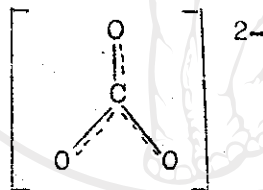


ผลการทดลองและอภิปราย

ในการทำการวิจัยครั้งนี้ได้ทดลองศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อนของคาร์โบเนตโคบอลต์ (III) กับไนโตรเจนโคเนอร์ลิแกนด์บางตัวที่เตรียมได้ จากนั้นนำข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้มาใช้ในการอภิปรายเพื่อสรุปการเกิดพันธะเคมี โครงสร้างที่เป็นไปได้และสูตรโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ ข้อมูลที่ได้นั้นได้จากหลักฐานต่อไปนี้

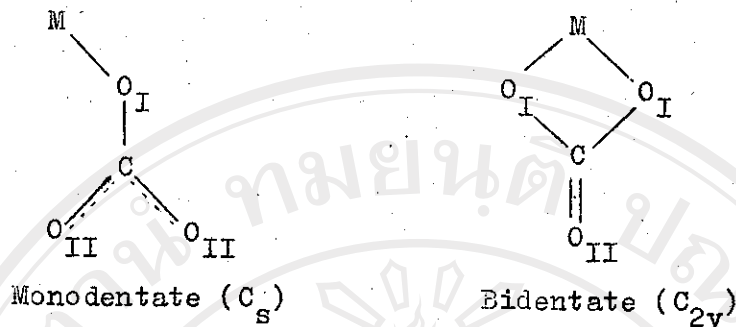
3.1 หลักฐานจาก Infrared spectra

เนื่องจากคาร์โบเนตแอนไอออนมี symmetry เป็น D_{3h} (1, 2, 3) มีออกซิเจนทั้ง 3 ตัว equivalent กัน ดังรูป 3.1



รูป 3.1 สูตรโครงสร้างของคาร์โบเนตแอนไอออนอิสระ

เมื่อเกิดโคออดิเนตกับโลหะจะทำให้ symmetry ลดลงเป็น C_s และ C_{2v} ซึ่งเป็นการโคออดิเนตแบบ Monodentate และ Bidentate ตามลำดับดังรูป 3.2



รูป 3.2 สูตรโครงสร้างของคาร์โบเนตแอนไอออนเมื่อโคออดิเนตกับโลหะ

เมื่อศึกษา IR-spectra ของคาร์โบเนตแอนไอออนอิสระเปรียบเทียบกับของคาร์โบเนตเมื่อโคออดิเนตกับโลหะได้ดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 IR spectra frequencies (cm^{-1}) (3)

Symmetry	Frequencies/ cm^{-1}			
	ν_3	ν_1	ν_2	ν_4
Free ion, D_{3h}	1450	1080	879	706
Monodentate, C_s	1475, 1366	1060	850	760, 685
Bidentate, C_{2v}	1610, 1275	1030	830	750, 670

จากตาราง 3.1 เมื่อคาร์โบเนตกรุปโคออดิเนตกับโลหะเป็นแบบ monodentate และ bidentate ค่า ν_3 และ ν_4 จะ split เป็น 2 band ถ้าเป็น bidentate ค่า ν_3 จะแยกออกจากกัน (ที่ 1610 และ 1275 cm^{-1})

ชัดเจนกว่าของ monodentate (ที่ 1475 และ 1366 cm^{-1}) ส่วน ν_4 ของทั้ง monodentate และ bidentate นั้น band ที่ split ต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สำหรับค่า ν_1 และ ν_2 frequency จะมีแนวโน้มลดลงในทั้ง monodentate และ bidentate เมื่อเทียบกับของคาร์โบเนตไดอนอิสระ

Fujita, Martell และ Nakamoto (3, 15) ได้ใช้วิธีการคำนวณ IR spectra ของ monodentate และ bidentate ของคาร์โบเนตที่พื้พันธะเคมีกับ Co(III) และได้ assign แบบต่างๆ ที่เกิดขึ้นดัง

ตาราง 3.2

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตาราง 3.2 calculated CO_3^{2-} ligand IR frequencies (3)

Symmetry	frequencies (cm^{-1})				calc. $\text{CO}_3\text{-Co}$			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5 ν_6 ν_7 ν_8			
monodentate, C_s assignment	1373 (C-O_{II}) stretch	1039 (C-O_I) stretch	765 ($\text{O}_{\text{II}}\text{-CO}_{\text{II}}$) bend	369 (C-O_I) stretch	1483 (C-O_{II}) stretch	711 ($\text{O}_{\text{II}}\text{CO}_{\text{II}}$) rock	82 (CO_IC) bend	-
bidentate, C_{2v} assignment	1595 (C-O_{II}) stretch	1038 (C-O_I) stretch	771 (CO_I) stretch	370 (C-O_I) stretch	1282 (C-O_I) stretch	669 ($\text{O}_I\text{CO}_{\text{II}}$) bend	429 (CO_I) stretch	-

+ring def. ($\text{O}_I\text{CO}_{\text{II}}$)
+ring def. ($\text{O}_I\text{CO}_{\text{II}}$) + (C-O)
bend stretch
stretch

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ดังนั้นเมื่อคาร์โบเนตแอนไอออนโคออดิเนตกับโคบอลต์ (III) อีออน ก็อาจทำให้ symmetry ลดลงเป็น C_s หรือ C_{2v} ได้ ในงานวิจัยครั้งนี้ได้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของโพแทสเซียม ทริส(คาร์โบเนโต)โคบอลต์(III) กับไนโตรเจนโคเนอร์ดิแกนด์บางตัวเช่น NH_3 , ethylenediamine ขึ้นโดยใช้โพแทสเซียม ทริส(คาร์โบเนโต)โคบอลต์(III) เป็นสารตั้งต้นและเมื่อนำสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ไปวัด IR spectra จะได้ค่า $\nu(CO)$ ใน carbonate group ของสารประกอบต่าง ๆ ซึ่งสรุปไว้ในตาราง 3.3 และ IR spectra ของสารประกอบเชิงซ้อนได้แสดงไว้ในรูป 3.3-3.11

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

ตาราง 3.3 IR absorption frequencies (cm⁻¹) ของสารประกอบเชิงซ้อน

complexes	assignment				Ref.
	ν ₁	ν ₂	ν ₃	ν ₅ ν ₈	
	ν(C-O _{II}) ν(C-O _I) + ν(C-O _I) + δ(O _I CO _{II}) π				
K [Co(NH ₃) ₂ (CO) ₃] ₂ · H ₂ O	1623 } 1597 }	1026	763	1265	839
blue-K [Co(NH ₃) ₂ (CO) ₃] ₂ · H ₂ O	1625	1010(m)	740(w)	1260	839
violet-K [Co(NH ₃) ₂ (CO) ₃] ₂ · H ₂ O	1630	1010	740(vw)	1265(vw)	839
K ₂ [CoCO ₃ (NO ₂) ₃ NH ₃] ₂ · H ₂ O	1640(vw)	-	-	1260	835
K ₃ [Co(CO) ₃ (NO) ₂] ₂ · 2H ₂ O	1620	1020	760(w)	1265	830
K [Co(en)(CO) ₃] ₂ · H ₂ O	1580	1040	740	1265	830
K [Co(py) ₂ (CO) ₃] ₂ · 2H ₂ O	1620	1070	762 } 740 } (w)	1270	830
K [Co(bipy)(CO) ₃] ₂ · H ₂ O	1630	1020(w)	760	1240	840
K [Co(1,4 dia)(CO) ₃] ₂ · H ₂ O	1600	-	-	1240(w)	830(w)
K [Co(1,6 dia)(CO) ₃] ₂ · H ₂ O	1600	-	-	1265(w)	825(w)

