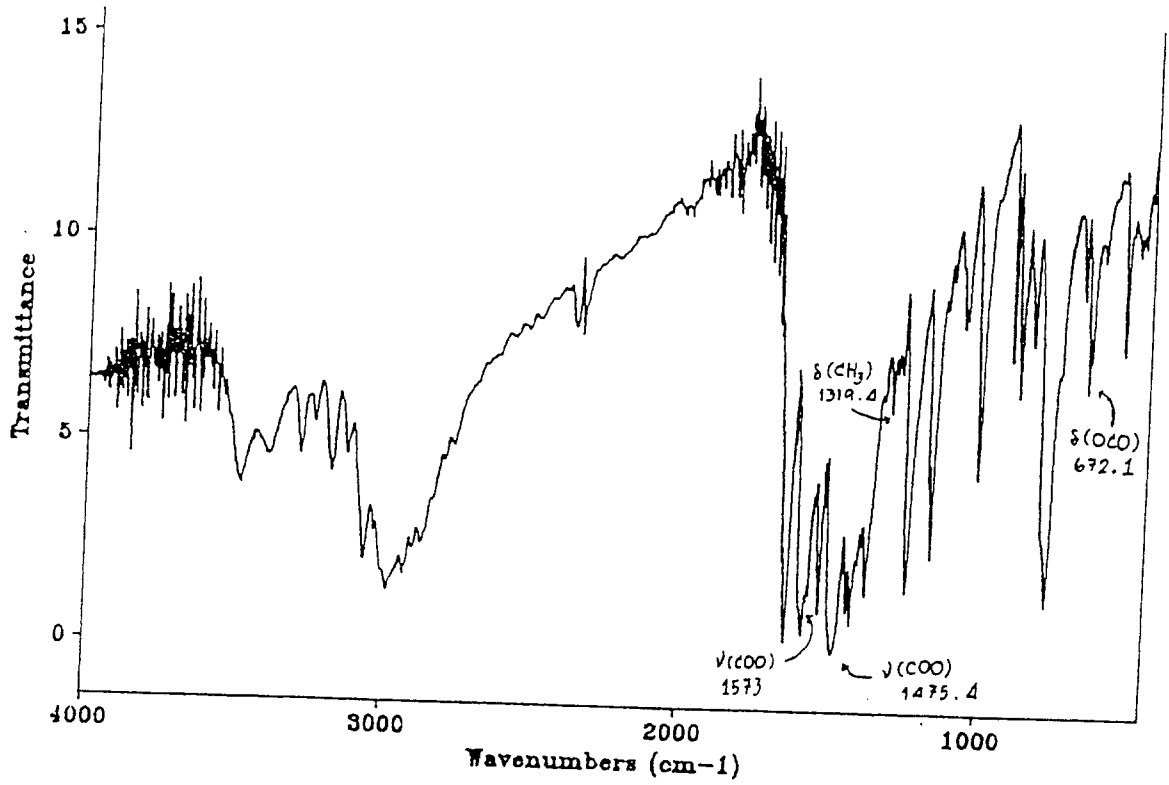
อินฟราเรดสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 2.2 ปรากฏพีคของโพรพิอเนต ซึ่งเป็น strong bands ของ CO₂⁻ stretching ที่ 1586.8 cm⁻¹ และ 1409.8 cm⁻¹ ซึ่งเป็น antisymmetric -CO₂⁻ และ symmetric CO₂⁻ ตามลำดับ และปรากฏ medium bands ที่ 1303.3 cm⁻¹ (CH₃ bending) และ 672.1 cm⁻¹ (OCO bending) สอดคล้องกับลิแกนด์โพรพิอเนตในสารประกอบเชิงซ้อน พีคแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1658 cm⁻¹ และ NH stretching ที่ประมาณ 3000 cm⁻¹

