

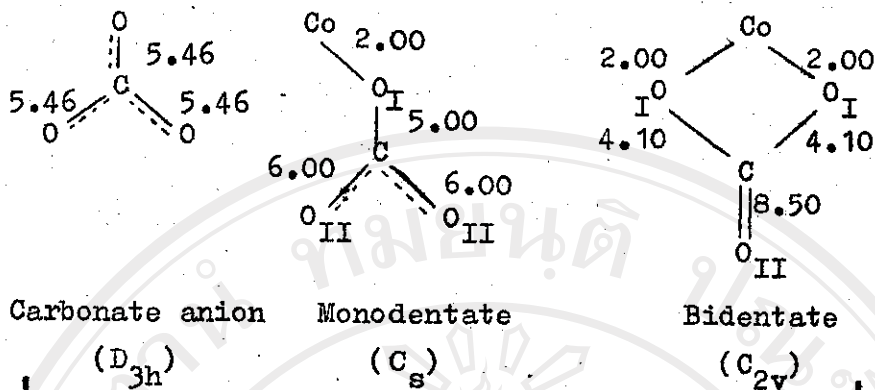
บทที่ 1

บทนำ

คาร์บอนเป็นลิแกนด์ (ligand) ที่น่าสนใจตัวหนึ่งซึ่งอาจมีการโคออดิเนตกับโลหะเป็นแบบ Monodentate หรือ Bidentate (1) ก็ได้ สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์นั้นออกซิเจนทั้ง 3 ตัว equivalent กันมี symmetry เป็น D_{3h} ในกรณีที่เป็น Monodentate จะมี symmetry เป็น C_s ส่วนที่เป็น Bidentate นั้นมี symmetry เป็น C_{2v} และ C-O bond ในคาร์บอนไดออกไซด์ยึดกันด้วยพันธะ covalent

คาร์บอนไดออกไซด์ ในสารประกอบเชิงซ้อนอาจจะเกิดโคออดิเนตกับโลหะเป็นแบบ Monodentate หรือ Bidentate (2,3) นั้นดูได้จากหลักฐานทาง IR spectrum หรือดูจากค่า force constant แล้วเปรียบเทียบกับค่าของคาร์บอนไดออกไซด์อิสระ ในกรณีหลักฐานทาง IR นั้น อาจดูจาก symmetry ที่ลดลงจากคาร์บอนไดออกไซด์อิสระซึ่งมี symmetry เป็น D_{3h} และมีความถี่ของ IR เป็น ν_1, ν_2, ν_3 และ ν_4 และเมื่อคาร์บอนไดออกไซด์โคออดิเนตกับโลหะอิสระเป็นแบบ monodentate (C_s symmetry) และ bidentate (C_{2v} symmetry) จะมีการ split ของค่า ν_3 และ ν_4 ทั้งนี้ค่าการ split จะต่างกันระหว่าง monodentate และ bidentate (3) สำหรับค่า force constant ของ carbonyl stretching (ในเทอมของ Urey-Bradley potential field) ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่คาร์บอนมีการโคออดิเนตกับโลหะเป็นแบบ Monodentate และ Bidentate เมื่อเปรียบเทียบกับของคาร์บอนไดออกไซด์อิสระได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.1

