

สัญญาเลขที่ BRG4680012

โครงการ “การสังเคราะห์ สมบัติสเปกโทรสโกปี สมบัติทางแม่เหล็ก และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ
เชิงซ้อนพอลินิวเคลียร์คอปเปอร์(II) ที่มีออกโซแอนไอออนเป็นลิแกนด์สะพาน”

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อหาสภาวะการเตรียมและวิเคราะห์สารเชิงซ้อนหลายนิวเคลียสของคอปเปอร์ (II) ที่มีหมู่ออกซาเลต ไฮโดรเจนฟอสเฟต และ ฟอร์เมตเป็นลิแกนด์สะพาน เชื่อมระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) และมีได-2-พริดีลามีนเป็นลิแกนด์เชิงเส้น โดยศึกษาสมบัติทางสเปกโทรสโกปี สมบัติทางแม่เหล็ก (5-300 K) และโครงสร้างผลึกจากวิธีทางเอกซเรย์ รวมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติทางแม่เหล็กและ superexchange pathway ของสารเชิงซ้อนแต่ละระบบ

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้สำหรับระบบที่มีหมู่ออกซาเลตเป็นลิแกนด์สะพาน ได้แก่ $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2]$ (IV), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})_2]$ (V), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$ (VI) และ $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Br}_2]$ (VII) ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเป็นสารเชิงซ้อนแบบสองนิวเคลียส โดยสาร I-III มีโครงสร้างแบบ compressed rhombic octahedral ส่วนสาร IV และ V มีโครงสร้างแบบ elongated tetragonal octahedral จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก พบว่า สาร I-III มีสมบัติแบบเฟอร์โรแมกเนติกอย่างอ่อน ขณะที่สาร IV และ V เกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) ทั้งสองแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกอย่างแรง ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลทางโครงสร้างของสารเชิงซ้อนเหล่านี้ นอกจากนี้ยังได้อธิบายในรายละเอียดถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติทางแม่เหล็ก และ superexchange pathway ของสารในระบบนี้

กรณีสารเชิงซ้อนที่มีหมู่ไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นลิแกนด์สะพานนั้น ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ $\{[\text{Cu}_3(\text{dpyam})_3(\mu_3, \eta^3\text{-HPO}_4)(\mu_3, \eta^4\text{-PO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I), $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\mu_2, \eta^3\text{-HPO}_4)]_n$ (II), $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\mu_2, \eta^2\text{-H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]_2$ (III), $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_4(\mu_4, \eta^3\text{-HPO}_4)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{X})_2$, $\text{X} = \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV) และ $\text{Br} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V) และ $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_4(\mu_3, \eta^3\text{-HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VI) สาร I และ II มีโครงสร้างต่อกันเป็นโซ่ยาวผ่านสะพานไฮโดรเจนฟอสเฟต สำหรับสาร III เป็นโมเลกุลแบบสองนิวเคลียส

ที่มีหมู่ไฮโดรเจนฟอสเฟตเชื่อมระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) ทั้งสอง ส่วนสาร IV V และ VI เป็นสารเชิงซ้อนแบบ
 สี่นิวเคลียสโดยมีหมู่ไฮโดรเจนฟอสเฟต เชื่อมไอออนคอปเปอร์(II) ทั้งสี่ในรูปแบบการโคออร์ดิเนตที่แตกต่างกัน
 ผลึกทั้งหมดในระบบนี้มีสิ่งแวดล้อมรอบไอออนคอปเปอร์(II) แบบ distorted square pyramidal ซึ่งบ่ง
 บอกด้วยค่า τ ที่มีค่าอยู่ในช่วง 0.001-0.57 จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก พบว่า ผลึกทั้งหมดมีสมบัติ
 ทางแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติกอย่างอ่อน ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลทางโครงสร้างของสารในระบบนี้