- [Cu(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)](CH₃CH₂CO₂).2H₂O

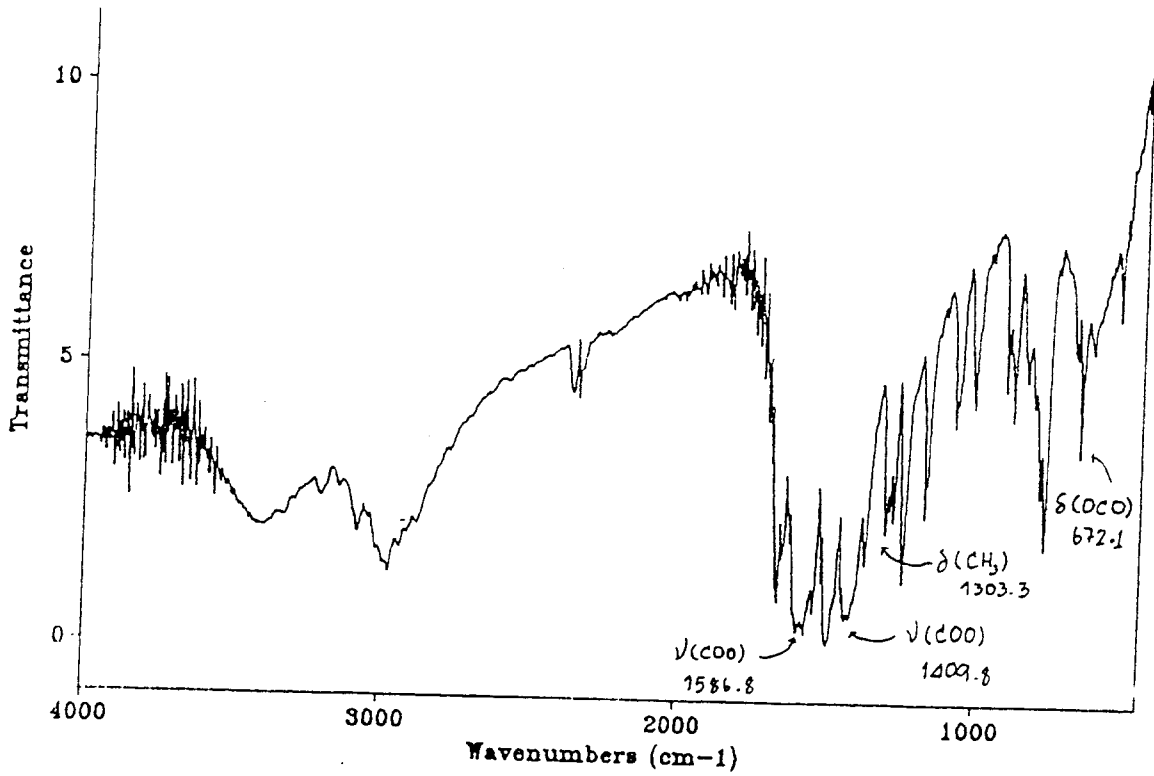
อินฟราเรดสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 2.3 ปรากฏพีคของโพรพิอเนต ซึ่งเป็น strong bands ของ CO₂⁻ stretching ที่ 1565.6 cm⁻¹ ซึ่งเป็น antisymmetric -CO₂⁻ และปรากฏ medium bands ที่ 1319 cm⁻¹ (CH₃ bending) และ 663.9 cm⁻¹ (OCO bending) สอดคล้องกับลิแกนด์โพรพิอเนตในสารประกอบเชิงซ้อน นอกจากนี้พบว่าพีคแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1658 cm⁻¹ และ NH stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm⁻¹

- [Cu (I)(bipyam)(bipyam⁻¹)

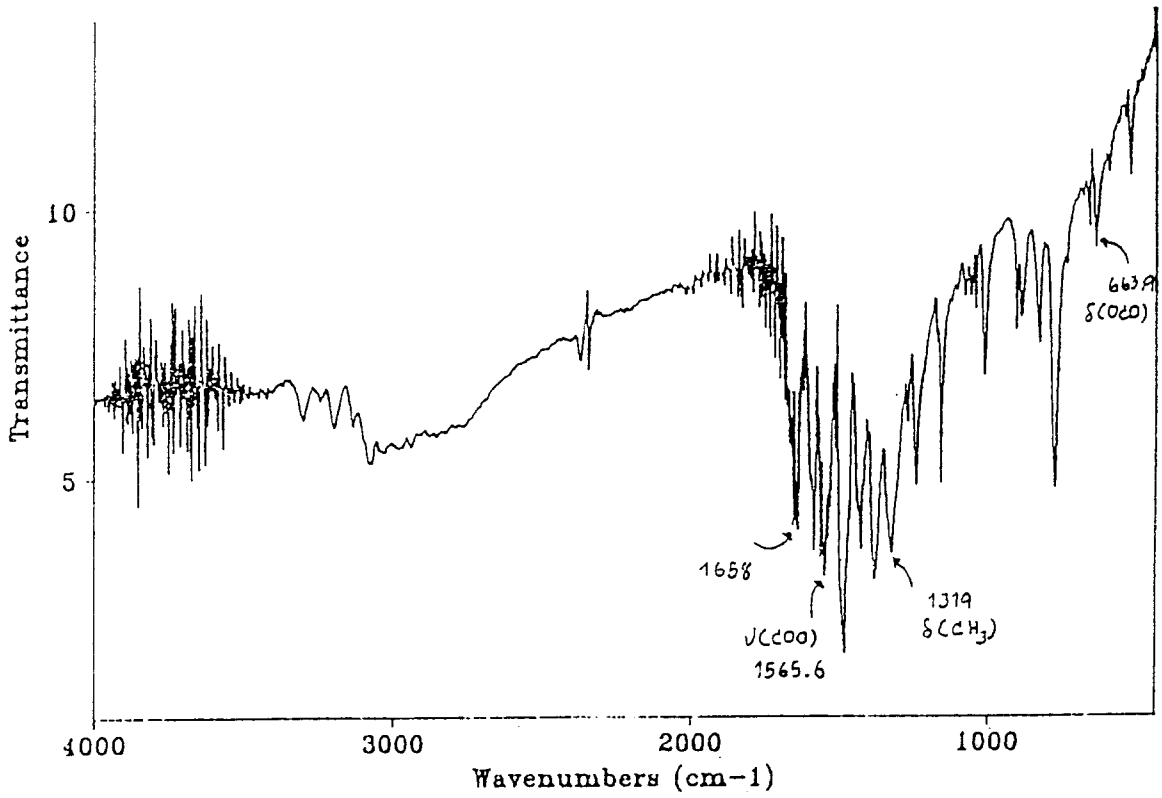
อินฟราเรดสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 2.4 พบว่าไม่มีพีคของโพรพิอเนตปรากฏเลย พีคแรกของ pyridine ring เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 1656 cm⁻¹ ซึ่งมีความเข้มของพีคลดลงเมื่อเทียบกับระบบของลิแกนด์ bipyam ในสารประกอบเชิงซ้อน ทำนองเดียวกันพบว่า N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm⁻¹ ก็มีความเข้มลดลงด้วยสอดคล้องกับระบบของลิแกนด์ผสมแบบ (bipyam)(bipyam⁻¹) ในสารประกอบเชิงซ้อน



