



การสังเคราะห์ โครงสร้างผลึก และสมบัติฟลูออเรสเซนซ์
ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) และแคดเมียม(II)
กับลิแกนด์ผสม 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน และซัลฟาไดเอซีน
Synthesis, Crystal Structures, and Fluorescence Properties
of a Mixed-Ligand Copper(II) and Cadmium(II) Complexes
with 1,2-Diaminopropane and Sulfadiazine

อานอบ คันทะชา*

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะศึกษาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยหาดใหญ่ สงขลา 90110

Anob Kantacha*

Program in General Science, Faculty of Education and Liberal Arts, Hatyai University, Songkhla 90110

Received 27 December 2022; Received in revised 22 January 2023; Accepted 30 January 2023

บทคัดย่อ

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) และแคดเมียม(II) ถูกสังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาของเกลือคอปเปอร์(II) และแคดเมียม(II) กับลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน (sdz) และ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน (dap) ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย และศึกษาคุณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ การวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ธาตุ (คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน) พูเรียทรานส์ฟอร์มมอินฟราเรด การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักทางความร้อน และจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ คือ $[Cu(dap)_2(sdz)_2]$ (1) และ $[Cd(dap)_2(sdz)] \cdot H_2O \cdot sdz$ (2) มีโครงสร้างแบบมอนอนิวเคลียร์ และรูปทรงทางเรขาคณิตโดยรอบไอออนคอปเปอร์(II) คือทรงแปดหน้าทรงแปดเหลี่ยม ในขณะที่รูปทรงทางเรขาคณิตโดยรอบไอออนแคดเมียม(II) คือพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม นอกจากนี้สมบัติฟลูออเรสเซนส์ของสารประกอบเชิงซ้อน 1 พบว่า มีค่าความเข้มของกราฟที่ต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน 2 แสดงความเข้มของกราฟที่สูงและมีรูปแบบที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้

คำสำคัญ: ลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน; ลิแกนด์ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน; สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์; สารประกอบเชิงซ้อนแคดเมียม; สมบัติฟลูออเรสเซนส์

Abstract

The Cu(II) and Cd(II) complexes have been synthesized by the reaction of copper(II) and cadmium(II) salts with sulfadiazine (sdz) and 1,2-diaminopropane (dap) as ligands under room temperature conditions using methanol as the solvent. Both complexes were characterized by elemental analysis (CHN), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), and powder X-ray diffraction (PXRD) techniques. Single crystal X-ray analysis reveals that two new complexes, $[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{sdz})_2]$ (**1**) and $[\text{Cd}(\text{dap})_2(\text{sdz})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{sdz}$ (**2**) are a mononuclear structure and the Cu(II) ion exhibits a distorted octahedral coordination geometry. In contrast, the Cd(II) ion shows distorted square pyramid geometry. Moreover, the fluorescence properties of the complex **1**, which was compared with the sdz ligand, indicate that it has lower fluorescence emission at 320 nm. In contrast, complex **2** showed high-intensity emission, which can serve as potential applications.

Keywords: Sulfadiazine ligand; 1,2-Diaminopropane ligand; Copper complex; Cadmium complex; Fluorescence properties

1. บทนำ

การประยุกต์ทางด้าน Organic light-emitting diodes (OLEDs) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากซึ่งเกิดขึ้นมาตั้งแต่ปี ค.ศ.1987 จากการใช้สาร 8-ไฮดรอกซีควิโนลินอะลูมิเนียม (8-hydroxyquinoline aluminium) เป็นชั้นการเปล่งแสง พบว่า มีการเปล่งแสงสีเขียวออกมา นอกจากนี้ยังถูกนำไปประยุกต์ใช้งานด้านจอภาพที่หลากหลายมากขึ้น ข้อดีของ OLEDs คือ ราคาถูก ประสิทธิภาพของการเปล่งแสงสูง และสามารถเลือกแสงที่เปล่งแสงออกมาได้อย่างกว้างขวาง โดยขึ้นอยู่กับการออกแบบชนิดโมเลกุลของลิแกนด์อินทรีย์ [1] จากการรายงานงานวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่า การเกิดแสงลูมิเนสเซนส์ส่วนมากจะเกิดจากสารประกอบอินทรีย์ใน OLEDs ที่ประกอบด้วยโมเลกุลอะโรมาติกหรือพอลิเมอร์อินทรีย์อย่างใดอย่างหนึ่ง [2] วัสดุเปล่งแสงที่ใช้สำหรับ OLEDs จำแนกออกเป็น 3 ประเภท ตามโครงสร้างโมเลกุล คือ 1) สีย้อมอินทรีย์ 2) พอลิเมอร์ และ 3) สารประกอบเชิงซ้อนโลหะคีเลต [3] สำหรับโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจประเภทสารประกอบเชิงซ้อนโลหะคีเลตที่ประกอบด้วย

ลิแกนด์ที่มีอะตอมให้อิเล็กตรอนคู่ มากกว่า 1 ตำแหน่ง คือ วงเฮเทอโรไซคลิก เช่น วงพิริมีดีน หรือลิแกนด์ที่มีโครงสร้างเป็นอะลิฟาติก แต่เมื่อสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมโลหะแทรนซิชัน ประเภท d หรือ f ออร์บิทัล แล้วจะทำให้เกิดเป็นวงขึ้นได้ เช่น เอทิลีนไดเอมีน 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน และไกลซีน เป็นต้น เรียกการเกิดในลักษณะนี้ว่า “คีเลต (Chelate)” นอกจากนี้โลหะแทรนซิชันที่นำมาใช้ในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับลิแกนด์คีเลตก็มีผลต่อสมบัติฟลูออเรสเซนส์เช่นเดียวกัน ไอออนโลหะแทรนซิชันที่นิยมใช้ เช่น สังกะสี(II) [4] และแคดเมียม(II) [5] เป็นโลหะแทรนซิชันที่เป็นสารประกอบ d^{10} มีความสามารถในการเกิดรูปทรงทางเรขาคณิตได้หลากหลาย เช่น ทรงแปดหน้า ในขณะที่ทรงสี่หน้า และพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม หรือ พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม มีข้อจำกัดขึ้นอยู่กับความเกะกะของลิแกนด์และอะตอมให้อิเล็กตรอนคู่ นอกจากนี้สารประกอบ d^{10} เช่น สังกะสี(II) หรือแคดเมียม(II) ยังมีส่วนช่วยให้เกิดการคอนจูเกต (Conjugate) ในระบบไพของวงอะโรมาติก ทำให้เกิดสมบัติฟลูออเรสเซนส์ที่มี

ประสิทธิภาพสูงได้ด้วย [6] สำหรับโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ๆ เช่น คอปเปอร์(II) [7] หรือนิกเกิล(II) [8] จะทำให้สมบัติฟลูออเรสเซนส์ลดลง หรือที่เรียกว่า “Quenching fluorescence” เนื่องจากคอปเปอร์(II) เป็นสารประกอบ d^9 ในการจัดเรียงอิเล็กตรอนจะมีอิเล็กตรอนที่เป็นจำนวนคี่ (Odd electron number) ส่งผลให้เกิดการรบกวนของอิเล็กตรอนเดี่ยว หรือพลังงานที่ใช้ในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน และการให้และรับอิเล็กตรอน เป็นต้น [9] ดังนั้น ผู้วิจัยจึงทำการทดลองเพื่อหาสภาวะในการทดลองที่เหมาะสม สำหรับสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ของคอปเปอร์(II) และแคดเมียม(II) กับซัลฟาไดออกไซด์ และ 1,2-ไดอะมิโนโพเพนเป็นลิแกนด์ จากนั้นนำสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและเคมี รวมทั้งศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 สารเคมีและการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ

สารเคมี โลหะ(II) อะซีเตต ไดไฮเดรต 1,2-ไดอะมิโนโพเพน ซัลฟาไดออกไซด์ ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich และเมทานอล เกรด ACS ผลิตโดยบริษัท Merck เครื่องมือการวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ธาตุ (CHN analyzer) ยี่ห้อ Thermo Quest รุ่น Flash EA 1112 Series เครื่องมือฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR Spectrophotometer) ยี่ห้อ Perkin Elmer เตรียมโดยวิธีอัดสารเป็นแผ่น (Disc) ผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) นำไปวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ เครื่องมือเทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไลเซอร์ (TGA) ยี่ห้อ Perkin Elmer ทดสอบโดยใช้แก๊สไนโตรเจน วิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ $50-1,000$ องศาเซลเซียส เครื่องมือการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผงผลึก (PXRD) ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert MPD ใช้ในการยืนยันความบริสุทธิ์ของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับข้อมูลกราฟจากการคำนวณกับโปรแกรม Mercury 3.8 เครื่องมือการเลี้ยวเบนของรังสี

เอกซ์บนผลึกเดี่ยว (SCXRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น SMART APEX CCD และเครื่องสเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น LS55 ที่อุณหภูมิห้อง

2.2 การสังเคราะห์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{sdz})_2]$ (1)

นำสารซัลฟาไดออกไซด์จำนวน 1 มิลลิโมล (0.025 กรัม) ละลายในเมทานอลร้อน ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และนำสารคอปเปอร์(II) อะซีเตต ไดไฮเดรต จำนวน 0.5 มิลลิโมล (0.085 กรัม) ละลายในตัวทำละลายเมทานอล ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ทั้งสองผสมกันเข้าด้วยกันโดยคนสารละลายผสมอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง จะได้ตะกอนสีเขียวและคนสารละลายผสมต่อเนื่องอีก 3 ชั่วโมง นำตะกอนสีเขียวที่ได้ละลายในสารละลายผสมระหว่าง 1,2-ไดอะมิโนโพเพนกับน้ำ อัตราส่วน 1 ต่อ 10 ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทำการคนสารละลายผสมนี้ต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง กรองสารละลายผสมที่ได้ตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกที่อุณหภูมิห้องผ่านไป 5 วัน จะได้ผลึกสีม่วง

คำนวณหาร้อยละของผลผลิตที่ได้ เท่ากับ 68 เปอร์เซ็นต์ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 245 องศาเซลเซียส จากสูตรโมเลกุล $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{CuN}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ คำนวณหาร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้ดังนี้ ตามทฤษฎี $\text{C} = 42.84$, $\text{H} = 5.20$ และ $\text{N} = 22.82$ ตามที่ได้จริง $\text{C} = 42.84$, $\text{H} = 5.19$ และ $\text{N} = 22.84$ จากการเปรียบเทียบร้อยละของธาตุระหว่างทฤษฎีและที่ได้จากการสังเคราะห์ แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อน 1 ที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถนำไปใช้ประยุกต์ใช้งานได้

2.3 การสังเคราะห์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cd}(\text{dap})_2(\text{sdz})_2 \cdot \text{sdz} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (2)

สารประกอบเชิงซ้อน 2 ขั้นตอนการสังเคราะห์จะคล้ายกัน โดยจะเปลี่ยนจาก คอปเปอร์(II) อะซีเตต ไดไฮเดรต เป็น แคดเมียม(II) อะซีเตต ไดไฮเดรต จำนวน 0.5 มิลลิโมล (0.128 กรัม) เมื่อผ่านไป 5 วัน จะได้ผลึกใสไม่มีสี

คำนวณหาร้อยละของผลผลิตที่ได้ เท่ากับ 75 เปอร์เซ็นต์ จุดหลอมเหลวเท่ากับ 243 องศาเซลเซียส จากสูตรโมเลกุล $C_{13}H_{19}Cd_{0.5}N_6O_{2.5}S$ คำนวณหาร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้ดังนี้ ตามทฤษฎี $C = 40.15$, $H = 4.77$ และ $N = 21.38$ ตามที่ได้จริง $C = 40.16$, $H = 4.77$ และ $N = 21.40$ จากการเปรียบเทียบร้อยละของธาตุระหว่างทฤษฎีและที่ได้จากการสังเคราะห์ แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อน 2 ที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถนำไปใช้ประยุกต์ใช้งานได้

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 สเปกตรัม FT-IR

ข้อมูลสเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบเชิงซ้อน 1 (Figure 1) แสดงให้เห็นว่า บริเวณเลขคลื่น 3308 และ 3226 cm^{-1} ปรากฏแถบการดูดกลืน 2 แถบที่มีลักษณะแหลม (Sharp) สอดคล้องกับการสั่นพันธะ N-H แบบยืด-หดของเอมีนชนิดปฐมภูมิ (NH_2) ในลิแกนด์ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน บริเวณเลขคลื่นช่วงระหว่าง $2930 - 3087\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการสั่นพันธะ sp^3 C-H แบบยืด-หด ทั้งลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน และ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน บริเวณเลขคลื่น 1599 และ 1637 cm^{-1} แสดงแถบการสั่นพันธะ C=N ภายในวงพิริมีดินของลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน การสั่นพันธะของหมู่ซัลโฟน (SO_2) ของลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน จะปรากฏแถบการดูดกลืน 2 บริเวณ คือ แถบการดูดกลืนที่ 1352 และ 1122 cm^{-1} สำหรับแถบการสั่น

ของพันธะ S-N จะเกิดขึ้นที่ 971 cm^{-1} และการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมไนโตรเจนกับอะตอมคอปเปอร์(II) จะเกิดขึ้นบริเวณ 437 cm^{-1} [10] ข้อมูลสเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบเชิงซ้อน 2 (Figure 1) จะปรากฏแถบการดูดกลืนที่มีลักษณะเหมือนกัน เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองจากข้อมูลโครงสร้างผลึกพบว่า มีโครงสร้างที่เหมือนกัน จากข้อมูลสเปกตรัมอินฟราเรด แสดงให้เห็นว่า ในช่วงเลขคลื่น $3315-3320\text{ cm}^{-1}$ และ $3240-3260\text{ cm}^{-1}$ ปรากฏแถบการดูดกลืน 2 แถบที่มีลักษณะอ่อน แสดงการสั่นพันธะ N-H แบบยืด-หดของเอมีนชนิดปฐมภูมิ (NH_2) ของลิแกนด์ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพนที่สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมแคดเมียม(II) บริเวณเลขคลื่นช่วงระหว่าง $2880 - 3155\text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบการสั่นพันธะ sp^3 C-H แบบยืด-หด ทั้งลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน และ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน บริเวณเลขคลื่น $1590-1595\text{ cm}^{-1}$ และ $1630-1640\text{ cm}^{-1}$ แสดงแถบการสั่นพันธะ C=N ภายในวงพิริมีดินของลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน บริเวณแถบการดูดกลืน $1325-1330\text{ cm}^{-1}$ และ $1115-1120\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องการสั่นพันธะของหมู่ซัลโฟนในลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน สำหรับแถบการสั่นของพันธะ S-N จะเกิดขึ้นในช่วงระหว่าง $945-965\text{ cm}^{-1}$ และแถบการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมไนโตรเจนภายในลิแกนด์ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพนกับอะตอมแคดเมียม(II) จะเกิดขึ้นบริเวณ $455-475\text{ cm}^{-1}$ [11,12]

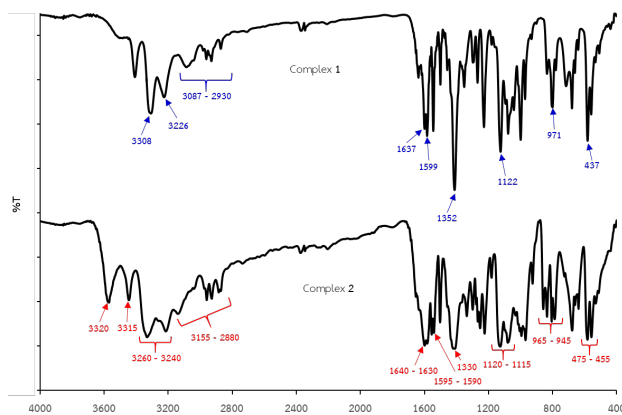


Figure 1 FT-IR spectra of complexes 1 and 2.

3.2 ศึกษาการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อน

สารประกอบเชิงซ้อน 1 มีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนทั้งหมด 3 ขั้นตอน ประกอบด้วย ขั้นตอน ที่ 1 ในช่วงอุณหภูมิ 134 - 291 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อน 17.76% (จากการคำนวณ 18.62 %) สอดคล้องกับการสูญเสียของลิแกนด์ 1,2-ไดอะมิโนไพโรเพน 2 โมเลกุลที่สร้างพันธะโคออร์ดิเนต-โคเวเลนต์กับอะตอมคอปเปอร์(II) ขั้นตอนที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 291 - 587 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อน 52.15 % (จากการคำนวณ 51.93 %) สอดคล้องกับการสูญเสียของลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน 2 โมเลกุลที่สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมคอปเปอร์(II) และสุดท้ายขั้นตอนที่ 3 ตั้งแต่อุณหภูมิ 587 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป มีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อน 10.25 % (จากการคำนวณ 11.19 %) สอดคล้องกับการสูญเสียของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน 2 มีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนทั้งหมด 4 ขั้นตอน ประกอบด้วย ขั้นตอนที่ 1 ในช่วงอุณหภูมิ 100 - 200 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อน 3.07% (จากการคำนวณ 3.10%) สอดคล้องกับการสูญเสียของน้ำ 1 โมเลกุล ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกที่แสดงให้เห็นว่าภายในโครงสร้างประกอบด้วยน้ำ 1 โมเลกุล ขั้นตอนที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 200 - 320 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อน 10.26% (จากการคำนวณ 10.20%) สอดคล้องกับการสูญเสียของลิแกนด์ 1,2-ไดอะมิโนไพโรเพน 1 โมเลกุลที่สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมแคดเมียม(II) ขั้นตอนที่ 3 ในช่วงอุณหภูมิ 320 - 900 องศาเซลเซียส จะมีการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนอย่างรวดเร็ว 67.80% (จากการคำนวณ 67.31%) สอดคล้องกับการสูญเสียของลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน 2 โมเลกุล และลิแกนด์ 1,2-ไดอะมิโนไพโรเพน 1 โมเลกุลที่สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมแคดเมียม(II) และสุดท้าย

ขั้นตอนที่ 4 ตั้งแต่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป ยังคงเหลือแคดเมียมออกไซด์ (CdO) จากการเป็นขี้เถ้าของกากที่เหลือ

3.3 โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dap)₂(sdz)₂] (1)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(dap)₂(sdz)₂] (1) แสดงรายละเอียดของข้อมูลผลึก (Table 1) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน 1 (Figure 2) คอปเปอร์(II) เป็นศูนย์กลางของสมมาตร (Symmetry) และสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมไนโตรเจน (N5) ของลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน ในแนวตั้ง (Axial position) และอะตอมไนโตรเจน (N1 และ N2) ของลิแกนด์ 1,2-ไดอะมิโนไพโรเพน ในแนวระนาบ (Equatorial position) ซึ่งมีความยาวพันธะเฉลี่ยของ Cu-N_{sdz} = 2.750(3) Å และ Cu-N_{1,2-DAP} = 1.999(3) Å แสดงให้เห็นว่าความยาวพันธะในแนวตั้งมีค่ามากกว่าในแนวระนาบ เนื่องจากผลของ Jahn Teller effect รูปทรงทางเรขาคณิตโดยรอบอะตอมคอปเปอร์(II) เป็นแบบทรงแปดหน้าที่ยัดเยียด โดยพิจารณาจากมุมพันธะของ N(5)-Cu(1)-N(5)# = 180°, N(1)-Cu(1)-N(5) = 88.41(10)° และ N(2)-Cu(1)-N(5) = 85.93(9)° นอกจากนี้โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน 1 แสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจนจำนวนมาก โดยอะตอมไฮโดรเจน (H1A, H1B, H2A และ H2B) ของหมู่อะมิโนในลิแกนด์ 1,2-ไดอะมิโนไพโรเพน เกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนภายในโมเลกุลกับอะตอมออกซิเจน (O1) ของหมู่ซัลโฟนิลในลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน และอะตอมไฮโดรเจน (H2A) ของหมู่อะมิโนเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมไนโตรเจน (N3) ของวงพิริดีน (Figure 3) ความยาวพันธะของ N(1)-H(1B)···O(1) = 2.440 Å, N(2)-H(2B)···O(1) = 2.244 Å และ N(2)-H(2A)···N(3) = 2.147 Å

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for complexes 1 and 2.

Crystal data	1	2
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₈ CuN ₁₂ O ₄ S ₂	C ₁₃ H ₁₉ Cd _{0.5} N ₆ O _{2.5} S
Formula weight	710.34	387.60
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	11.2809(8)	11.4085(4)
<i>b</i> (Å)	10.9513(8)	11.2118(4)
<i>c</i> (Å)	12.6175(8)	12.9285(5)
α (°)	90	90
β (°)	93.246(2)	93.842(10)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1556.27(19)	1649.97(10)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> _{cal} (gcm ⁻³)	1.516	1.560
μ (mm ⁻¹)	0.891	0.844
<i>F</i> (000)	742.0	796.0
Crystal size (mm)	0.37 × 0.29 × 0.20	0.27 × 0.24 × 0.22
θ range for data collection	3.002 - 26.407°	2.936 - 26.421°
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13; -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14; -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14; -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	27472	52278
Independent reflections	3180 [<i>R</i> _(int) = 0.0469]	6741 [<i>R</i> _(int) = 0.0327]
Data / restraints / parameters	3180 / 0 / 207	6741 / 1 / 422
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.060	1.058
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0496, <i>wR</i> ₂ = 0.1102	<i>R</i> ₁ = 0.0717, <i>wR</i> ₂ = 0.1977
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0709, <i>wR</i> ₂ = 0.1310	<i>R</i> ₁ = 0.0752, <i>wR</i> ₂ = 0.2027
Largest diff. peak (e.Å ⁻³)	1.003	5.011
Largest diff. hole (e.Å ⁻³)	-0.501	-0.543
Completeness to θ = 26.00 (%)	99.8	99.6

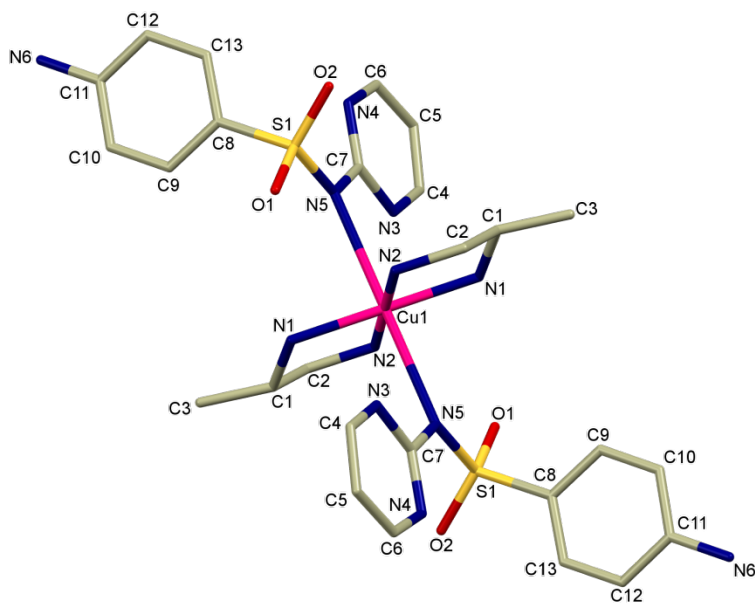


Figure 2 Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{sdz})_2]$ (1). The hydrogen atoms are omitted for clarity.

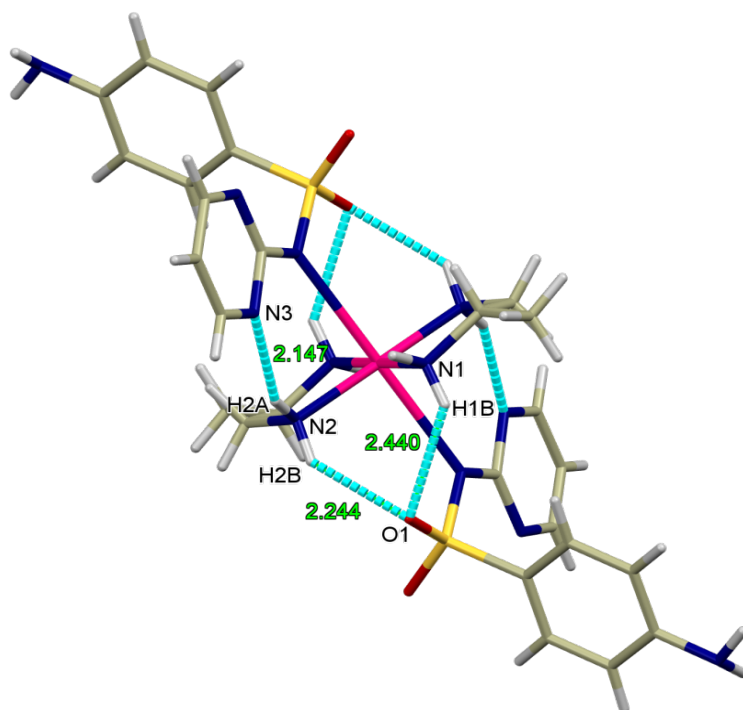


Figure 3 View of the intramolecular interactions in $[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{sdz})_2]$ (1).

3.4 โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cd}(\text{dap})_2(\text{sdz})]\cdot\text{sdz}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cd}(\text{dap})_2(\text{sdz})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{sdz}$ (2) แสดงรายละเอียดของข้อมูลผลึก (Table 1) ตกผลึกอยู่ในระบบมอนอคลินิก และหมู่ปริภูมิ คือ $P2_1$ โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน 2 (Figure 4) ประกอบด้วย ไอออนแคดเมียม(II) สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมไนโตรเจน 1 อะตอมของลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน 1 โมเลกุล และอะตอมไนโตรเจน 2 อะตอมของลิแกนด์ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพน 2 โมเลกุล ในลักษณะเป็นวงซีเลตขนาดวง 5 เหลี่ยม (Five-membered ring) และมีลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน 1 โมเลกุล ทำหน้าที่เป็นแคนเตอร์ไอออน และน้ำในผลึก 1 โมเลกุล ทำให้รูปทรงทางเรขาคณิตโดยรอบอะตอมแคดเมียม(II) เป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (Square pyramid) ซึ่งยืนยันข้อมูลโดย

ค่า $\tau = 0$ แต่หากมีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (Trigonal bipyramid) จะมีค่า $\tau = 1$ [13] การเกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) ของสารประกอบเชิงซ้อน 2 (Figure 5) สามารถเกิดได้เฉพาะระหว่างโมเลกุลเท่านั้น กล่าวคือ อะตอมไฮโดรเจน (H4B) ของหมู่อะมีโนในลิแกนด์ 1,2-ไดอะมีโนโพรเพนกับอะตอมออกซิเจน (O5) ของโมเลกุลน้ำ มีความยาวพันธะ $\text{N}(4)\text{--}\text{H}(4\text{B})\cdots\text{O}(5) = 2.341 \text{ \AA}$ อะตอมไฮโดรเจน (H5A) ของโมเลกุลน้ำเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมออกซิเจน (O1) ของหมู่ซัลโฟนิลในลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีน มีความยาวพันธะ $\text{O}(5)\text{--}\text{H}(5\text{A})\cdots\text{O}(1) = 2.335 \text{ \AA}$ และอะตอมไฮโดรเจน (H12A) ของหมู่อะมีโนในลิแกนด์ซัลฟาไดเอซีนที่อยู่ปลายสุดกับอะตอมออกซิเจน (O5) ของโมเลกุลน้ำ มีความยาวพันธะ $\text{N}(12)\text{--}\text{H}(12\text{A})\cdots\text{O}(5) = 2.158 \text{ \AA}$

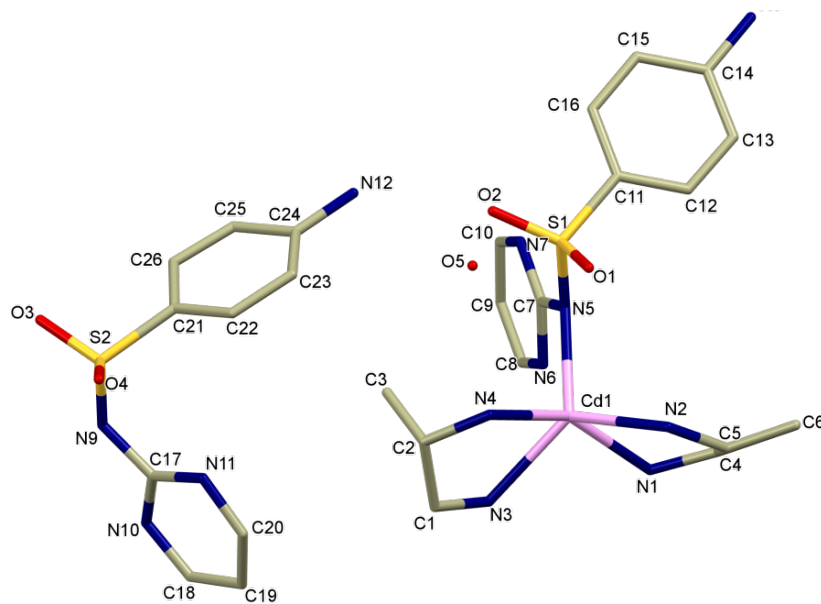


Figure 4 Crystal structure of $[\text{Cd}(\text{dap})_2(\text{sdz})]\cdot\text{sdz}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2). The hydrogen atoms are omitted for clarity.

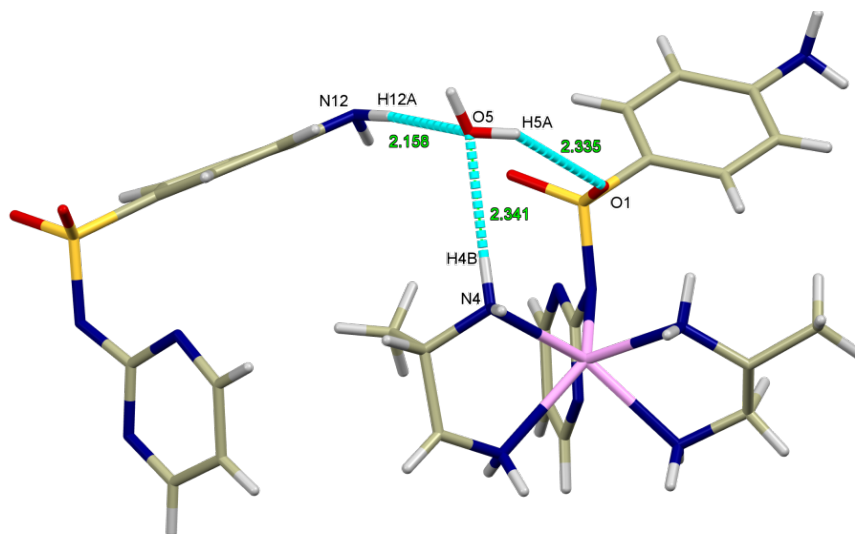


Figure 5 View of the intermolecular interactions in $[\text{Cd}(\text{dap})_2(\text{sdz})]\cdot\text{sdz}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2).

3.5 ศึกษากราฟ PXRD patterns ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผงผลึก

สารประกอบเชิงซ้อน 1 และ 2 ผลจากการเปรียบเทียบกราฟ PXRD patterns (Figure 6 and Figure 7) ระหว่างการคำนวณด้วยโปรแกรม Mercury 3.8 ซึ่งเป็นข้อมูลผลึกที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของ

รังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว และผงผลึกที่ได้จากเครื่อง พบว่าให้ผลที่สอดคล้องเหมือนกัน แสดงให้เห็นว่า สารมีความบริสุทธิ์มาก ไม่มีสารตั้งต้นตกค้างระหว่างการทำปฏิกิริยาดังนั้น หากต้องการสารจำนวนมากๆ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานสามารถทำได้ครั้งละมากๆ

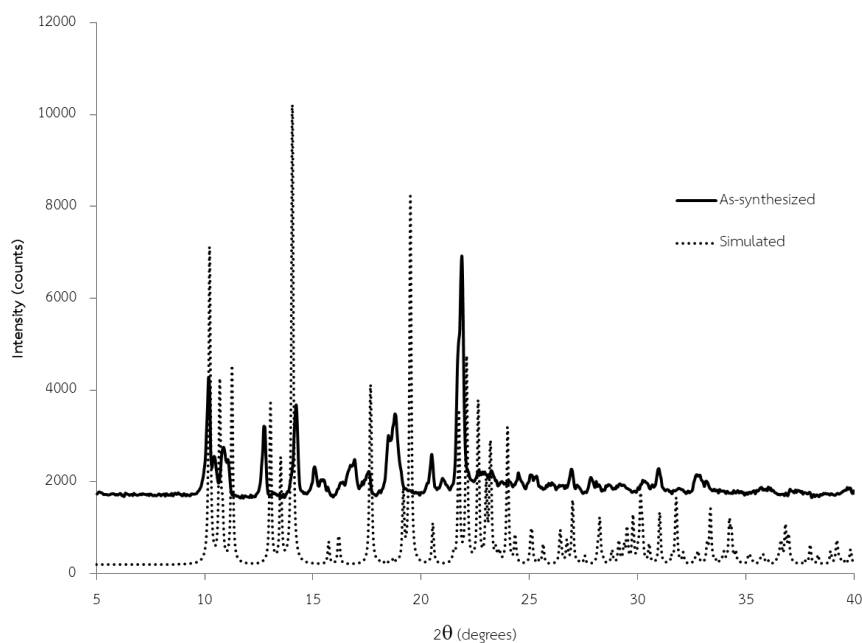


Figure 6 The PXRD pattern of complex 1.

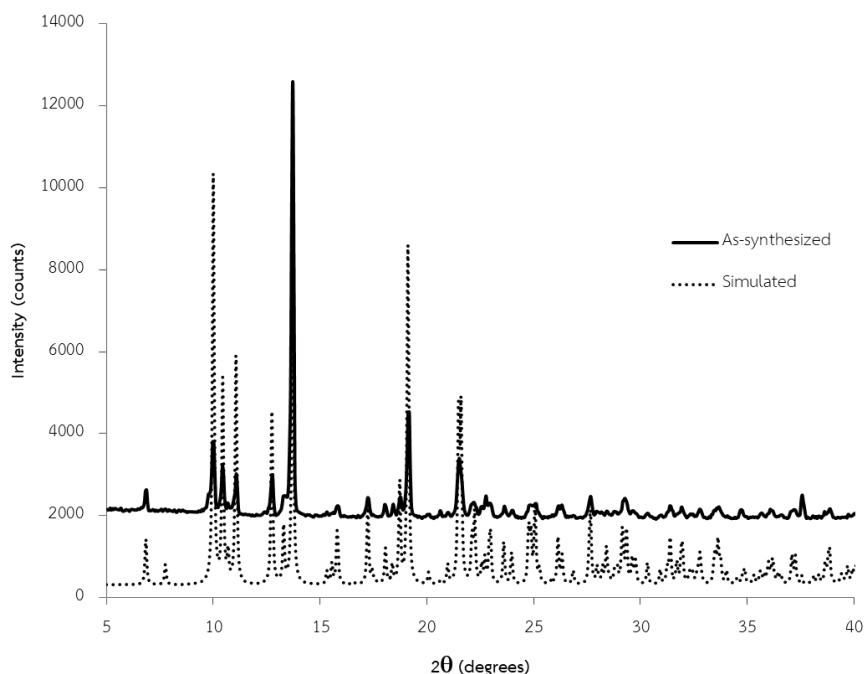


Figure 7 The PXRD pattern of complex 2.

3.6 ศึกษาสมบัติฟลูออเรสเซนส์

สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของสารประกอบเชิงซ้อน 1 (Figure 8) แสดงให้เห็นความเข้มของสเปกตรัมที่ต่ำกว่าสเปกตรัมของลิแกนด์เพียงอย่างเดียวสำหรับลิแกนด์ 1,2-ไดอะมิโนโพรเพน ผู้วิจัยไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบได้ เนื่องจากลิแกนด์สารตั้งต้นนี้มีฤทธิ์ในการกีดกร่อนเซลล์ที่ใช้บรรจุสารตัวอย่างให้ชำรุดได้ อย่างไรก็ตามจากการศึกษาลักษณะโครงสร้างของลิแกนด์นี้ พบว่า โครงสร้างเป็นเพียงพันธะเดี่ยวโดยทั่วไปไม่มีสมบัติในการเกิดแทรนซิชันเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี สารประกอบเชิงซ้อน 1 เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวีไม่มีการเรืองแสง เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อน 1 จะปลดปล่อยฟลูออเรสเซนส์ หรือที่เรียกว่า “quenching fluorescence” ของลิแกนด์ [14] เนื่องจากคอปเปอร์(II) เป็นสารประกอบ d^9 ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ [15] สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน 2 ประกอบด้วย แคลเดียม(II) จากการค้นคว้าของผู้วิจัย พบว่า มีการ

ให้ความสนใจอย่างกว้างขวาง เพราะแคลเดียม(II) เป็นสารประกอบ d^{10} ที่มีประสิทธิภาพสูงของสมบัติฟลูออเรสเซนส์ (Figure 8) จะให้ค่าความเข้มที่สูงมาก คือ 450 a.u. สารประกอบเชิงซ้อน 2 สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ เช่น เคมีเซนเซอร์ และอุปกรณ์เชิงแสง เป็นต้น เหตุผลในการอธิบายสมบัติฟลูออเรสเซนส์ของสารประกอบเชิงซ้อน 2 โดยการกระตุ้นพลังงาน ที่ความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร ทำให้มีการดูดกลืนพลังงาน ที่ความยาวคลื่น 385 นาโนเมตร และปรากฏให้เห็นความเข้มของสเปกตรัมเกิดขึ้น เนื่องจากสารประกอบ d^{10} สามารถเกิดการออกซิไดส์หรือรีดิวซ์ได้ยาก และผลของสเปกตรัมที่เกิดขึ้นมาจากการถ่ายโอนประจุแบบ metal-to-ligand charge transfer (MLCT) และ ligand-to-metal charge transfer (LMCT) ส่วนการแทรนซิชันภายในลิแกนด์จะเกิดขึ้นค่อนข้างน้อย [16,17]

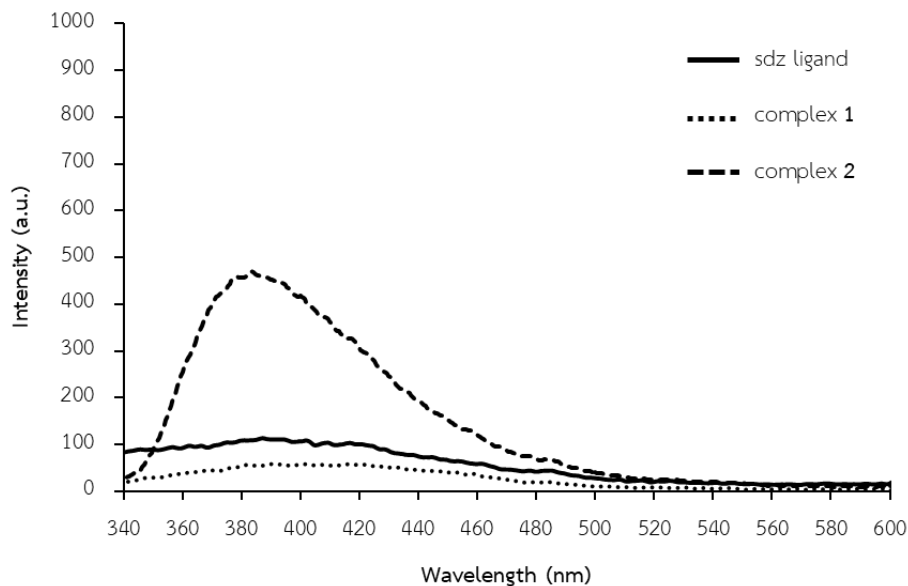


Figure 8 Fluorescence spectra of sdz ligand, complexes 1 and 2.

4. สรุป

ผู้วิจัยได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ 2 ชนิด คือ $[Cu(dap)_2(sdz)_2]$ (1) และ $[Cd(dap)_2(sdz)] \cdot H_2O \cdot sdz$ (2) ด้วยวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย รวดเร็ว และได้ร้อยละผลผลิตที่สูง จากการศึกษาคุณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ทางสเปกโทรสโกปี และข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว พบว่า สารประกอบเชิงซ้อน 1 โดยรอบอะตอมคอปเปอร์(II) มีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบทรงแปดหน้าทีปิดเบี้ยว ระบบผลึกแบบมอนอคลินิก และหมู่ปริภูมิ คือ $P2_1/n$ ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน 2 โดยรอบอะตอมแคดเมียม(II) มีรูปทรงทางเรขาคณิตแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม ระบบผลึกแบบมอนอคลินิก และหมู่ปริภูมิ $P2_1$ สำหรับการศึกษาผลความเข้มฟลูออเรสเซนส์ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 2 ชนิด พบว่า สารประกอบเชิงซ้อน 1 ให้ผลความเข้มฟลูออเรสเซนส์ที่น้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มฟลูออเรสเซนส์ของลิแกนด์เพียงอย่างเดียว ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อน 2 ให้ผลความเข้มฟลูออเรสเซนส์ที่สูงมากเมื่อเทียบกับความเข้มฟลู-

ออเรสเซนส์ของลิแกนด์เพียงอย่างเดียว แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อน 2 มีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเคมีเชิงแสง จอ LED และเคมีเซนเซอร์ เป็นต้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุนสนับสนุนการวิจัย จากสำนักบริหารโครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษาและพัฒนามหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กิตติพงศ์ ไชยนอก อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ที่ให้ความอนุเคราะห์เกี่ยวกับเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ที่ให้ความอนุเคราะห์เกี่ยวกับเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่และอุปกรณ์การทดลองบางชนิด

6. References

- [1] Najafi, E., Amini, M. M., Mohajerani, E., Janghour, M., Razavi, H. and Khavasi, H., 2013, Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer, *Inorg. Chim. Acta.* 399: 119-125.
- [2] Li, W., Wang, Z. and Lu, P., 2004, Blue organic light emitting materials from π -conjugated compounds, *Opt. Mater.* 26(3): 243-246.
- [3] Yu, G., Liu, Y., Song, Y., Wu, X. and Zhu, D., 2001, A new blue light-emitting material, *Synthetic Metals.* 117(1-3): 211-214.
- [4] Qin, J., Sun, Y., Xia, Z. N., Zhang, Y., Zhao, X. L., You, Z. L. and Zhu, H. L., 2016, Syntheses, characterization, crystal structures and fluorescence property of zinc(II) complexes with schiff bases, *Russ. J. Coord. Chem.* 42(5): 330-337.
- [5] Basak, S., Sen, S., Marschner, C., Baumgartner, J., Batten, S. R., Turner, D. R. and Mitra, S., 2008, Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of two new di- and polynuclear Cd(II) complexes with N2O donor set of a tridentate Schiff base ligand, *Polyhedron.* 27(4): 1193-1200.
- [6] Chen, Y., Gao, Q., Liu, Y., Cao, Y., Gao, D., Liu, J., Zhao, J., Li, Y., Liu, W. and Li, W., 2014, Synthesis, crystal structures and luminescent properties of Cd^{II} and Zn^{II} complexes assembled by 4-amino-phenylhydroxamic acid, *RSC Adv.* 4(1): 147-153.
- [7] Lavaee, P., Eshtiagh-Hosseini, H., Housaindokht, M. R., Mague, J. T., Esmaeili, A. A. and Abnous, K., 2016, Synthesis, characterization and fluorescence properties of Zn(II) and Cu(II) complexes: DNA binding study of Zn(II) complex, *J. Fluoresc.* 26(1): 333-344.
- [8] Sun, P. P., Jian, F. F. and Wang, X., 2010, Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of Ni(II) and Cu(II) complexes with 1-(furan-2-ylmethylene)-4-phenylthiosemicarbazone, *J. Chem. Crystallogr.* 40(1): 4-9.
- [9] Badaruddin, E., Aiyub, Z. and Abdullah, Z., 2008, Fluorescence properties of metal complexes of 2-N-anilinopyrimidine, *Malays. J. Anal. Sci.* 12(2): 285-290.
- [10] Golzar, H. G. M., Amoroso, A. J., Banu, A. and Malik, K. M. A., 2007, Syntheses and characterization of mercury complexes of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine, *Polyhedron.* 26(5): 967-974.
- [11] Blasco, F., Perelló, L., Latorre, J., Bomás, J. and García-Granda, S., 1996, Cobalt(II), nickel(II), and copper(II) complexes of sulfanilamide derivatives: Synthesis, spectroscopic studies, and antibacterial activity. Crystal structure of [Co(sulfacetamide)₂(NCS)₂], *J. Inorg. Biochem.* 61(2): 143-154.
- [12] Mondelli, M., Bruné, V., Borthagaray, G., Ellena, J., Nascimento, O. R., Leite, C. Q., Batista, A. A. and Torre, M. H., 2008, New Ni(II)-sulfonamide complexes: Synthesis, structural characterization and antibacterial properties. X-ray diffraction of

- [Ni(sulfisoxazole)₂(H₂O)₄]•₂H₂O and [Ni(sulfapyridine)₂], J. Inorg. Biochem. 102(2): 285-292.
- [13] Addison, A. W. and Rao, T. N., 1984, Synthesis, structure, and spectroscopic properties of Copper(II) compounds containing Nitrogen-Sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure and aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 7: 1349-1984.
- [14] Wei-Wei, F., Shi-Qi, Y., Yang, L., Man-Sheng, C. and Dai-Zhi, K., 2015, Syntheses, crystal structures and luminescence properties of two copper(II) complexes with terpyridine and dicarboxylate ligands, Transit. Met. Chem. 40(2): 227-233.
- [15] Lavaee, P., Eshtiagh-Hosseini, H., Housaindokht, M. R., Mague, J. T., Esmaeili, A. A. and Abnous, K., 2016, Synthesis, characterization and fluorescence properties of Zn(II) and Cu(II) complexes: DNA binding study of Zn(II) complex, J. Fluoresc.. 26(1): 333-344.
- [16] Fei-Long, H. and Xian-Hong, Y., 2012, Synthesis, crystal structures and properties of Cu(II) and Cd(II) complexes with 4,4'-oxybis(benzoic acid), Inorg. Chem. Commun. 15: 256-260.
- [17] Shyamapada, S., Ravish, S. and Tayur, N. G. R., 2014, A dinuclear cadmium(II) schiff base thiocyanato complex: crystal structure and fluorescence, Acta Chim. Slov. 61(1): 59-66.