บทที่ 3

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)

จากการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนในระบบของ Cu(I)/bipyam/propionate โดยวิธีการเตรียมโดยตรง โดยวิธีการรีดิวซ์ด้วย Hydroxylamine hydropropionate และการเตรียมโดยวิธีการรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ รวมทั้งการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)ซึ่งเป็น reoxygenation product ของสารละลายคอปเปอร์(I) ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

การเตรียมโดยตรง

เตรียมโดยใช้เกลือคลอไรด์ของคอปเปอร์(I) เป็นสารตั้งต้น ใช้ตัวทำละลาย ผสมน้ำ-เอธานอล (20:30 ml) และสัดส่วนโมลของ Cu(I) : bipyam เท่ากับ 1:1 และ 1:2 ผลพบว่าไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน$[Cu(I)(bipyam)_2][CH_3CH_2CO_2]$ แต่ได้ reoxygenation product เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวเข้มของ$[Cu(II)(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Cl$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 178-180 C° แสดงว่ากำจัดคลอไรด์ออกไม่หมด จากการเตรียมโดยวิธีนี้

การเตรียมโดยวิธีรีดิวซ์ด้วย Hydroxylamine hydropropionate

เตรียมโดยใช้ตัวทำละลายผสมน้ำ-เอธานอล (20:20 ml) ใช้สัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:1 และ 1:2 พบว่า ไม่มีผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน$[Cu(I)(bipyam)_2][CH_3CH_2CO_2]$ เกิดขึ้น เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ฟอร์เมต $[Cu(I)(bipyam)_2][HCO_2]$ ซึ่งได้มีการสังเคราะห์มาก่อนโดยวิธีเดียวกันนี้ในบรรยากาศของก๊าซมีเทนและปริมาณของ bipyam มีมากเกินพอ ส่วน reoxygenation product ได้ผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีเขียวใสวาวของ $[Cu(bipyam)(O_2CCH_2CH_3)_2].2H_2O$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 169-171 C°

การเตรียมโดยวิธีรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์

จากการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ในระบบของ Cu(I)/bipyam/propionate โดยรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ภายใต้บรรยากาศปกติ และภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน ในตัวทำละลายน้ำ อะซิโตไนไตรล์ และเอธานอล ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติ

กรณีสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:1 พบว่าสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนไม่ถูกรีดิวซ์ในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด คือ น้ำ อะซิโตไนไตรล์ และ เอธานอล

สำหรับสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:3 พบว่าในตัวทำละลายน้ำไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เกิดขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I) คือตะกอนสีฟ้าของ $Cu(bipyam)CO_3.3H_2O$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220 $^{\circ}C$ ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และเอธานอล พบว่าไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เช่นเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I) เป็นตะกอนสีฟ้าของ $Cu(bipyam)CO_3.3H_2O$ ผสมกับสารประกอบออกไซด์ของคอปเปอร์

เตรียมภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

กรณีสัดส่วนโมลของCu(II) : bipyam เท่ากับ 1:1ในตัวทำละลายน้ำพบว่าไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)$[Cu(I)(bipyam)_2][CH_3CH_2CO_2]$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของละลายคอปเปอร์(I)เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียวของ $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][CH_3CH_2CO_2].2H_2O$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 208-210 C° ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และเอธานอลพบว่าไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) เช่นเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I)เป็นผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $Cu(bipyam)CO_3.3H_2O$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 218-220 $^{\circ}C$

สำหรับสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1:3 ในตัวทำละลายน้ำพบว่า ได้ผลึกรูปเข็มสีส้มของ $[Cu(I)(bipyam)(bipyam^{-1})]$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 220-222 $^{\circ}C$ และ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์ของสารละลายคอปเปอร์(I) เป็นผลึกรูปเข็มสีฟ้าของ $Cu(bipyam)CO_3.3H_2O$ ผสมกับ ผลึกรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ สีเขียวของ $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][CH_3CH_2CO_2].2H_2O$ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 208-210 $^{\circ}C$ ส่วนในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ พบว่าได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองของ $[Cu(I)(bipyam^{-1})]_n$ จุดหลอมเหลวมากกว่า 360$^{\circ}C$ และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์สารละลายคอปเปอร์(I) เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาลวาว จุดหลอมเหลวเท่ากับ 166-168 $^{\circ}C$ ซึ่งไม่เสถียรผลึกจะ decompose และค่อย ๆ เปลี่ยนไปเป็นสีเขียวเมื่อสัมผัสกับบรรยากาศ ส่วนในตัวทำละลายเอธานอลพบว่า ไม่ได้ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(I) เกิดขึ้นและ reoxygenation product เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมสีน้ำตาลวาวเช่นกัน จะเห็นว่า reoxygenation product สำหรับสัดส่วนโมลของ Cu(II) : bipyam เท่ากับ 1 : 3 นั้น ไม่พบสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II)