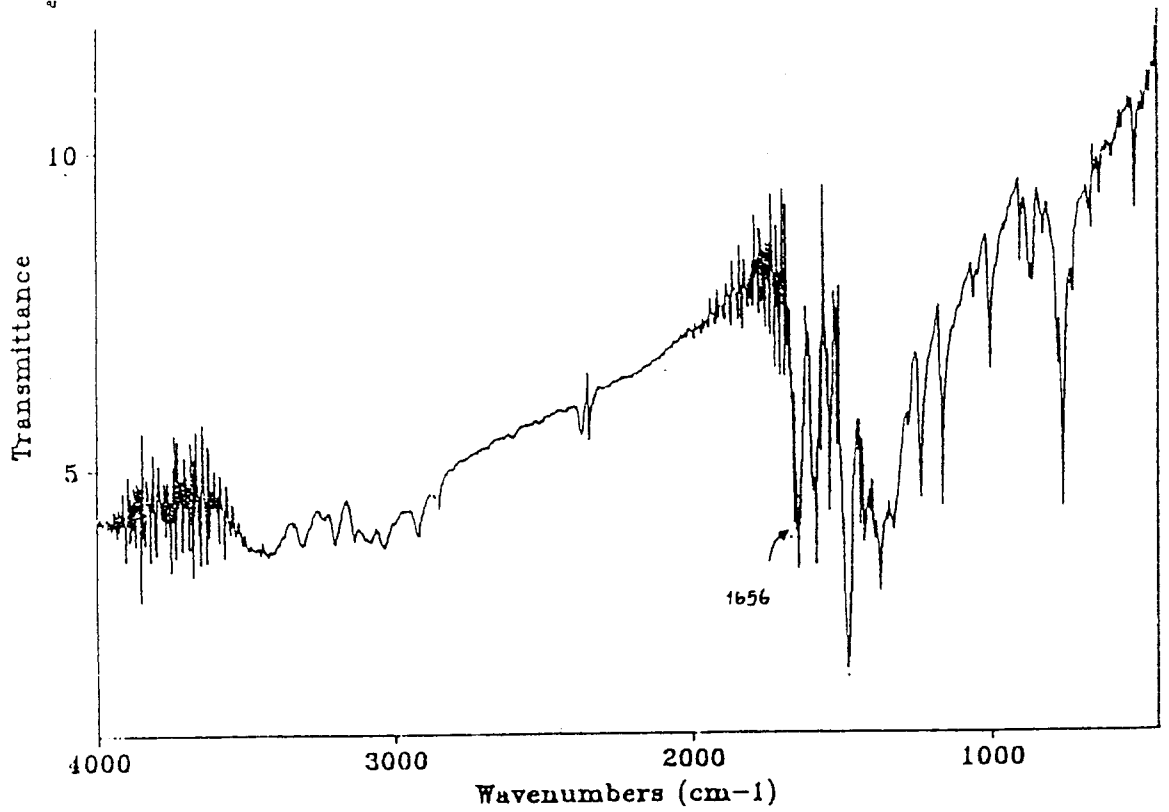
รูปที่ 2.1 แสดงอินฟราเรด สเปกตรัม ของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$