หมายเหตุ. - w = weak, vw = very weak, m = medium

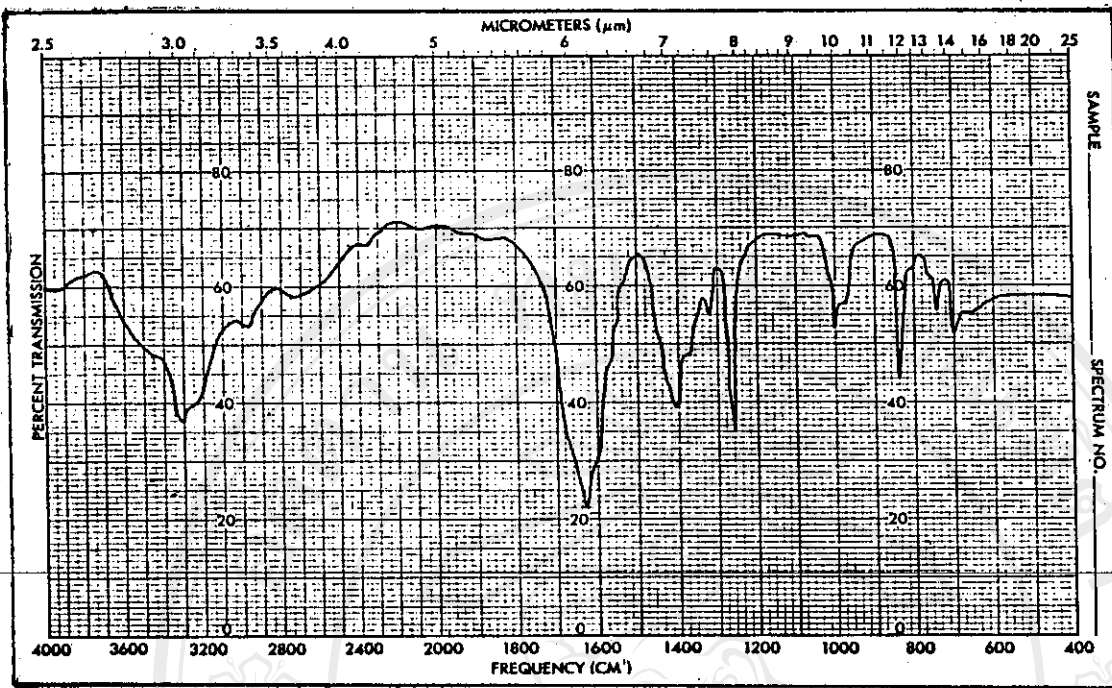


Figure 3.3

IR spectrum of blue-K $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

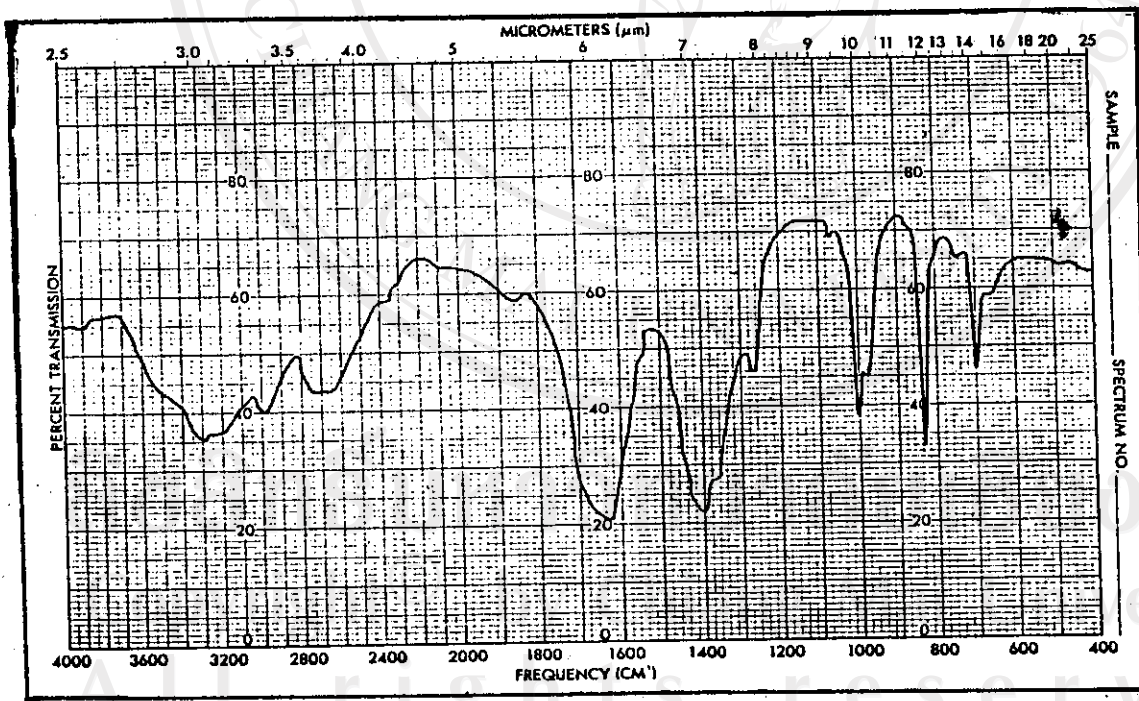
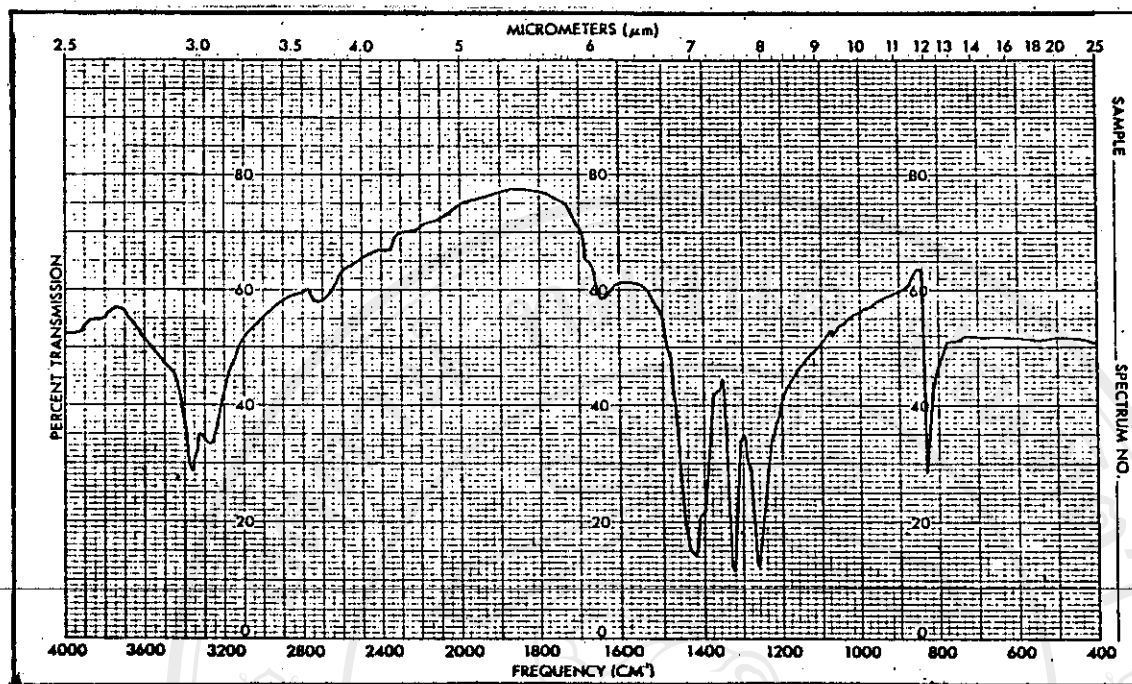
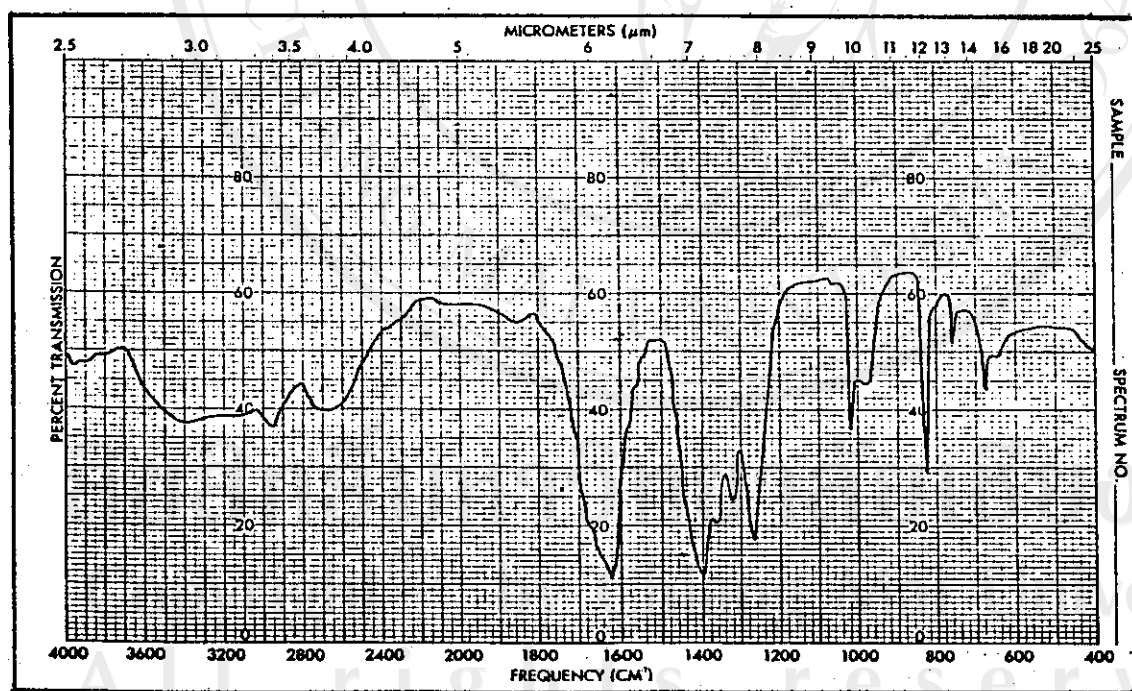