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

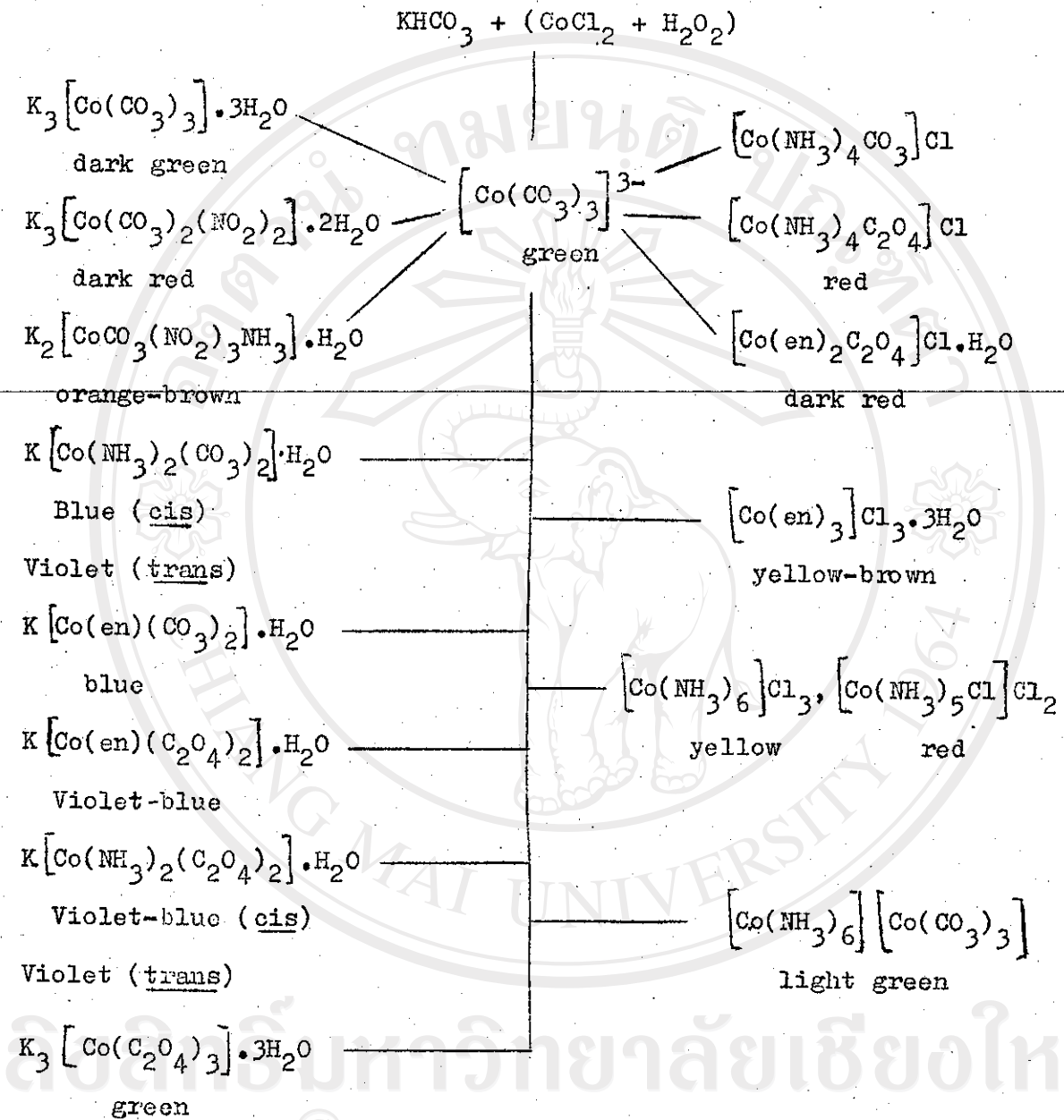


รูป 1.1 ค่า force constants (dynes/cm) และการโคออดิเนตระหว่างโลหะโคบอลต์กับคาร์โบเนตแอนไอออน

จากรูปจะเห็นว่าพันธะของ C-O ในคาร์โบเนตแอนไอออนอิสระจะมีค่า force constant เท่ากันหมด คือเท่ากับ 5.46 dyne/cm แต่ถ้ายึดคาร์โบเนตแอนไอออนอิสระมีพันธะกับโลหะค่า C-O bond ก็จะไม่เท่ากันโดยที่พันธะของ C-O_I จะอ่อนลง ส่วนพันธะของ C-O_{II} จะแข็งขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับพันธะของ C-O ในคาร์โบเนตแอนไอออนอิสระ ซึ่งจากหลักฐานนี้จะมีผลมากในพวกสารประกอบเชิงซ้อนที่คาร์โบเนตมีการโคออดิเนตเป็นแบบ Monodentate และ Bidentate อย่างไรก็ตามในกรณี Bidentate จะมีผลมากกว่า