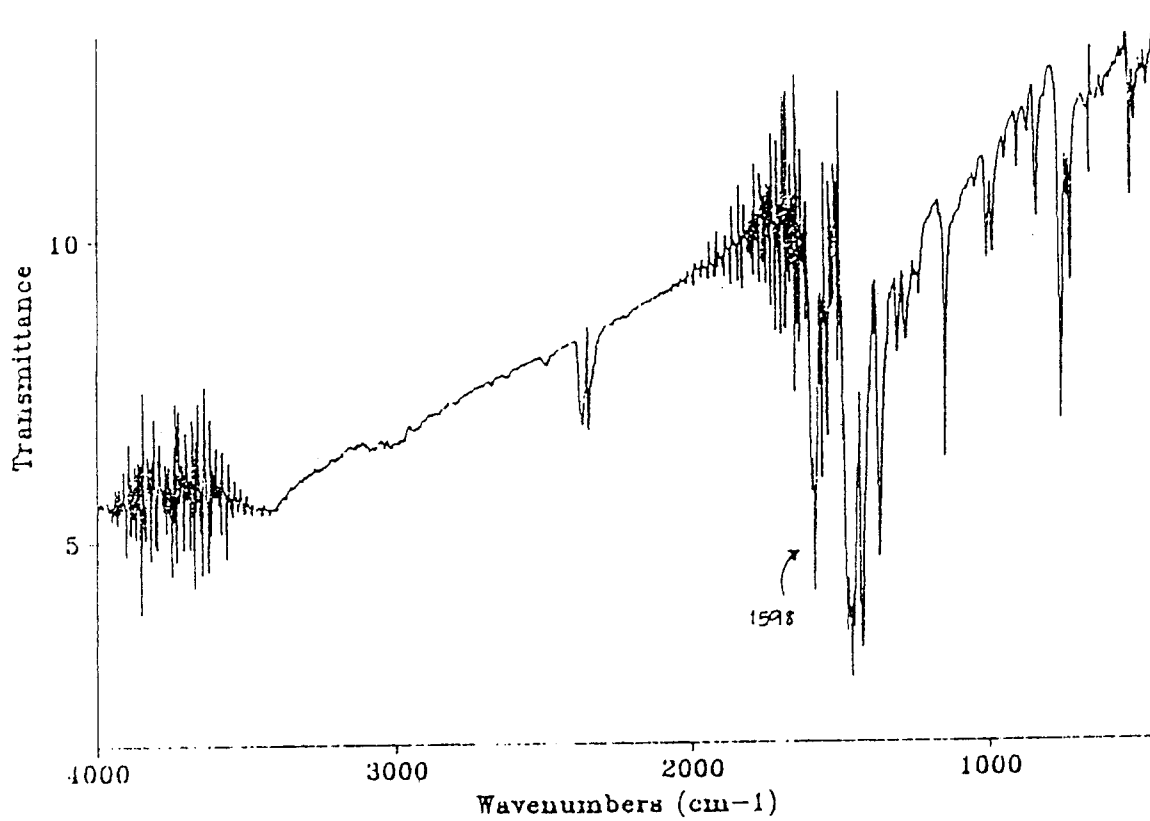
รูปที่ 2.2 แสดงอินฟราเรด สเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



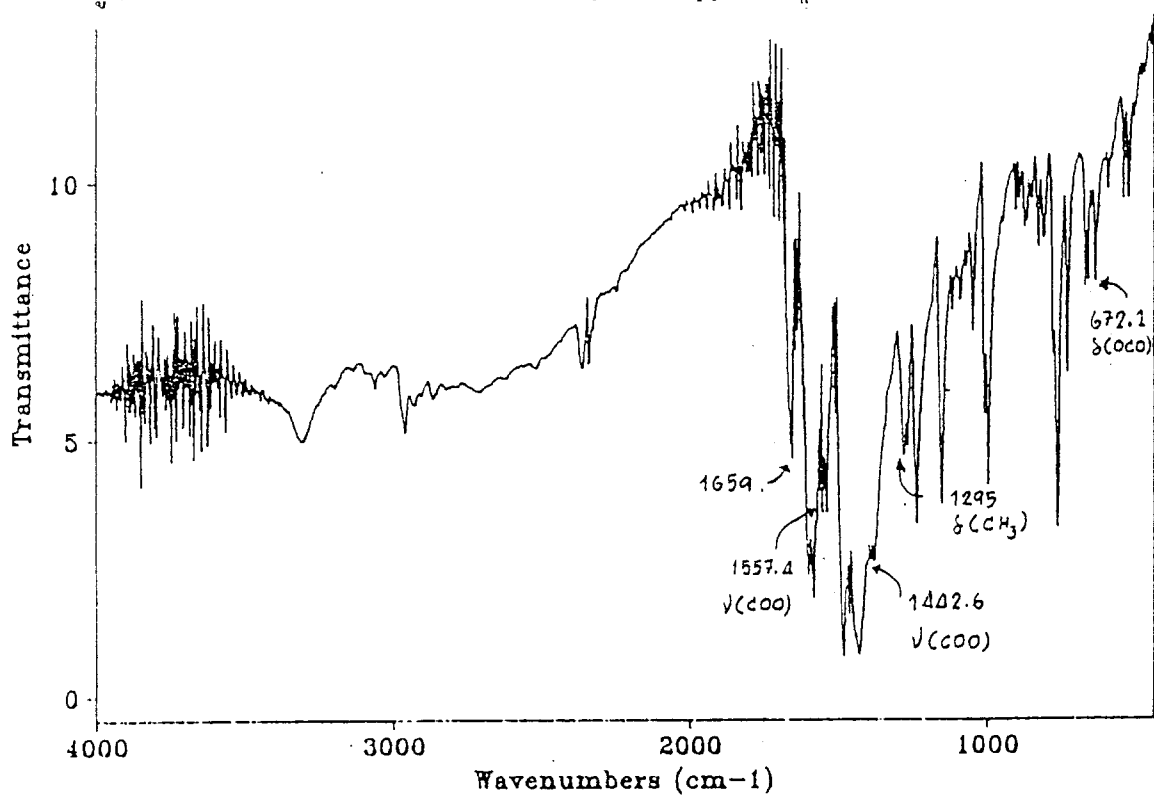
รูปที่ 2.3 แสดงอินฟราเรด สเปกตรัมของ $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][CH_3CH_2CO_2] \cdot 2H_2O$