Figure 3.4

IR spectrum of violet-K $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



13.5 IR spectrum of $K_2[CeCO_3(NO_2)_3NH_3] \cdot H_2O$



13.6 IR spectrum of $K_3[Ce(CO_3)_2(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$

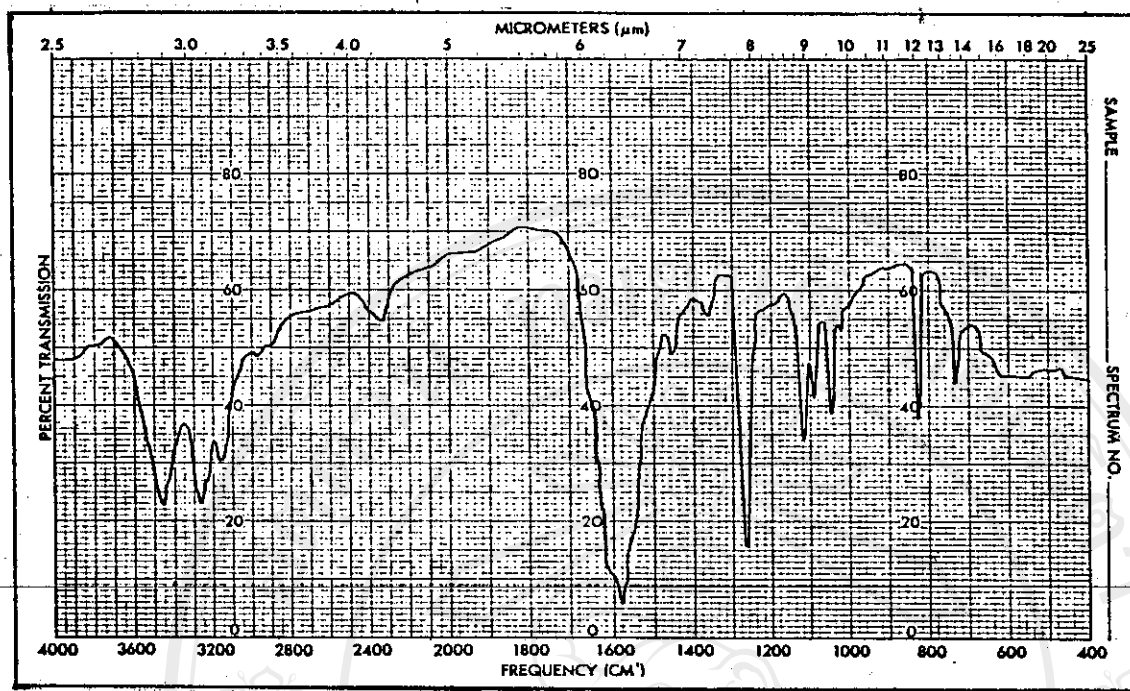


Figure 3.7

IR spectrum of K[Co(en)(CO₃)₂]·H₂O

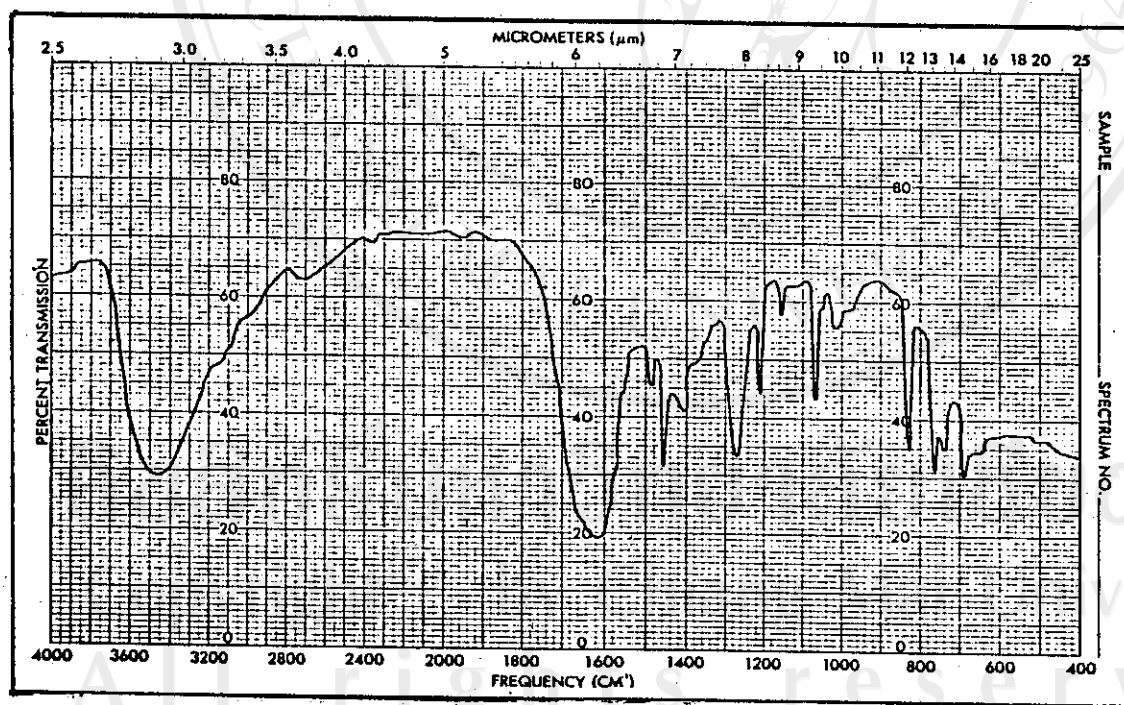


Figure 3.8

IR spectrum of K[Co(py)₂(CO₃)₂]·2H₂O

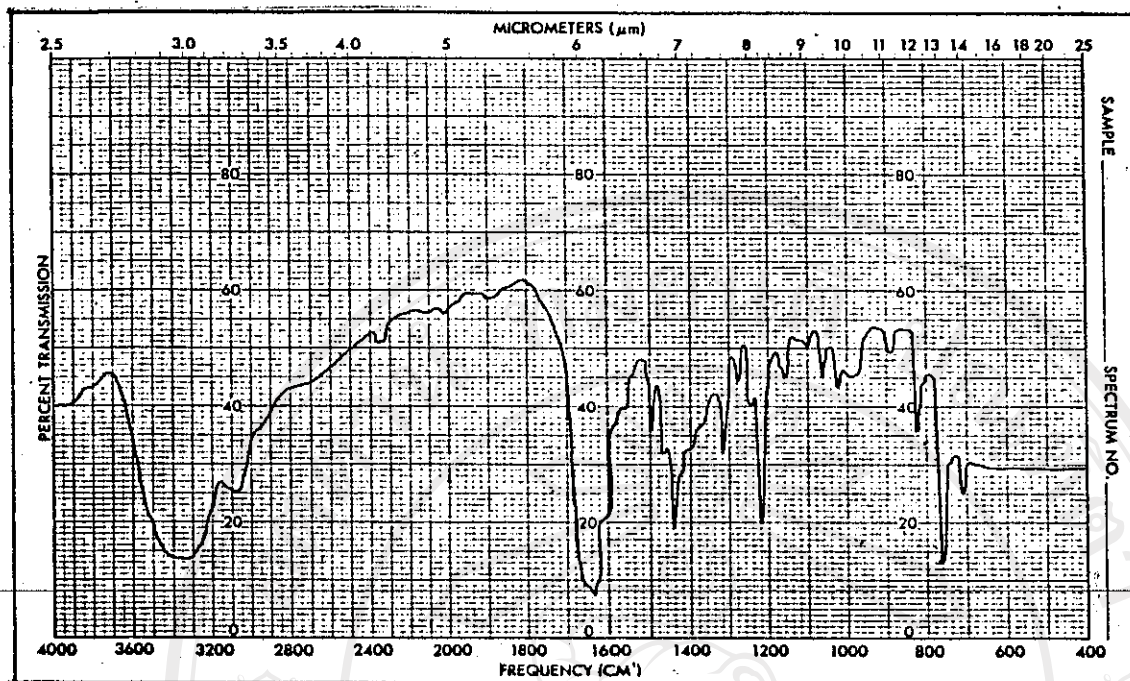


Figure 3.9 IR spectrum of $K[Co(bipy)(CO_3)_2] \cdot H_2O$

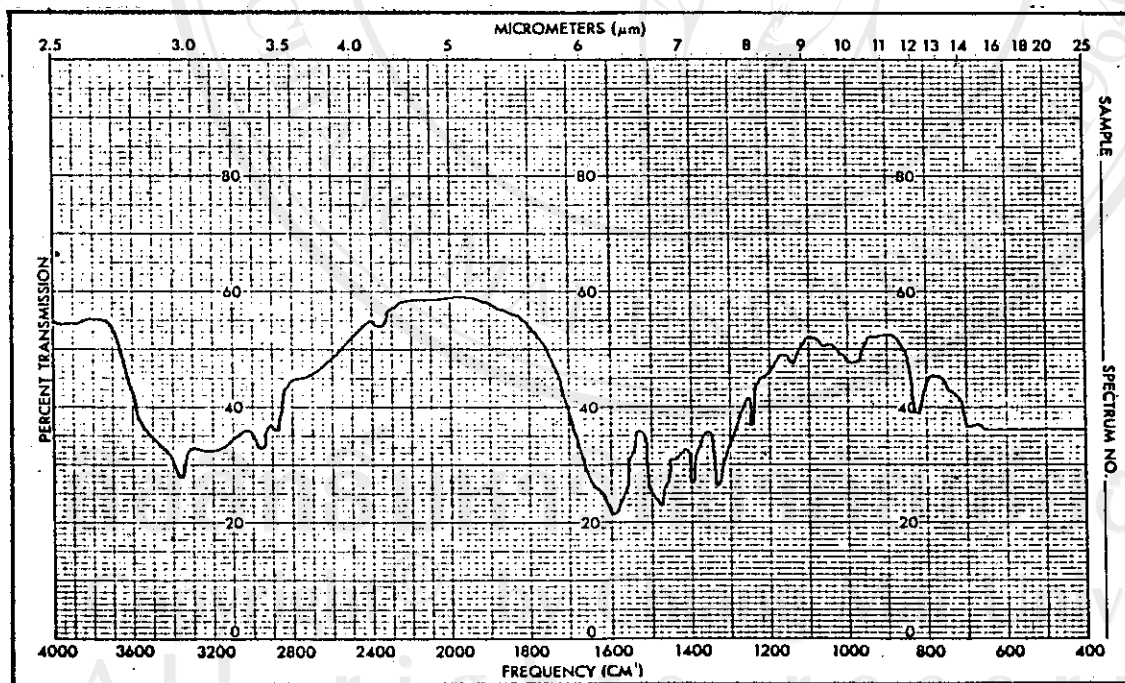
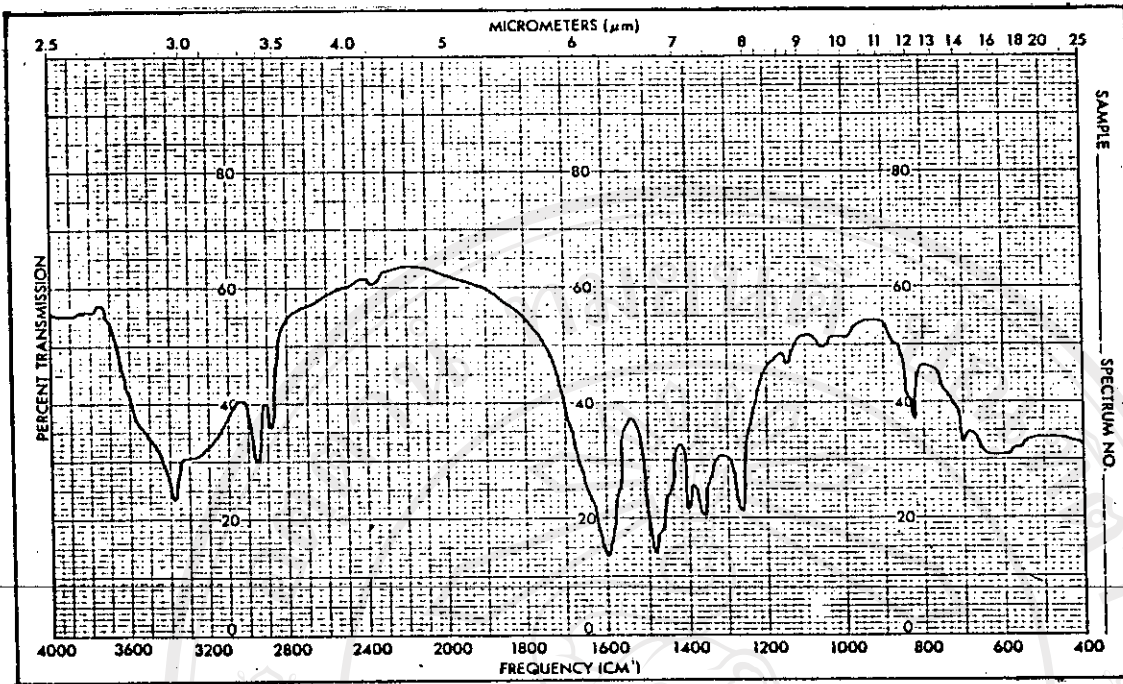


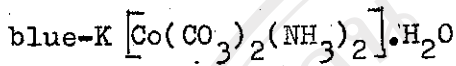
Figure 3.10 IR spectrum of $K[Co(1,4-dia)(CO_3)_2] \cdot H_2O$



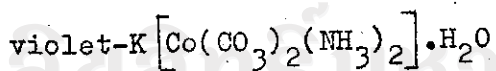
รูป 3.11 IR spectrum ของ $K[Co(1,6-dia)(CO_3)_2] \cdot H_2O$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

จากข้อมูลในตาราง 3.3 สามารถนำมาสรุปการเกิดพันธะเคมีระหว่างคาร์โบเนตกับโลหะโคบอลต์ (III) ได้ดังต่อไปนี้

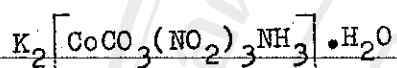


จาก IR spectrum ที่ 3.3 และตาราง 3.3 พบแบนด์ที่ 1625 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} และ 839 cm^{-1} ซึ่งกำหนด (assign) เป็นของ $\nu(\text{C-O}_{\text{II}})$, $\nu(\text{C-O}_{\text{I}})$, Ring def. + $\nu(\text{Co-O}_{\text{I}})$, $\nu(\text{C-O}_{\text{I}})$ + $\delta(\text{O}_{\text{I}}\text{CO}_{\text{II}})$ และ π ตามลำดับ ส่วนแบนด์ที่ประมาณ 1400 cm^{-1} กำหนดเป็นแบนด์ของ $\delta_{\text{S}}(\text{NH}_3)$ จากการศึกษา IR spectra ของ ammine complexes (2) พบว่าแบนด์ที่ 1625 cm^{-1} ของสารประกอบนี้ควรเป็นของ $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ ดังนั้นแบนด์ที่ 1625 cm^{-1} อาจเกิด interference ระหว่าง $\nu(\text{C-O}_{\text{II}})$ กับ $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ จึงทำให้แบนด์นี้ค่อนข้างกว้าง จากข้อมูลดังกล่าวทำให้คาดคะเนได้ว่า Co(III) จะโคออดิเนตกับคาร์โบเนตกรุปโดย Co(III) 1 อะตอม เกิดโคออดิเนตผ่านอะตอมออกซิเจน 2 อะตอมนั้นคือ การโคออดิเนตระหว่าง Co(III) กับคาร์โบเนตกรุปจะเป็นแบบ bidentate ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Nakamoto และคณะ (1, 2) นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า สารประกอบตัวนี้เป็น cis-isomer (10, 16)

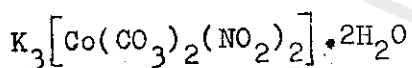


จากข้อมูลในตาราง 3.3 และรูป 3.4 ค่าความถี่ที่ 740 cm^{-1} และ 1265 cm^{-1} กำหนดเป็นของ ν_3 และ ν_5 ตามลำดับ โดยเฉพาะ ν_3 เป็นแบนด์ที่ weak มาก เกือบจะไม่เห็นเป็น peak แต่ลักษณะคล้ายเป็น shoulder แสดงว่า ν_3 น่าจะเป็นแบนด์ผสมระหว่างแบนด์ของ ring def. + $\nu(\text{Co-O}_{\text{I}})$

กับ $\nu(\text{NH}_3)$ สำหรับค่า ν_1 , ν_2 และ ν_8 มีค่าความถี่ใกล้เคียงกัน หรือเท่ากับ ของ blue-K $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ดังนั้นพอสรุปได้ว่าการโคออดิเนตระหว่าง โลหะ Co(III) กับ carbonate group น่าจะเป็นแบบ bidentate และจากการ ศึกษาเกี่ยวกับ isomerism configuration ของสารประกอบนี้พบว่าสารประกอบนี้ เป็น trans-isomer (10, 16)

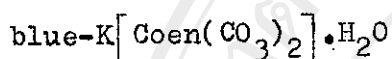


จากข้อมูลในตาราง 3.3 และรูป 3.5 จะพบแถบของ $\nu(\text{C-O}_{\text{II}})$ ที่ 1640 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O}_{\text{I}}) + \nu(\text{O}_{\text{I}}\text{CO}_{\text{II}})$ ที่ 1260 cm^{-1} และ ของ π ที่ 835 cm^{-1} สำหรับแถบที่ 1640 cm^{-1} ค่อนข้าง weak คาดว่าเกิด interference กับ $\nu_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ จึงทำให้แถบที่ค่อนข้าง broad ส่วนแถบที่ 1420 cm^{-1} กำหนดเป็นแถบของ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ และ shoulder ที่ประมาณ 1390 cm^{-1} คาดว่าน่าจะเป็นของ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ ส่วนแถบที่ 1320 cm^{-1} ควรเป็นของ $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ จากผลดังกล่าวอาจทำให้สรุปได้ว่าการโคออดิเนตระหว่างโลหะ Co(III) กับ carbonate group น่าจะเป็นแบบ bidentate

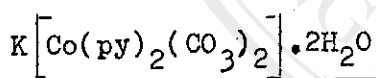


จาก IR spectrum รูป 3.6 และตาราง 3.3 พบว่ามีแถบ ที่ 1620 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} และ 830 cm^{-1} ซึ่งกำหนด เป็นแถบของ ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 และ ν_8 ตามลำดับ ส่วนแถบที่ 1400 cm^{-1} และ 1320 cm^{-1} กำหนดเป็นแถบของ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ และ $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ตามลำดับ จากการศึกษาคis, trans-configuration (12, 18) พบว่าสารประกอบ

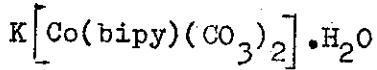
$[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^{3-}$ จะอยู่ในรูป trans-configuration เนื่องจาก trans effect ของ nitro group คอนข้างสูง ดังนั้นจากข้อมูลทั้งหมดที่กล่าวมาพอที่จะทำให้ทราบว่าคาร์โบเนตในสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะโคออดิเนตกับโคบอลต์ (III) เป็นแบบ bidentate



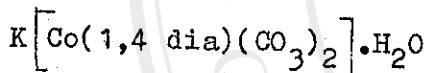
จาก IR spectra รูป 3.7 และตาราง 3.3 พบว่ามีแบนด์ที่ 1580 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} และ 830 cm^{-1} ซึ่งกำหนดแบนด์เป็นของ ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 และ ν_8 ตามลำดับ และจากการศึกษา isomerism (1, 16) พบว่า blue variety ของ $\text{K}[\text{Coen}(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็น cis-form ซึ่งข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้ใกล้เคียงกับงานวิจัยที่มีผู้ทำมาแล้ว (1, 13) จึงพอจะสรุปได้ว่าการโคออดิเนตระหว่างคาร์โบเนตกรุ๊ปในสารประกอบเชิงซ้อนนี้กับโลหะ Co(III) น่าจะเป็นแบบ bidentate



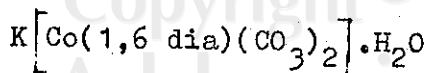
จากค่า IR absorption frequencies ในตาราง 3.3 และรูป 3.8 จะได้อ่า ν_1 ที่ 1620 cm^{-1} , ν_2 ที่ 1070 cm^{-1} , ν_3 ที่ 762 cm^{-1} และ 740 cm^{-1} , ν_5 ที่ 1270 cm^{-1} และ ν_8 ที่ 830 cm^{-1} ส่วนแบนด์ซึ่งปรากฏที่ 1410 cm^{-1} และ 1460 cm^{-1} กับแบนด์ที่ 1210 cm^{-1} คาดว่าเป็นแบนด์ของ pyridine ที่เข้าพอร์มสารประกอบ อย่างไรก็ตามก็เมื่อเปรียบเทียบกับ carbonato-cobalt(III) complexes ตัวอื่น ๆ ทำให้อาจสรุปได้ว่าการโคออดิเนตระหว่างโลหะ Co(III) กับคาร์โบเนตกรุ๊ปน่าจะเป็นแบบ bidentate และจากการศึกษา isomerism (14) ของสาร $\text{K}[\text{Co}(\text{py})_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ได้รายงานว่า เป็น cis-isomer



จากตาราง 3.3 แสดงค่า IR absorption frequencies และรูป 3.9 ปรากฏแถบที่ 1630 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , และ 840 cm^{-1} ซึ่งกำหนดแถบนี้เป็นของ ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 และ ν_8 ตามลำดับ สำหรับ $\nu_2 = 1020 \text{ cm}^{-1}$ แถบที่ปรากฏ weak มาก ส่วนแถบที่ตำแหน่งต่าง ๆ นอกเหนือจากที่กล่าวแล้วคาดว่าจะ เป็นแถบของลิแกนด์ 2,2'-bipyridine จาก ข้อมูลดังกล่าวและจากการเปรียบเทียบกับสารประกอบตัวอื่น ๆ ทำให้อาจสรุปได้ว่าโลหะ Co(III) โคออดิเนตกับคาร์โบเนตกรุปเป็นแบบ bidentate



จากค่า IR spectrum รูป 3.10 และตาราง 3.3 พบว่าแถบที่ 1600 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} และ 830 cm^{-1} กำหนดแถบนี้เป็นของ ν_1 , ν_5 และ ν_8 ตามลำดับ ส่วน ν_2 และ ν_3 แถบที่ปรากฏ weak มากมีลักษณะเป็น shoulder ไม่สามารถกำหนดแถบให้แน่นอนลงไปได้ และจากค่า IR absorption frequencies ทั้ง 3 ค่าดังกล่าวข้างบน จะพบว่ามีค่าใกล้เคียงกับค่า IR absorption frequencies ของ carbonatocobalt(III) complexes ตัวอื่น ๆ ที่ได้อ้างมาแล้วข้างต้น (ตาราง 3.3) จึงอาจกล่าวได้ว่าโลหะ Co(III) น่าจะโคออดิเนตกับคาร์โบเนตกรุปผ่านทางอะตอมออกซิเจน 2 อะตอม เป็นแบบ bidentate



จากตาราง 3.3 และรูป 3.11 จะเห็นได้ว่าค่า $\nu_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5 = 1265 \text{ cm}^{-1}$ และ $\nu_8 = 825 \text{ cm}^{-1}$ ส่วน ν_2 และ ν_3 ไม่สามารถ

กำหนดค่า IR absorption frequencies ได้แน่นอนเนื่องจากแถบที่ทั้ง 2 weak มาก และมีลักษณะเป็น shoulder และจากการเปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนตัวอื่น ๆ ในตาราง 3.3 พอที่จะทำให้ทราบว่าคาร์โบเนตในสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะโคออดิเนตกับ Co(III) เป็นแบบ bidentate

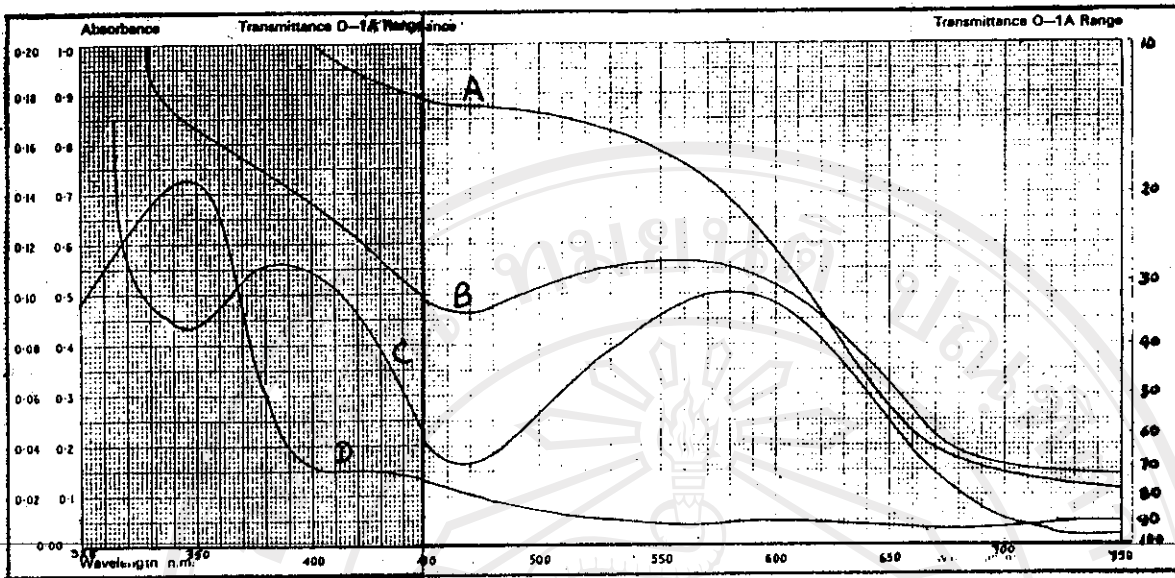
3.2 หลักฐานจาก Electronic spectra

Electronic spectra เป็นข้อมูลที่แสดง d-d transition ของโลหะไอออนซึ่งเป็นการชี้ว่าโลหะไอออนนั้น ๆ จะอยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีรูปทรงเป็นอย่างไร โดยการพิจารณาจาก pattern และตำแหน่งของ λ_{max} ของแถบต่าง ๆ สำหรับ electronic spectra ของสารประกอบเชิงซ้อนที่ศึกษาได้นั้นแสดงไว้ในรูป 3.12 และ 3.13 ส่วนตำแหน่งของแถบครวบรวมไว้ในตาราง 3.4

ตาราง 3.4 Electronic absorption spectra ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้

Complexes	Medium	transition		Ref.
		$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$	
		$\lambda_{max_1} (nm)$ ($\tilde{\nu}_1 \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{max_2} (nm)$ ($\tilde{\nu}_2 \text{ cm}^{-1}$)	
blue-K [Co(NH ₃) ₂ (CO ₃) ₂]·H ₂ O	Dr	579 (17300)	394 (25400)	17
	Dr	578 (17301)	394 (25400)	This work
violet-K [Co(NH ₃) ₂ (CO ₃) ₂]·H ₂ O	Dr	577 (17300)	393 (25400)	17
	Dr	576 (17361)	390 (25641)	This work
K ₂ [CoCO ₃ (NO ₂) ₃ NH ₃]·H ₂ O	Dr	472 (21185)	347 (28820)	17
	Dr	440 (22727)	350 (28571)	This work
K ₃ [Co(CO ₃) ₂ (NO ₂) ₂]·2H ₂ O	Dr	578 (17301)	428 (23364)	This work
blue-K [Coen(CO ₃) ₂]·H ₂ O	Dr	570 (17544)	390 (25641)	1
	Dr	572 (17483)	396 (25253)	This work
K [Co(py) ₂ (CO ₃) ₂]·2H ₂ O	Dr	561 (17823)	388 (25773)	14
	Dr	552 (18116)	390 (25641)	This work
K [Co(bipy)(CO ₃) ₂]·H ₂ O	Dr	504 (19841)	388 (25773)	This work
K [Co(1,4 dia)(CO ₃) ₂]·H ₂ O	Dr	530 (18868)	374 (26738)	This work
K [Co(1,6 dia)(CO ₃) ₂]·H ₂ O	Dr	575 (17391)	408 (24510)	This work

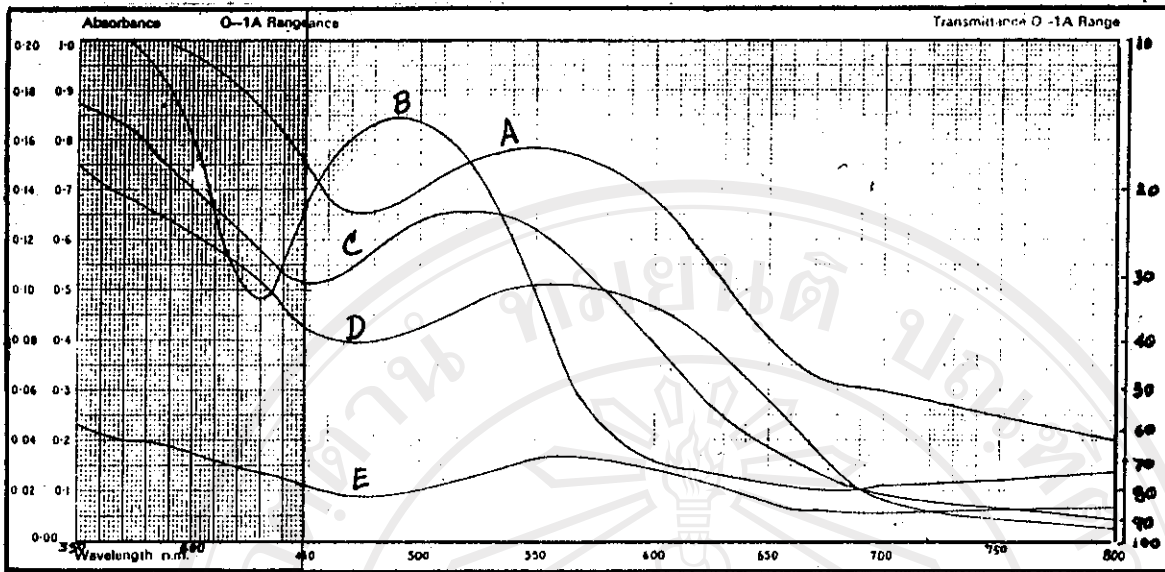
หมายเหตุ.- Dr. = Diffuse Reflectance Spectra



รูป 3.12

Electronic spectra ของสารประกอบเชิงซ้อน โคบอลต์จาก
ปฏิกิริยาระหว่าง potassium tris(carbonate)cobalt(III)
กับ nitrogen donor ligands

- (A) คือ $K_3[Co(CO_3)_2(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$
 (B) คือ violet-K $[Co(NH_3)_2(CO_3)_2] \cdot H_2O$
 (C) คือ blue-K $[Co(NH_3)_2(CO_3)_2] \cdot H_2O$
 (D) คือ $K_2[CoCO_3(NO_2)_3NH_3] \cdot H_2O$



รูป 3.13 Electronic spectra ของสารประกอบเชิงซ้อน ที่
 ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง potassium tris(carbonato)co-
 balt(III) กับ nitrogen donor ligands

- (A) คือ $K[Co(py)_2(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$
 (B) คือ $K[Co(bipy)(CO_3)_2] \cdot H_2O$
 (C) คือ $K[Co(1,4-dia)(CO_3)_2] \cdot H_2O$
 (D) คือ $K[Co(1,6-dia)(CO_3)_2] \cdot H_2O$
 (E) คือ $K[Co(en)(CO_3)_2] \cdot H_2O$

3.3 หลักฐานจากการหาปริมาณโลหะ

เป็นสิ่งที่ช่วยสนับสนุนลักษณะโครงสร้างและสูตรโมเลกุลอย่างหนึ่ง ปริมาณของโลหะที่หาได้ในสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้แสดงไว้ในตาราง 3.5

ตาราง 3.5 ปริมาณโลหะในสารประกอบเชิงซ้อน

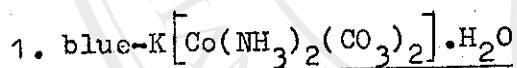
สารประกอบเชิงซ้อน	% โลหะโคบอลต์เฉลี่ย		
	วิเคราะห์		
	คำนวณ	pyridine method	titrate กับ EDTA
blue-K $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	21.8	19.4	20.9
violet-K $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	21.8	19.8	21.6
$\text{K}_2[\text{CoCO}_3(\text{NO}_2)_3\text{NH}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.9	15.5	15.3
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.9	11.8	14.6
blue-K $[\text{Co}(\text{en})(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.9	19.5	19.7
$\text{K}[\text{Co}(\text{py})_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.3	14.4	13.0
$\text{K}[\text{Co}(\text{bipy})(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.0	15.1	13.7
$\text{K}[\text{Co}(1,4 \text{ dia})(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	18.2	15.8	17.9
$\text{K}[\text{Co}(1,6 \text{ dia})(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	16.7	14.6	16.3

3.4 หลักฐานจาก magnetic moment

เนื่องจากค่า magnetic moment มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของโลหะทรานซิชัน ดังนั้นจึงสามารถที่จะนำมาใช้ประยุกต์เพื่อออกรูปทรงของสาร

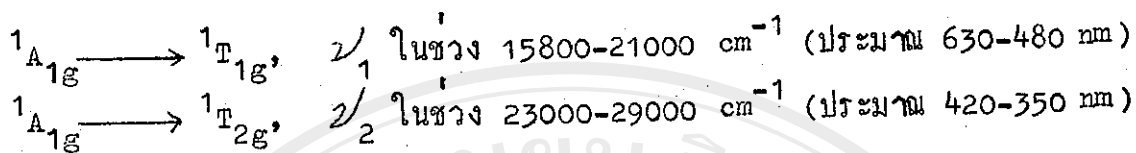
ประกอบเชิงซ้อนได้อย่างดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งของโลหะทรานซิชัน ซึ่งโลหะต่างชนิดกัน จะให้ค่า magnetic moment แตกต่างกันไป และถึงแม้จะเป็นโลหะตัวเดียวกันแต่ถ้า โครงสร้างแตกต่างกัน ค่า magnetic moment ก็ต่างกันไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามค่า magnetic moment นั้นเป็นเพียงแนวทางที่จะบอกโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน ดังนั้นในการจะบอกรูปทรงที่แน่นอนจะต้องใช้ข้อมูลอย่างอื่นประกอบด้วย สำหรับค่า magnetic moment ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้นั้นไม่สามารถจะวัดได้แสดงว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้นั้นจะเป็น diamagnetic

จากข้อมูลในตาราง 3.4 (ค่า UV-visible), 3.5 (% โลหะ) และความเป็น diamagnetic จะได้นำมาอภิปรายเพื่อสรุปโครงสร้างและสูตร โมเลกุลที่คาดว่าจะเป็นไปได้ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้ ประกอบกับ IR absorption frequencies ด้วยดังนี้



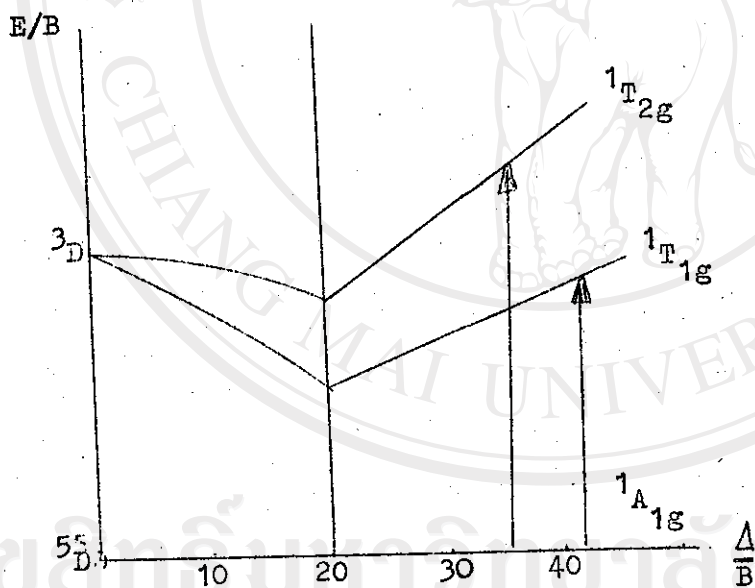
สารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้มีลักษณะเป็นผลึกสีน้ำเงิน เมื่อนำมา ศึกษาค่า magnetic moment พบว่าไม่สามารถวัดได้จึงทำให้ทราบว่าเป็น diamagnetic และสารประกอบนี้ควรเป็น low spin complexes

หลักฐานทาง electronic spectrum พบว่าเกิดการ transition จาก $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{1g}$ และ $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{2g}$ ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วง octahedral โดยถ้าหากสารประกอบเชิงซ้อนของ Co(III) อีออนซึ่งมี configuration เป็น d^6 จะมี Russell Saunder ground state term เป็น 5D มีโครงสร้าง octahedral ซึ่งมี ground state term เป็น $^1A_{1g}$ จะมี d-d spin allowed transition ประกอบด้วย 2 bands (3, 19) คือ



ซึ่งการ transition นี้แสดงได้ดังรูป 3.14

การทรานซิชันที่เกิดขึ้นเป็นของสารประกอบโคบอลต์ (III) โดลบิ (low spin) (19) และตำแหน่งของพลังงานของชาร์จทรานสเฟอร์ (charge transfer) แบนด์จะอยู่ห่างจาก d-d แบนด์พอสมควรจึงไม่มาบดบัง ดังนั้นจึงทำให้เห็น d-d แบนด์ได้ชัด



รูป 3.14 energy diagram ของ Co(III) ใน strong octahedral field

จากการศึกษา electronic spectrum ของสารประกอบตัวนี้ พบว่ามีการ transition ประกอบด้วย 2 bands โดย ν_1 มีค่า 578 nm (17301 cm^{-1}) และ ν_2 มีค่า 394 nm (25400 cm^{-1}) การ transition ที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วงที่น่าจะเป็นไปได้

จากการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Co(III) พบว่ามีค่า 20.9 % ซึ่งคำนวณจากสูตร $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีค่า 21.8 %

ดังนั้นจากข้อมูลที่กล่าวมาทั้งหมด สามารถคาดว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็นแบบ octahedral และจากข้อมูลทาง IR ทำให้ทราบว่าโลหะ Co(III) โคออดิเนตกับคาร์โบเนตกรุปเป็นแบบ bidentate

2. violet-K $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

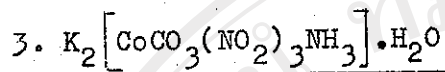
มีลักษณะเป็นผงสีม่วง ตั้งทิ้งไว้ในอากาศจะดูดความชื้น จากค่า magnetic moment พบว่าไม่สามารถวัดได้จึงทำให้ทราบว่า เป็น diamagnetic

หลักฐานทาง electronic spectrum ที่ปรากฏที่ 576 nm (17361 cm^{-1}) และ 390 nm (25641 cm^{-1}) คาดว่าเป็นการ transition จาก $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{1g}$ และ $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{2g}$ ตามลำดับ ซึ่งเป็น การ transition อยู่ในวง strong octahedral field

จากการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Co(III) ได้ 21.6 % ซึ่ง การคำนวณจากสูตร $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ได้ 21.8 %

ดังนั้นจากหลักฐานทั้งหมดที่กล่าวมาจึงคาดว่าโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ของ $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็นแบบ octahedral และจากข้อมูล

ทาง IR พบว่าคาร์โบเนตกรุปโคออดิเนตกับโลหะ Co(III) เป็นแบบ bidentate



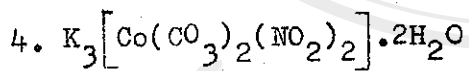
สารประกอบตัวนี้มีลักษณะเป็นผลึกสีน้ำตาลส้ม

จากการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Co(III) ได้ 15.5 %

ซึ่งคำนวณจากสูตรได้ 15.9 % เมื่อนำไปวัด magnetic moment พบว่าเป็น diamagnetic

จากหลักฐานทาง electronic spectrum แบนด์ที่ 440 nm (22727 cm^{-1}) คาดว่าควรเกิดการ transition จาก $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{1g}$ และแบนด์ที่ 350 nm (28571 cm^{-1}) เกิดการ transition จาก $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{2g}$

จากหลักฐานที่กล่าวมานี้จึงพอจะคาดได้ว่าโครงสร้างที่ควรจะเป็นไปได้ของ $K_2[CoCO_3(NO_2)_3NH_3] \cdot H_2O$ เป็นแบบ octahedral และข้อมูลจาก IR spectra พบว่าการโคออดิเนตระหว่างโลหะ Co(III) กับคาร์โบเนตกรุปเป็นแบบ bidentate



สารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้มีสีแดงเข้ม ลักษณะเป็นผลึก เมื่อนำไปวัด magnetic moment พบว่าเป็น diamagnetic

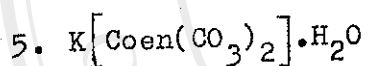
จากการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Co(III) พบว่ามีค่า 14.6 %

ซึ่งคำนวณจากสูตรได้ 13.9 %

จากการศึกษา electronic spectrum พบแบนด์ที่ 578 nm

(17301 cm^{-1}) และ 428 nm (23364 cm^{-1}) ซึ่งคาดว่าเป็นทรานสิชันของ ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ และ ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ ตามลำดับ แบนด์ดังกล่าวนี้เป็นลักษณะการทรานสิชันของโคบอลต์ (III) ที่มีโครงสร้างเป็น octahedral low spin complexes

ดังนั้น จากหลักฐานทั้งหมดที่กล่าวมา จึงอาจคาดได้ว่าโครงสร้างที่ควรจะเป็นไปได้ของ $K_3[Co(CO_3)_2(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$ เป็นแบบ octahedral และข้อมูลทาง IR ที่ได้ศึกษาแล้วพบว่าคาร์โบเนตโคออดิเนตกับโลหะ Co(III) เป็นแบบ bidentate

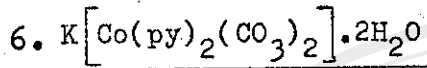


สารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้มีลักษณะเป็นผลึกสีน้ำเงิน เมื่อนำมาศึกษาค่า magnetic moment พบว่าเป็น diamagnetic

จากการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Co(III) พบว่ามีค่า 19.5 % ซึ่งคำนวณจากสูตร $K[Coen(CO_3)_2] \cdot H_2O$ ได้ 19.9 %

หลักฐานจาก electronic spectrum พบแบนด์ที่ 572 nm (17483 cm^{-1}) ซึ่งคาดว่าเป็นทรานสิชันของ ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ และแบนด์ที่ 396 nm (25253 cm^{-1}) คาดว่าเป็นทรานสิชันของ ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ ซึ่งเป็นทรานสิชันของโคบอลต์ (III) low spin complexes

จากข้อมูลทั้งหมดที่กล่าวมา คาดได้ว่าโครงสร้างที่ควรจะเป็นไปได้ของสารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้เป็นแบบ octahedral และจากข้อมูลทาง IR ทำให้ทราบว่าโลหะ Co(III) โคออดิเนตกับคาร์โบเนตกรุปเป็นแบบ bidentate

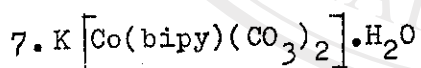


สารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้มีลักษณะเป็นตะกอนสีม่วงน้ำเงิน เมื่อนำไปศึกษา magnetic moment พบว่าเป็น diamagnetic

จากการศึกษา electronic spectrum ปรากฏแถบที่ 552 nm (18116 cm^{-1}) และ 390 nm (25641 cm^{-1}) ซึ่งคาดว่าเป็นการทรานซิชันของ $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{1g}$ และ $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{2g}$ ตามลำดับ จะพบว่า ν_1 และ ν_2 อยู่ในช่วงการทรานซิชันของ Co(III) ที่เป็น low spin

จากการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Co(III) พบว่ามีค่า 14.4 %
คำนวณจากสูตรได้ 14.3 %

ดังนั้นจากหลักฐานที่กล่าวมาจึงทำให้คาดได้ว่าโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ของสารประกอบ $K[Co(py)_2(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$ เป็นแบบ octahedral และจากข้อมูลทาง IR ทรานวาการโคออดิเนตระหว่างโลหะ Co(III) กับคาร์โบเนตที่จับเป็นแบบ bidentate

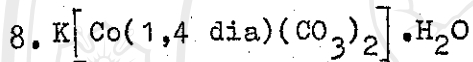


สารประกอบตัวนี้มีลักษณะเป็นผลึกสีส้มแดง เมื่อนำไปศึกษา electronic spectrum ปรากฏแถบที่ 504 nm (19841 cm^{-1}) คาดว่าเป็นการทรานซิชันของ $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{1g}$ และแถบที่ 388 nm (25773 cm^{-1}) ซึ่งคาดว่าเป็นการทรานซิชันจาก $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{2g}$ แถบดังกล่าวนี้ คาดว่าเป็นการทรานซิชันของโลหะ Co(III) ที่มีโครงสร้างเป็น octahedral low spin

จากการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะ Co(III) พบว่ามีค่า

15.1 % คำนวณจากสูตรได้ 15.01 % เมื่อนำไปศึกษา magnetic moment พบว่าเป็น diamagnetic

ดังนั้น จากข้อมูลดังกล่าวมาพอจะทำให้คาดได้ว่าโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ของ $K[Co(bipy)(CO_3)_2] \cdot H_2O$ เป็นแบบ octahedral และจากหลักฐานทาง IR ทราบว่าคาร์โบเนตกับโคบอลต์ โลหะ Co(III) เป็นแบบ bidentate

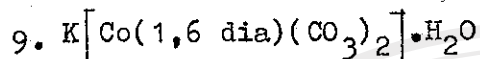


สารประกอบที่เตรียมได้ตัวนี้มีลักษณะเป็นตะกอนสีม่วงแดง เมื่อนำมาศึกษา magnetic moment พบว่าเป็น diamagnetic

จากการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะ Co(III) พบว่ามีค่า 17.9 % คำนวณจากสูตรได้ 18.2 %

เมื่อนำไปศึกษา electronic spectrum แบนด์ที่ 530 nm (18868 cm^{-1}) คาดว่าเป็นการทรานซิชันจาก $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{1g}$ และแบนด์ที่ 374 nm (26738 cm^{-1}) คาดว่าเป็นการทรานซิชันจาก $^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{2g}$ ซึ่งคาดว่าเป็นการทรานซิชันของโคบอลต์ (III) ที่เป็น strong octahedral field

จากหลักฐานดังกล่าวมา จึงทำให้คาดว่าโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ของ $K[Co(1,4 \text{ dia})(CO_3)_2] \cdot H_2O$ เป็นแบบ octahedral และจากข้อมูลทาง IR spectra ทราบว่าโลหะ Co(III) โคบอลต์กับคาร์โบเนตกับคาร์โบเนตเป็นแบบ bidentate



สารประกอบมีลักษณะเป็นตะกอนสีม่วงน้ำเงิน จากการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะ Co(III) มีค่า 16.3 % คำนวณจากสูตรได้ 16.7 %

จากการศึกษา magnetic moment พบว่าเป็น diamagnetic

จากการศึกษา electronic spectrum พบปรากฏแถบที่ 575 nm (17391 cm^{-1}) และ 408 nm (24510 cm^{-1}) ซึ่งคาดว่าเป็นการทรานซิชันจาก

${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ และ ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ ตามลำดับ ลักษณะการทรานซิชันที่เกิดขึ้นควรเป็นของโลหะ Co(III) ที่เป็น low spin และมีโครงสร้างเป็น octahedral

ดังนั้น จากหลักฐานทั้งหมดที่กล่าวมาจึงทำให้คาดว่าโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ของ $K[\text{Co}(1,6 \text{ dia})(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็นแบบ octahedral และจากหลักฐานทาง IR พบว่าการโคออดิเนตระหว่างคาร์โบเนตกับโลหะ Co(III) เป็นแบบ bidentate