[Cu(II)(bipyam)(bipyam^{-1})($O_2CCH_2CH_3$)] และ [Cu(II)(bipyam^{-1})$_2$] เกิดขึ้น เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ไนไตรท์ [Cu(II)(bipyam)(bipyam^{-1})(ONO)] และลิแกนด์ฟอร์เมต [Cu(II)(bipyam)(bipyam^{-1})(O_2CH)] ซึ่งเป็น reoxygenation products ที่ได้มีการสังเคราะห์มาก่อนโดยวิธีเดียวกันนี้

3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดประกอบด้วยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) ได้แก่ [Cu(I)(bipyam)(bipyam^{-1})] และ [Cu(I)(bipyam^{-1})]$_n$ และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ได้แก่ [Cu(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)]Cl [Cu(bipyam)($O_2CCH_2CH_3$)$_2$].2H_2O [Cu(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)][$CH_3CH_2CO_2$].2H_2O และผลึกสีน้ำตาลวาวซึ่งเตรียมภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค microanalysis อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี e.s.r. สเปกโทรสโกปี และ UV- VIS สเปกโทรสโกปี ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

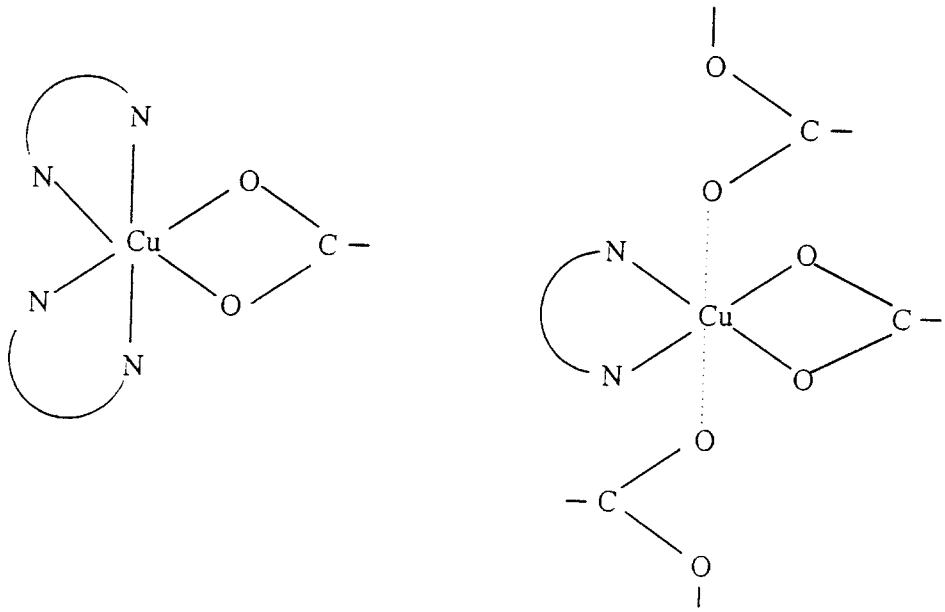
จากการวิเคราะห์ธาตุของผลิตภัณฑ์โดยเทคนิค microanalysis ผลที่ได้สอดคล้องกับสูตรดังในตารางที่ 2.1 (ยกเว้นสารผลึกสีน้ำตาล ข้อมูลไม่คงที่เนื่องจากสารไม่เสถียรจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวเมื่อสัมผัสบรรยากาศ) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I) คือ [Cu(I)(bipyam)(bipyam^{-1})] และ [Cu(I)(bipyam^{-1})]$_n$ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้ในระบบเดียวกันนี้ของลิแกนด์อะซิเตท ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(I)ทั้งสองมีการศึกษามาก่อนโดยเทคนิค X-ray diffraction ดังโครงสร้างแสดงในบทนำ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์(II) ที่ได้ ซึ่งเป็น reoxygenation products ของสารละลายคอปเปอร์(I)) จะแตกต่างจากระบบของลิแกนด์อะซิเตทคือได้ผลึกสีน้ำตาลวาวและผลึกของ [Cu(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)][$CH_3CH_2CO_2$].2H_2O แต่ไม่พบสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam^{-1})$_2$] ซึ่งเป็นผลึกสีเขียวเข้มที่เกิดขึ้นในระบบของลิแกนด์อะซิเตท โดยได้จากวิธีรีดิวซ์ด้วยโลหะคอปเปอร์ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเมื่อสัดส่วนโมลของ Cu : bipyam เท่ากับ 1:3