รูปที่ 2.4 แสดงอินฟราเรด สเปกตรัมของ $[Cu(I)(bipyam)(bipyam^{-1})]$



รูปที่ 2.5 แสดงอินฟราเรด สเปกตรัมของ $[Cu(I)(bipyam^{-1})]_n$



รูปที่ 2.6 แสดงอินฟราเรด สเปกตรัม ของสารผลิตภัณฑ์ที่เหลื่อมสีน้ำตาล

- [Cu(I)(bipyam⁻¹)_n]

อินฟราเรดสเปกตรัมคั้งแสดงในรูปที่ 2.5 พบว่าไม่มีพีคของโพรฟิออนเนตปรากฏเลย
พีคแรกของpyridine ring เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง1598 cm⁻¹ และไม่พบพีคของ N-H stretching
ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm⁻¹ เกิดขึ้นเลย ซึ่งสอดคล้องกับระบบของลิแกนด์แบบ (bipyam⁻¹)
ในสารประกอบเชิงซ้อน

- ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาล

อินฟราเรด สเปกตรัมคั้งแสดงในรูปที่ 2.6 พบว่าพีคของโพรฟิออนเนต เกิด strong band ของ
CO₂ stretching ที่ 1557.4 cm⁻¹ และ 1442.6 cm⁻¹ ซึ่งเป็นantisymmetric -CO₂ และ symmetric-CO₂
ตามลำดับ และ medium band ที่ตำแหน่งประมาณ 1295 cm⁻¹ (CH₃ bending) และ672.1 cm⁻¹
(OCO bending) นอกจากนี้ พบว่าพีคแรกของ pyridine ring ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 1659 Cm⁻¹ ซึ่งมี
ความเข้มลดลงและความเข้มของ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 Cm⁻¹ ก็ลดลงเช่นกันสอดคล้อง
คล้องกับระบบของลิแกนด์ผสมแบบ (bipyam)(bipyam⁻¹) ในสารประกอบเชิงซ้อน

2.7 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์

ได้ศึกษาโครงสร้างของผลิตภัณฑ์เฉพาะสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ (II)

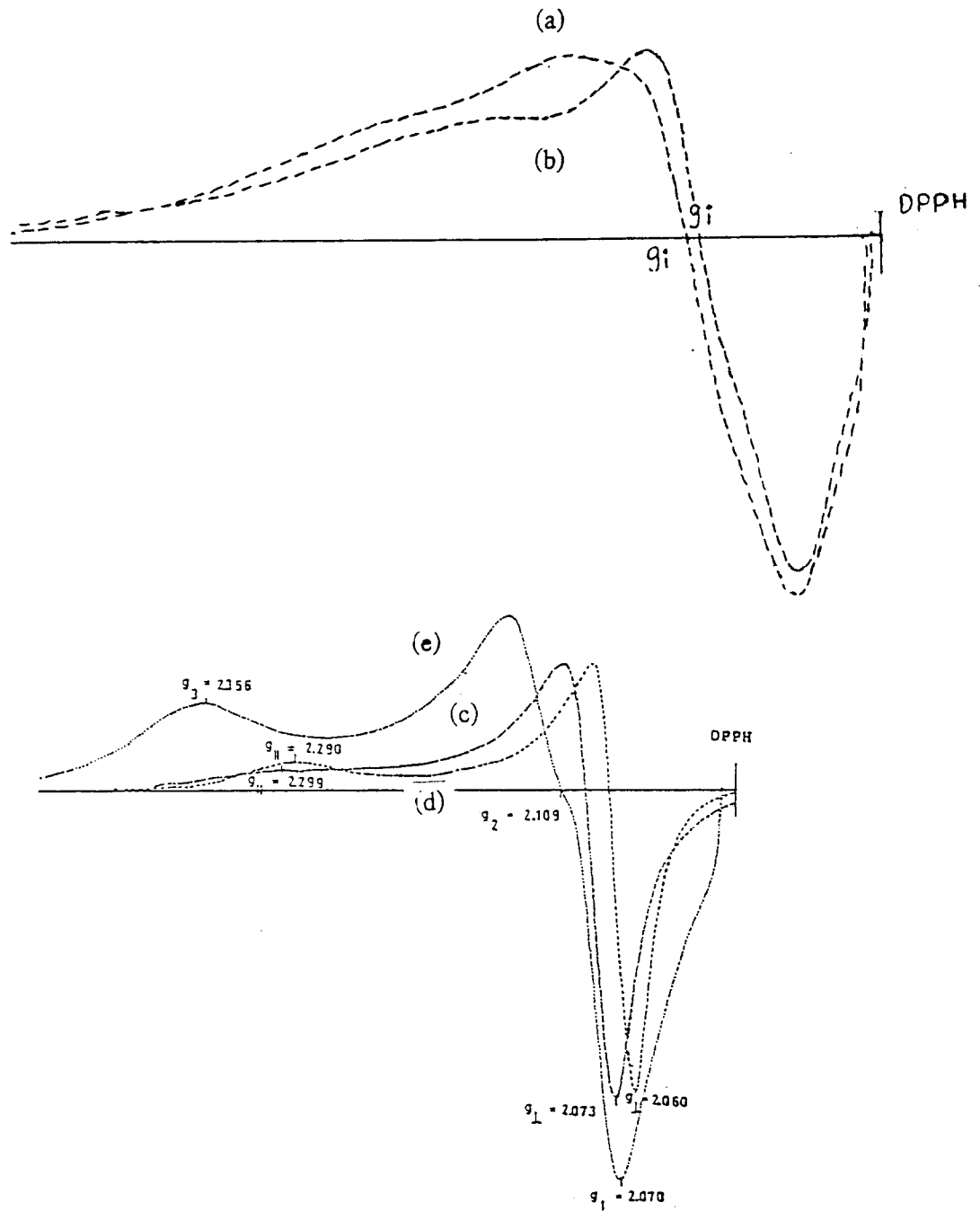
จาก e.s.r. สเปกตรา และ ดิฟฟิวส์ รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรา

2.7.1 e.s.r. สเปกตรา

จากการศึกษา e.s.r. สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)]Cl และ
[Cu(bipyam)(O₂CCH₂CH₃)₂].2H₂O ในลักษณะ polycrystalline sample โดยวัดในรูปของ first
derivative ของ absorption curve ใช้ความถี่คั้งที่ 927.373 MHz และใช้ Diphenylpicrylhydrazyl
(DPPH) เป็นสารอ้างอิง ซึ่งให้ค่า g=2.0036 พบว่า polycrystalline e.s.r. สเปกตราของสารประกอบ
เชิงซ้อนทั้งคู่เป็นแบบ isotropic คั้งรูปที่ 2.7 (a) และ (b) จึงไม่สามารถทำนายสภาวะพื้นหรือโครง
สร้างของสารทั้งสองจาก e.s.r. สเปกตราได้เนื่องจากเกิด misalignment ของ molecular axes ทั้งสาม
ใน unit cell ฉะนั้น g_x ~g_y ~g_z และ ~g_i ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของ g นั้นเอง ถ้าเปรียบเทียบกับระบบอะซิ
เตทของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(bipyam)(O₂CCH₃)(O₂NO)], [Cu(bipyam)(O₂CCH₃)₂].2H₂O

และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ ดังรูปที่ 2.7 (c),(d) และ(e) e.s.r. สเปกตร้าของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{O}_2\text{NO})]$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นแบบ axial elongated ซึ่งให้ค่า $g_{\parallel} \gg g_{\perp} \gg 2.0$ สภาวะพื้นที่ได้ คือ $d_{x^2-y^2}$ ส่วน e.s.r. สเปกตร้าของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ เป็นแบบ rhombic elongated ซึ่งให้ค่า $g_3 \gg g_2 \gg g_1 \gg 2.0$ สภาวะพื้นที่ คือ $d_{x^2-y^2}$ เช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับ โครงสร้างแบบ elongated rhombic octahedral

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และสารผลึกสีน้ำตาล ยังไม่ได้ข้อมูลของ e.s.r. สเปกตรัม



รูปที่ 2.7 แสดง e.s.r. สเปกตรา ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)

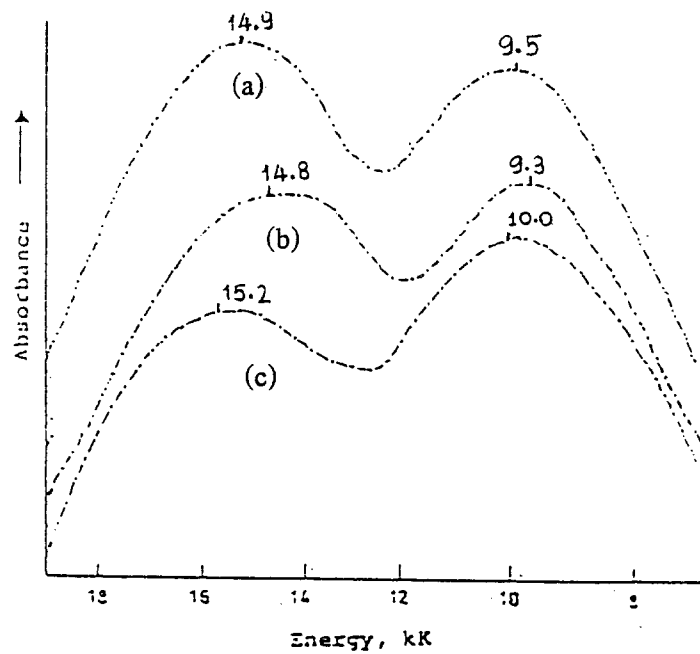
- (a) $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$
- (b) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (c) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{O}_2\text{NO})]$
- (d) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (e) $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$

2.7.2 คิวฟีวีส รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรา

บันทึกอิเล็กตรอนิก สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในลักษณะ polycrystalline sample ในช่วงเลขคลื่น 4.0-25.0 kK พบว่า คิวฟีวีส รีเฟลกแตนซ์ สเปกตราของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)](\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ประกอบด้วยแบนด์ 2 แบนด์ซึ่งมีความเข้มใกล้เคียงกันที่ตำแหน่ง 14.9 และ 9.5 kK สำหรับสารประกอบตัวแรกและที่ตำแหน่ง 14.8 และ 9.3 kK สำหรับสารประกอบตัวหลัง และแบนด์ ทั้งคู่อยู่ห่างกัน ~ 5 kK ดังรูปที่ 2.8 (a) และ (b) สอดคล้องกับ โครงสร้างแบบ cis-distorted octahedral และ สอดคล้อง กับ สเปกตรัมในระบบเดียวกันของลิแกนด์อะซิเตท $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)](\text{NO}_3)$ ซึ่งได้ศึกษาโครงสร้างโดยเทคนิค X-ray crystallography มาก่อนสเปกตราดังในรูปที่ 2.8 (c) แสดงว่ามี d_{z^2} เป็นสถานะพื้นและแบนด์ทั้งคู่ที่ตำแหน่ง 15.2 และ 10.0 สอดคล้องกับแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจาก $d_{x^2-y^2}, d_{zx}, d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$ และ $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ ตามลำดับ ดังนั้นโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ทั้งสองอาจเป็นแบบ symmetric cis-distorted octahedral หรือ antisymmetric cis-distorted octahedral

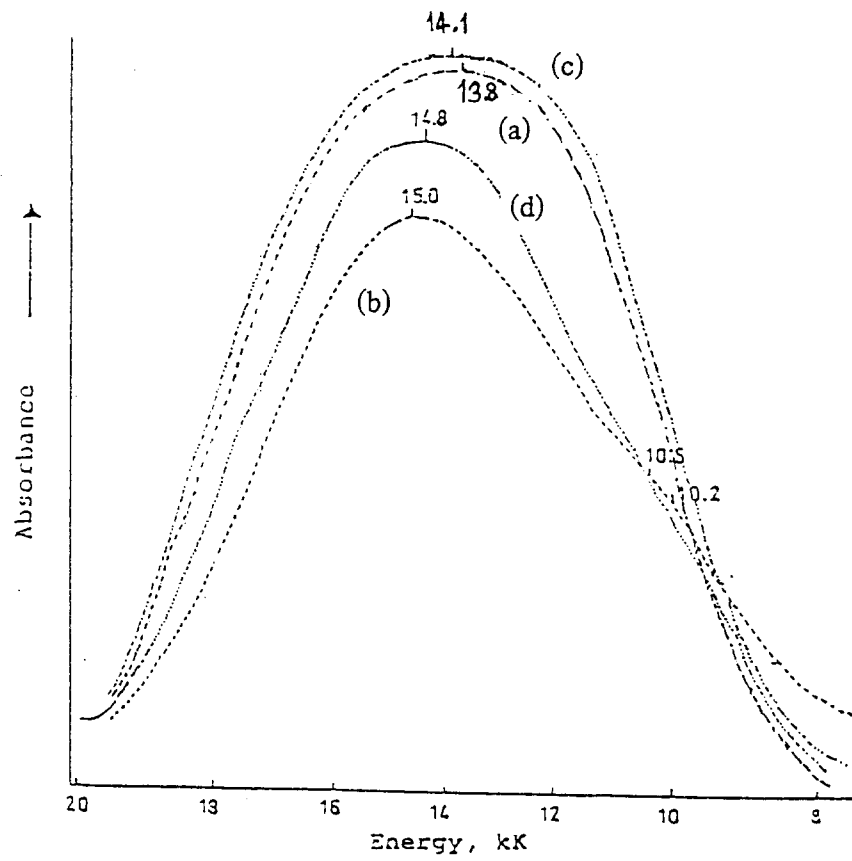
ส่วน คิวฟีวีส รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ประกอบด้วยพีคเดี่ยวค่อนข้างกว้างที่ตำแหน่ง 13.8 kK สอดคล้องกับแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจาก $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ของโครงสร้างแบบ elongated rhombic octahedral ดังรูปที่ 2.9(a) จะเห็นว่าตำแหน่งของพีคปรากฏที่พลังงานค่อนข้างต่ำสำหรับโครงสร้างดังกล่าว อย่างไรก็ตาม โครงสร้างที่ทำนายนี้ก็สอดคล้องกับโครงสร้างแบบ elongated rhombic octahedral ในระบบที่คล้าย ๆ กันของลิแกนด์อะซิเตท คือ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{O}_2\text{NO})]$ ซึ่งได้ศึกษาโครงสร้างมาก่อนโดยเทคนิค X-ray Crystallography และมี คิวฟีวีส รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรัม ดังรูปที่ 2.9 (b) ซึ่งประกอบด้วยแบนด์หลักค่อนข้างกว้างที่ตำแหน่ง 15.0 kK และบ่าเล็ก ๆ ที่ 10.2 kK เป็นแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจาก $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ และ $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ตามลำดับ) นอกจากนี้ยังพบว่าอิเล็กตรอนิก สเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนที่คล้าย ๆ กัน แต่ยังไม่มีการศึกษาโครงสร้างโดยวิธีทางเอ็กซ์เรย์มาก่อนคือ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ มีลักษณะรูปร่างและตำแหน่งของสเปกตราใกล้เคียงกับสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ดังรูปที่ 2.9 (c) และ (d) โดยเฉพาะสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งปรากฏแบนด์เดี่ยวค่อนข้างกว้างที่ตำแหน่ง 14.1 kK ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ส่วน รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรัมของสารผลึกสีน้ำตาล ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ปรากฏพิคเดี่ยวที่ตำแหน่ง 15.1 kK ดังรูปที่ 2.10(a) สอดคล้องกับโครงสร้างแบบ square pyramidal หรือแบบ elongated rhombic octahedral ซึ่งเป็นแทรนซิชันของออร์บิทัล d จาก $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ และเมื่อสารสัมผัสบรรยากาศจะค่อย ๆ สลายตัวเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลปนเขียว ซึ่งสเปกตรัมจะเลื่อนไปทางด้านพลังงานสูงขึ้น ดังรูป 2.10 (b)

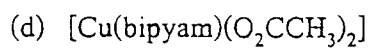
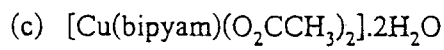
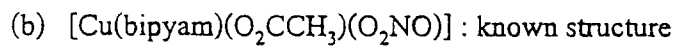
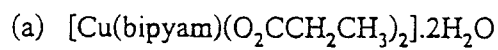


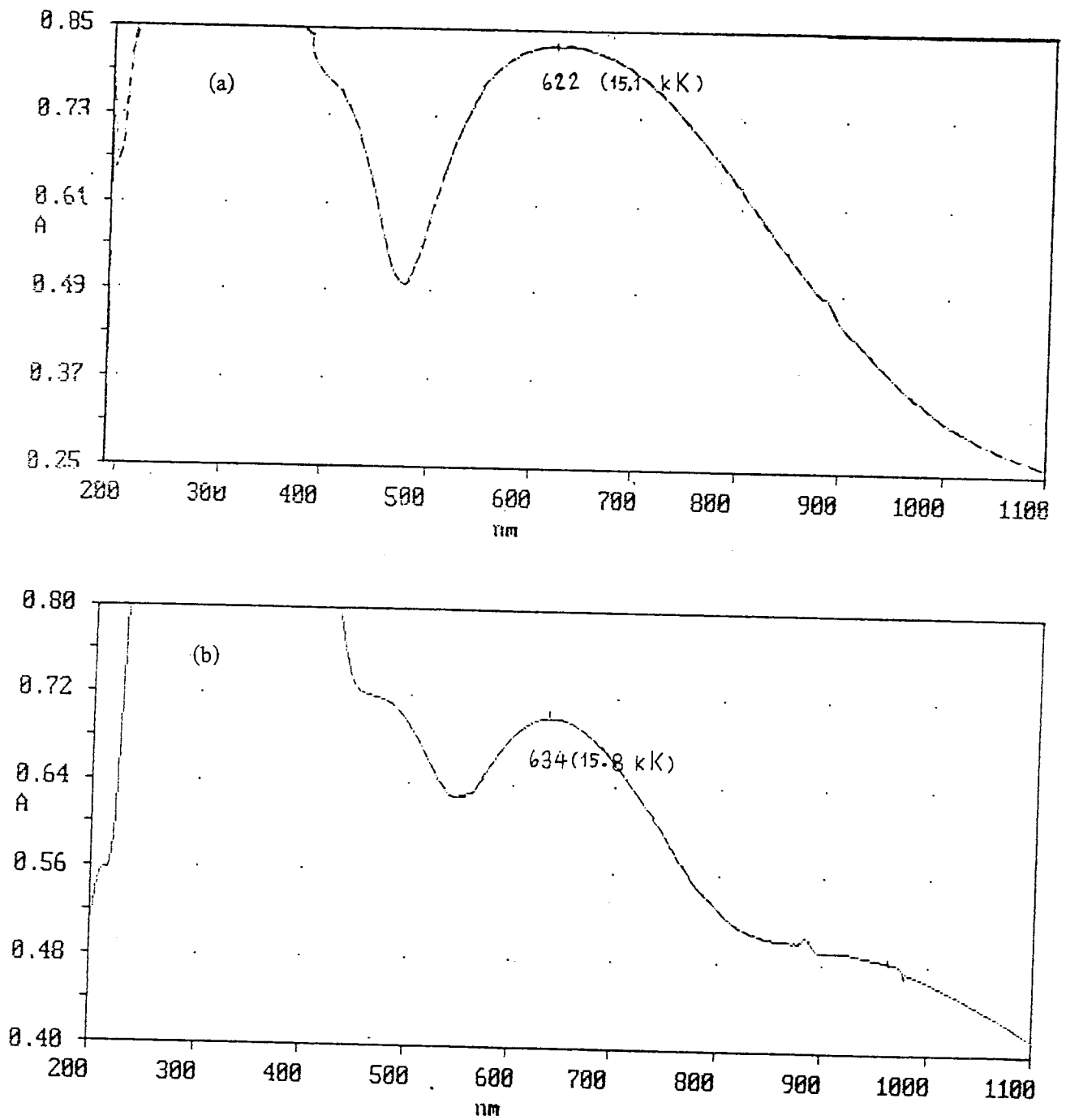
รูปที่ 2.8 แสดง คิฟฟิวส์ รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรา ของ

- (a) $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$
- (b) $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (c) $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{NO}_3]$: known structure



รูปที่ 2.9 แสดง ดิฟฟิวส์ รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรา ของ





รูปที่ 2.10 แสดงดิฟฟิวส์รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรัมของสารผลึกน้ำตาล

(a) ผลึกน้ำตาล บันทึกลงภายในเวลาประมาณ 1 อาทิตย์หลังจากที่เตรียม

(b) สารเริ่มสลายตัวเป็นน้ำตาลปนเจือว เมื่อเวลาผ่านไป