ผลึกที่สังเคราะห์ได้สำหรับระบบที่มีหมู่ฟอร์มेटเป็นลิแกนด์สะพาน ได้แก่ $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OCH}_3)](\text{ClO}_4)$ (I), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})(\mu\text{-OOCH})(\mu\text{-OH})](\text{PF}_6)$ (III), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Cl})](\text{X})$, $\text{X} = \text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (IV), PF_6 (V) และ BF_4 (VI) ผลึกทั้งหมดเป็นสารเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) แบบสอง
 นิวเคลียสและเป็นสารเชิงซ้อนที่มีสะพานเชื่อมระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) แบบสามสะพาน โดยสาร I III IV
 และ V มีโครงสร้างแบบ distorted trigonal bipyramidal มีสะพานไฮดรอกโซเชื่อมไอออนคอปเปอร์(II) ทั้ง
 สองในตำแหน่งแอคเซียล ส่วนสาร II มีโครงสร้างแบบ distorted square pyramidal โดยมีหมู่ไฮดรอกโซทั้งสอง
 เชื่อมอยู่ระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) ในตำแหน่งอีควาโทเรียล และจากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กพบว่าสาร
 เชิงซ้อน I III IV และ V มีการคู่ควบระหว่างไอออนคอปเปอร์(II) แบบเฟอร์โรแมกเนติก ส่วนสาร II มีอันตร
 กิริยาดังกล่าวเป็นแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก โดยมีค่า singlet-triplet energy gap J เท่ากับ -122.54 cm^{-1} ซึ่ง
 เป็นค่าที่ได้จากการคาดคะเนโดยใช้ความสัมพันธ์ ระหว่างค่า J กับมุมสะพาน θ ของระบบสารเชิงซ้อนสอง
 นิวเคลียสแบบพลาแนร์ที่มีสะพานไดไฮดรอกโซ นอกจากนี้ได้อธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติ
 ทางแม่เหล็ก รวมทั้ง superexchange pathway ของสารเชิงซ้อนในระบบนี้

สัญญาเลขที่ BRG4680012

โครงการ “การสังเคราะห์ สมบัติสเปกโทรสโกปี สมบัติทางแม่เหล็ก และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ
เชิงซ้อนพอลินิวเคลียร์คอปเปอร์(II) ที่มีออกโซแอนไอออนเป็นลิแกนด์สะพาน”
รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

Abstract

The polynuclear copper(II) complexes with the di-2-pyridylamine ligand and the bridging oxoanions, namely oxalate, hydrogenphosphate and formate have been synthesized and characterized spectroscopically (IR, VIS and EPR) and their molecular structures determined by X-ray diffraction analysis. The temperature variable magnetic susceptibilities (5-300° K) are measured and the magneto-structural correlation investigated and discussed as well as the superexchange pathways.

The synthesis and characterization of the dinuclear oxalato-bridged copper(II) complexes $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2]$ (IV), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})_2]$ (V), $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$ (VI) and $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Br}_2]$ (VII) are described. X-ray analysis of compounds I-V are reported with geometry of I-III being compressed rhombic octahedral and that of IV and V being elongated tetragonal octahedral. Compound I and II exhibit a very weak ferromagnetic interaction between the Cu(II) ions while a strong antiferromagnetic coupling is found for IV and expected for V. This is in agreement with their structural features found.

In case of the polynuclear hydrogenphosphato-bridged copper(II) complexes, X-ray analysis of complexes $\{[\text{Cu}_3(\text{dpyam})_3(\mu_3, \eta^3\text{-HPO}_4)(\mu_3, \eta^4\text{-PO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I), $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\mu_2, \eta^3\text{-HPO}_4)]_n$ (II), $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\mu_2, \eta^2\text{-H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]_2$ (III), $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_4(\mu_4, \eta^3\text{-HPO}_4)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_4(\mu_4, \eta^3\text{-HPO}_4)_2(\mu\text{-Br})_2](\text{Br})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V) and $[\text{Cu}_4(\text{dpyam})_4(\mu_3, \eta^3\text{-HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VI) are reported. Compounds I and II involve the polymeric chain structure while compound III exhibits a dinuclear unit. Compounds IV-VI display the tetranuclear unit, all of which involve the five-coordinate geometry, but different in a small structural distortion indicated by τ values ranging from 0.001 to 0.57. All compounds in this series present a singlet ground state. The overall magnetic behaviour for each