อินฟราเรดสเปกตรัมของ[Cu(bipyam^{-1})]$_n$สอดคล้องกับการมีลิแกนด์(bipyam^{-1}) ในสารประกอบเชิงซ้อน ส่วนอินฟราเรด สเปกตราของ [Cu(bipyam)(bipyam^{-1})] และผลึกสีน้ำตาลสอดคล้องกับการมีลิแกนด์ผสม (bipyam)(bipyam^{-1}) ในสารประกอบเชิงซ้อนและมีพีคของโพรพิออเนตในสารผลึกสีน้ำตาล สำหรับอินฟราเรดสเปกตรัมของ[Cu(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)]Cl และ [Cu(bipyam)($O_2CCH_2CH_3$)$_2$].2H_2O และ [Cu(bipyam)$_2$($O_2CCH_2CH_3$)][$CH_3CH_2CO_2$].2H_2O ก็พบว่าสอดคล้องกับการมีลิแกนด์ (bipyam) และโพรพิออเนตในสารประกอบเชิงซ้อน

สำหรับ e.s.r. สเปกตรา ของ $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Cl$ และ $[Cu(bipyam)(O_2CCH_2CH_3)].2H_2O$ พบว่าเป็นแบบ isotropic จึงไม่สามารถทำนายสภาวะพื้นได้ เนื่องจากเกิด misalignment ของ molecular axes ทั้งสามใน unit cell ฉะนั้น $g_x \sim g_y \sim g_z \sim g_i$ ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของ g นั้นเอง ส่วนสารผลึกสีน้ำตาลและ $[Cu(bipyan)_2(O_2CCH_2CH_3)][CH_3CH_2CO_2].2H_2O$ ยังไม่ได้ข้อมูลของ e.s.r. สเปกตรัม

ส่วนการทำนายโครงสร้างจากดิฟฟิวส์ รีเฟลกแตนซ์ สเปกตรา ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) สามารถสรุปได้ดังนี้ สเปกตราของ $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Cl$ และ $[Cu(bipyan)_2(O_2CCH_2CH_3)][CH_3CH_2CO_2).2H_2O$ สอดคล้องกับโครงสร้างแบบ cis-distorted octahedral ส่วนสเปกตรัมของ $[Cu(bipyam)(O_2CCH_2CH_3)_2].2H_2O$ สอดคล้องกับโครงสร้างแบบ elongated rhombic octahedral ซึ่งประกอบด้วยพีคเดี่ยวค่อนข้างกว้างที่ตำแหน่ง 13.8 kK และสเปกตรัมของสารผลึกสีน้ำตาล ซึ่งประกอบด้วยพีคเดี่ยวที่ตำแหน่ง 15.1 kK สอดคล้องกับโครงสร้างแบบ square pyramidal หรืออาจเป็นแบบ elongated rhombic octahedral เนื่องจากยังไม่ได้ข้อมูลที่แน่นอน จากการวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิค microanalysis และ e.s.r. สเปคตรัมของสารผลึกสีน้ำตาล จึงไม่มีข้อมูลที่เพียงพอที่จะเสนอโครงสร้างเป็นรูปภาพเพื่อแสดงการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์กับไอออนคอปเปอร์(II) ได้ ควรมีการศึกษาและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์นี้ต่อไป และพยายามเปลี่ยนแปลงสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเพื่อให้ได้ผลึกเดี่ยวบริสุทธิ์ สำหรับศึกษาหาโครงสร้างที่แน่นอน โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

อย่างไรก็ตามโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) เหล่านี้เป็นการทำนายจากสมบัติทางสเปกโทรสโกปีเท่านั้น จำเป็นต้องมีการศึกษาโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนผลึกเดี่ยวต่อไป



(a) (b)

รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างที่ทำนายจากสมบัติสเปกโทรสโกปีของ

(a) $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]Cl$ และ

$[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)][CH_3CH_2CO_2].2H_2O$

(b) $[Cu(bipyam)(O_2CCH_2CH_3)_2].2H_2O$