ดังนั้น จากหลักฐานทาง IR spectra และค่า force constant ของ carbonyl stretching เราก็คงจะทราบได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนของคาร์โบเนตโคบอลต์ (III) ทั่วไปจะมีการเกิดพันธะเป็นแบบโคโค

มีรายงานจำนวนมาก (1, 3) ที่เกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ (III) ซึ่งมีทั้งแบบ cationic และ anionic ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารละลายและของแข็งก็ได้ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบอื่น ๆ ได้แก่ anionic complexes ; $[Co(CO_3)_3]^{3-}$ (1, 3) ซึ่งจัดเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ (III) จำนวนมากดังแผนภาพในรูป 1.2



1.2 Synthetic applications of the $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ ion

ในปี 1862 Field (3) พบว่าการออกซิโคชโคบอลต์ในสารละลายโบโรเนตจะให้สารละลายสีเขียวเกิดขึ้น ตัวออกซิโคชที่ไฮโดรเจน H_2O_2 หรือ hypochlorites ปฏิกริยาระหว่าง $Co(II)$, HCO_3^- และ H_2O_2 ทำให้โคบอลต์ละลายสีเขียวเกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาที่รู้จักและเรียกกันทั่วไปว่า Field-Durant reaction (4, 5)

Job (6, 7) ได้อธิบายรายละเอียดเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อเติมสารละลายเข้มข้นของ $KHCO_3$ ลงในสารละลายเกลือของโคบอลต์อย่างช้า ๆ จะโคตะกอนสีน้ำตาลเกิดขึ้น เมื่อนำไปคนจะละลายกลายเป็นของเหลวสีม่วงเข้ม และเมื่อเติม H_2O_2 หรือ Cl_2 ลงไปจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวเข้มอย่างรวดเร็ว การทำให้เกิดสีเช่นนี้ค่อนข้างไวมากและสามารถใช้สำหรับทดสอบโคบอลต์ได้

จากรูปที่ 1:2 แสดงให้เห็นประโยชน์ของการนำสารละลายสีเขียวไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบต่าง ๆ เป็นจำนวนมากมาย การใช้สารละลายของ $K_3[Co(CO_3)_3]$ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบโคบอลต์ขยายออกไปอย่างกว้างขวาง ตัวอย่างเช่นใช้สังเคราะห์ potassium carbonatoammoniatriacetatocobaltate (III) (8), potassium carbonatoethylenediaminediacetatocobaltate (III) และ potassium tungstocobaltate (III) เป็นต้น สารประกอบเชิงซ้อน $[Co(CO_3)_3]^{3-}$ ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนต่าง ๆ นั้น ไม่ควรทำให้อยู่ในรูปของแข็งควรนำมาใช้ในขณะที่ยังใหม่ ๆ ในรูปของสารละลาย และ anionic complexes ตัวนี้ถ้าอยู่ในรูปของเกลือโพแทสเซียมจะไม่ค่อย stable และจะ sensitive ต่อแสงเร็วมากทำให้เก็บไว้ได้ไม่นาน แต่ถ้าเป็นเกลือโซเดียมจะ stable และเก็บไว้ได้นานกว่า (1, 3)

สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ได้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของ potassium tris(carbonato)cobalt(III) กับ nitrogen donor ligands บางตัวเช่น NH_3 , en และ NO_2 groups เพื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีผู้ทดลองทำมาแล้ว และได้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนตัวใหม่ของโพแทสเซียม ทริส(คาร์โบเนโต)โคบอลต์(III) กับไนโตรเจนโคเนอรัลลิแกนด์เช่น 2,2'-bipyridine, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane และ pyridine จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างและพันธะเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ โดยอาศัยวิธีทางสเปกโทรสโกปีเช่น UV-visible และ Infrared spectrophotometer เป็นต้น

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาโครงสร้างและพันธะเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากการแทนที่หมู่ carbonate ของ potassium tris(carbonato)cobalt(III) complexes ด้วย nitrogen donor ligands บางตัวเช่น ammonia และ ethylenediamine เป็นต้น

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved